

Анодные пленки Ga₂O₃

© В.М. Калыгина[¶], А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова,
О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия

(Получена 20 января 2011 г. Принята к печати 26 января 2011 г.)

Представлены результаты исследования воздействия кислородной плазмы на пленки оксида галлия, полученные электрохимическим окислением пластин *n*-GaAs с концентрацией донорной примеси $N_d = (1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Показано, что обработка пленок в кислородной плазме при температуре 50–90°C приводит к увеличению концентрации кристаллитов β -фазы, что вызывает повышение относительной диэлектрической проницаемости, снижение тангенса угла диэлектрических потерь и изменение электропроводности структур GaAs-(оксид галлия)-металл.

1. Введение

Исследования последних десяти лет обнаружили ряд интересных свойств α - и β -фаз пленок Ga₂O₃, полученных различными способами [1–8]. Пленки α -фазы Ga₂O₃ не растворяются в воде, взаимодействуют с кислотами и щелочами, их плотность равна 6,48 г/см³, температура плавления выше 660°C, удельное сопротивление $\rho \approx 6 \cdot 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [9].

В зависимости от условий получения пленки Ga₂O₃ могут быть изоляторами или полупроводниками. Пленки, выращенные в окислительной атмосфере, обнаруживают диэлектрические свойства. Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре $E_g = 4,8 \text{ эВ}$, относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 10,2-14,2$ [10]. Если пленки выращивали в восстановительной среде, то они обладали полупроводниковыми свойствами (*n*-тип проводимости) [11].

Чистые или легированные пленки β -Ga₂O₃ используются в качестве прозрачных проводящих электродов, для разработки газовых сенсоров [12,13], люминофоров, в которых обнаруживается фотолюминесценция [14,15], катодолуминесценция или электролюминесценция [3,4–6] в зависимости от способа получения и легирующей примеси.

В ряде работ описаны свойства газовых сенсоров на основе пленок β -Ga₂O₃ [11,16–18], предназначенных для обнаружения в атмосфере восстановительных и окислительных газов, включая низкие концентрации кислорода [18]. Поверхность пленок Ga₂O₃, модифицированная Au-кластерами, обнаруживает высокую чувствительность к СО и низкую чувствительность к органическим соединениям [17]. Сопротивление образцов изменяется в 4 раза в присутствии 100 ppm СО во влажном воздухе. Одним из перспективных направлений развития газовых сенсоров на основе Ga₂O₃ является использование низкоразмерных структур в виде нанотрубок, нанопроволок, нанолент и т.д. Газовые сенсоры на основе оксида галлия, способные работать при высоких

температурах, обладают долговременной стабильностью и низкой чувствительностью к влажности.

Известно, что электропроводность различных оксидов, включая Ga₂O₃, определяется соотношением кислород/металл [10]. Пленки, нанесенные различными способами, имеют отклонение от стехиометрического состава в сторону недостатка кислорода. Поэтому обработка полученных пленок в различных атмосферах, их термический отжиг являются одними из способов управления электрофизическими характеристиками тонкопленочных структур на основе различных оксидов.

В данном сообщении приведены результаты исследований пленок Ga₂O₃, полученных анодированием пластин арсенида галлия *n*-типа проводимости.

2. Методика изготовления образцов

Пленки Ga₂O₃ выращивали методом анодирования пластин арсенида галлия *n*-типа проводимости с концентрацией доноров $N_d = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Часть пленок получена на эпитаксиальных слоях GaAs с аналогичной концентрацией донорной примеси, выращенных на n^{++} -подложках. В качестве электролита использовали водный раствор аммония лимонно-кислого двузамещенного (0,5%). Пленки толщиной 200–400 нм получали при напряжении 150–162 В без использования подсветки во время анодирования. Подложка GaAs с нанесенной пленкой делилась на несколько частей. Одна часть не подвергалась воздействию кислородной плазмы, а остальные части пластин проходили обработку в кислородной плазме на установке Plasmalab 80 Plus Oxford Instruments при температуре 50°C в течение 10, 20, 30 и 50 мин.

Методом рентгенодифракционного анализа (Shimadzu XRD-600) определены структура и фазовый состав анодных пленок оксида галлия до и после воздействия кислородной плазмы. Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) ASM „Solver HV“.

Для измерения электрических характеристик на поверхность пленки и на тыльную сторону GaAs-пластины

[¶] E-mail: kalygina@ngs.ru

электролучевым испарением в вакууме наносили никелевые электроды с подслоем ванадия. Площадь верхнего металлического электрода к пленке оксида галлия составляла 1.05 мм². Вольт-амперные характеристики (ВАХ) регистрировали на автоматизированном комплексе, управляемом РС, а также используя измеритель Keithley 2410. Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) и временной зависимости емкости структур GaAs–(оксид галлия)–металл проводили с помощью автоматизированного комплекса на основе измерителя E7-12.

Пленки оксида галлия, полученные анодированием, содержат примеси в виде гидридов и оксидов мышьяка, а также другие примесные атомы и молекулы, которые образуются в процессе анодирования. Для удаления побочных примесей проводили отжиг полученных пленок в водороде в течение 10 мин при температуре $T_a = 300^\circ\text{C}$. Исследования поверхности анодных пленок с помощью АСМ показали, что отжиг в водороде практически не влияет на морфологию поверхности пленки.

3. Влияние кислородной плазмы на структуру и морфологию поверхности пленок оксида галлия

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, в спектрах анодных пленок после отжига в водороде, но не подвергнутых высокотемпературному отжигу при $T_a \geq 900^\circ\text{C}$, имеется практически один пик при $2\theta = 31.8^\circ$. Это свидетельствует о том, что в сформированной анодной пленке имеются кристаллиты с ориентацией (002) β -фазы Ga₂O₃; α -фаза составляет ~25% от объема пленки (рис. 1). Однако пленки оксида галлия без термической обработки при 800–900°C достаточно легко вступают во взаимодействие с кислотами, что подтверждает присутствие в них α -фазы.

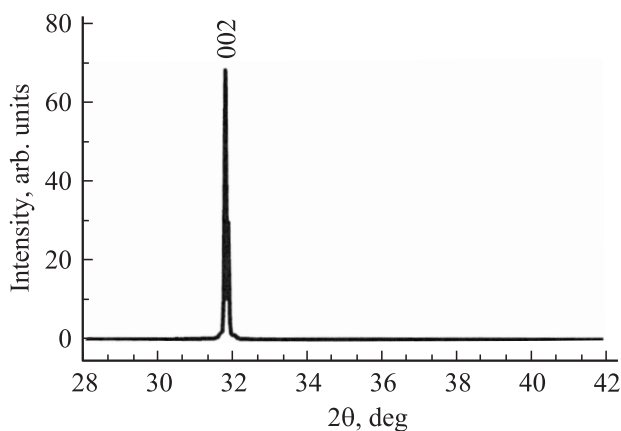


Рис. 1. Спектр рентгеновской дифракции пленки оксида галлия после обработки в водороде (300°C, 10 мин) и в кислородной плазме (50°C, 20 мин).

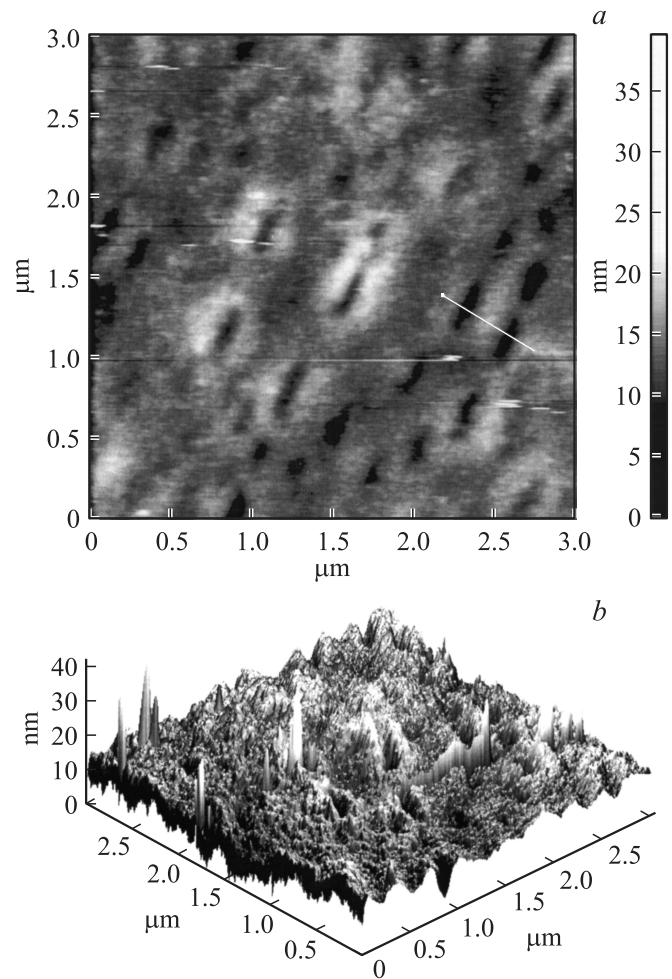


Рис. 2. Двумерное (а) и трехмерное (б) изображения поверхности анодной пленки оксида галлия без обработки в кислороде.

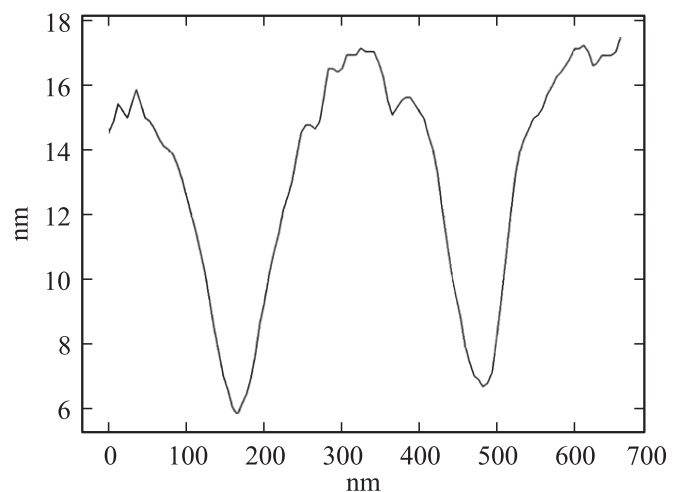


Рис. 3. Изображение профиля для двух эллипсообразных углублений на поверхности пленки оксида галлия, не обработанной в кислородной плазме.

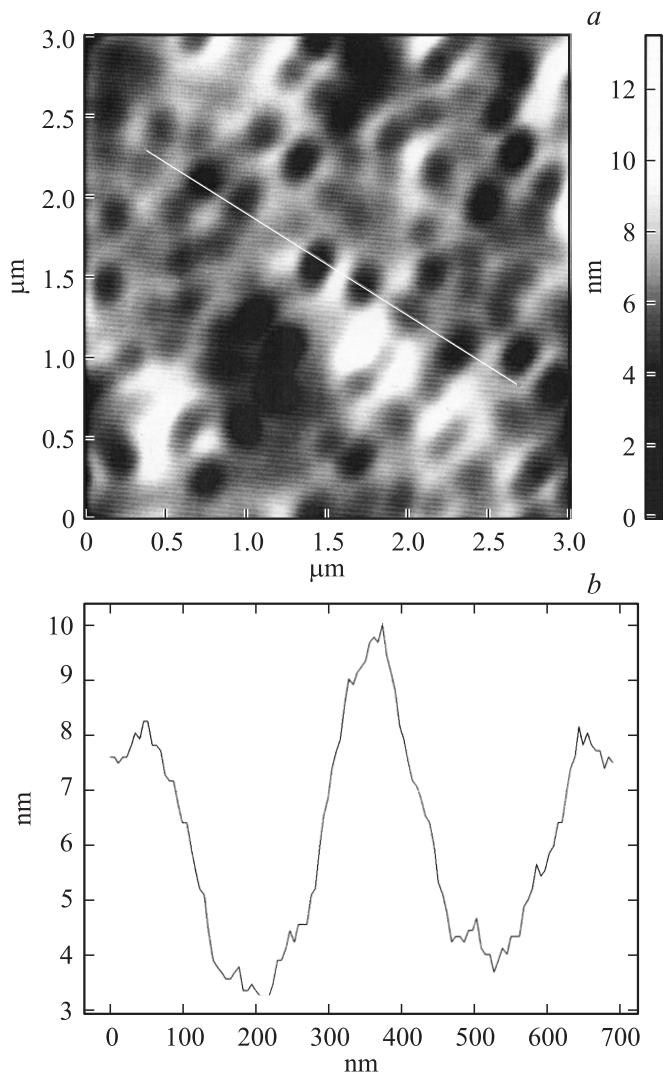


Рис. 4. Двумерное изображение поверхности анодной пленки оксида галлия после обработки в кислородной плазме (50°C , 20 мин) (a) и профиль поверхности для двух углублений (b).

На рис. 2 приведено изображение поверхности пленки после отжига в водороде при $T_a = 300^{\circ}\text{C}$ (10 мин), не подвергнутой воздействию кислородной плазмы. На поверхности пленки имеются эллипсообразные углубления, ориентированные в одном направлении (рис. 2, a). Поперечный профиль для двух эллипсообразных углублений показан на рис. 3. Их глубина не превышает 10 нм, ширина 200 нм, длина 400–500 нм. На поверхности пленки встречаются отдельные микровыступы высотой 30–40 нм (рис. 2, b), плотность которых снижается после обработки пленки в кислородной плазме.

С повышением времени воздействия кислородной плазмы шероховатость пленки снижается с 35 до 10–12 нм, а эллипсообразные углубления становятся почти круглыми, наблюдается слияние отдельных углублений (рис. 4, a). Их ширина увеличивается до 250 нм (рис. 4, b), глубина уменьшается до 5–6 нм.

4. Электрические характеристики пленок оксида галлия

Вольт-амперные характеристики структур Ni/V–GaAs–Ga₂O₃–V/Ni, измеренные на постоянном сигнале, не зависели от полярности приложенного напряжения. В отличие от других оксидных пленок, для которых наблюдалось снижение токов во всем интервале напряжений после воздействия на них кислородной плазмы [19,20], в структурах Ni/V–GaAs–Ga₂O₃–V/Ni токи возрастали и эффект увеличивался с повышением времени обработки (рис. 5). Для образцов без обработки в кислородной плазме напряжения пробоя равнялись 80–90 В (рис. 5, кривая 1), что соответствует электрическим полям $(2-3) \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

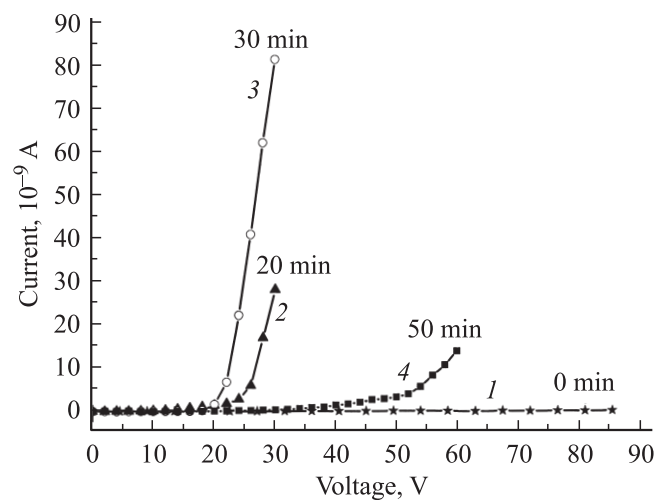


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики структур Ni/V–GaAs–Ga₂O₃–V/Ni без обработки в кислородной плазме (1) и после обработки при 50°C в течение 20 (2), 30 (3), 50 мин (4).

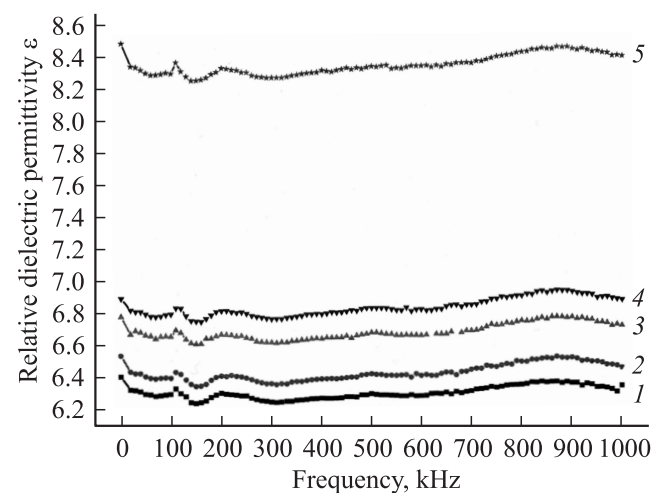


Рис. 6. Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ пленки оксида галлия без обработки в кислородной плазме (1) и после воздействия плазмы при 50°C в течение 10 (2), 20 (3), 50 (4) и 110 мин (5).

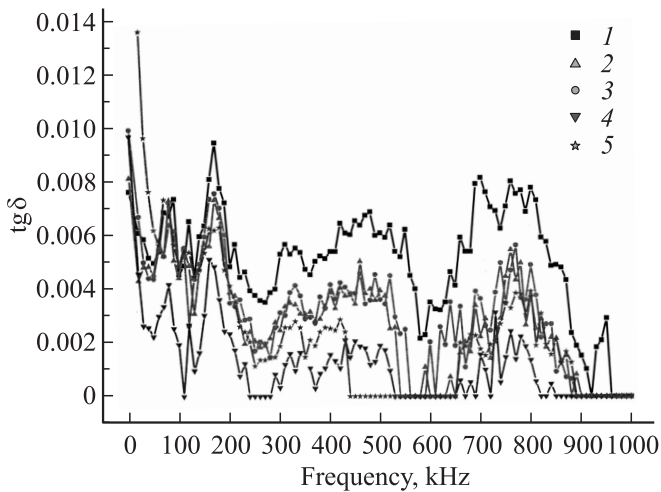


Рис. 7. Частотная зависимость $\text{tg } \delta$ пленки оксида галлия, не обработанной в кислородной плазме (1) и после воздействия плазмы при 50°С в течение 10 (2), 20 (3), 50 (4) и 110 мин (5).

После воздействия кислородной плазмой пробойные напряжения снижались в 1.5–4 раза в зависимости от длительности обработки пленок (рис. 5, кривые 2–4), токи через пленку оксида галлия возрастали. Эти результаты противоположны данным для других оксидных пленок, таких как SiO₂ [19], Ta₂O₅ [20], SnO₂ [21] и др.

Относительная диэлектрическая проницаемость пленок, обработанных в водороде без воздействия кислородной плазмы, равная 6.1, примерно соответствует значениям $\epsilon = 5.0$ –5.5 для пленок Ga₂O₃, полученных высокочастотным магнетронным напылением без термической обработки [18].

В интервале 1–1000 кГц пленки оксида галлия обладают слабой частотной зависимостью относительной диэлектрической проницаемости ϵ . С повышением времени воздействия кислородной плазмы при 50°С ϵ возрастает с 6.1 до 8.4 (рис. 6). Максимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) наблюдаются для пленок, не подвергнутых обработке в кислородной плазме. После воздействия плазмы $\text{tg } \delta$ снижается с увеличением времени обработки (рис. 7, кривые 1–4). Максимальное снижение $\text{tg } \delta$ (в 3–4 раза) достигается после обработки пленки в течение 50 мин. Однако дальнейшее увеличение времени воздействия плазмы до 110 мин вызывает повышение диэлектрических потерь (рис. 7, кривая 5).

На рис. 8 показано влияние обработки в кислородной плазме на вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структур Ni/V–GaAs–Ga₂O₃–V/Ni, измеренные на частоте 10⁶ Гц в прямом (плюс на верхнем электроде к Ga₂O₃, рис. 8, а) и обратном (минус на верхнем электроде к Ga₂O₃, рис. 8, б) направлениях. С повышением длительности воздействия кислородной плазмы емкость структур увеличивалась при прямых и обратных смещениях; начало участка насыщения на прямых ВФХ сдвигалось в область меньших напряжений (рис. 8, а).

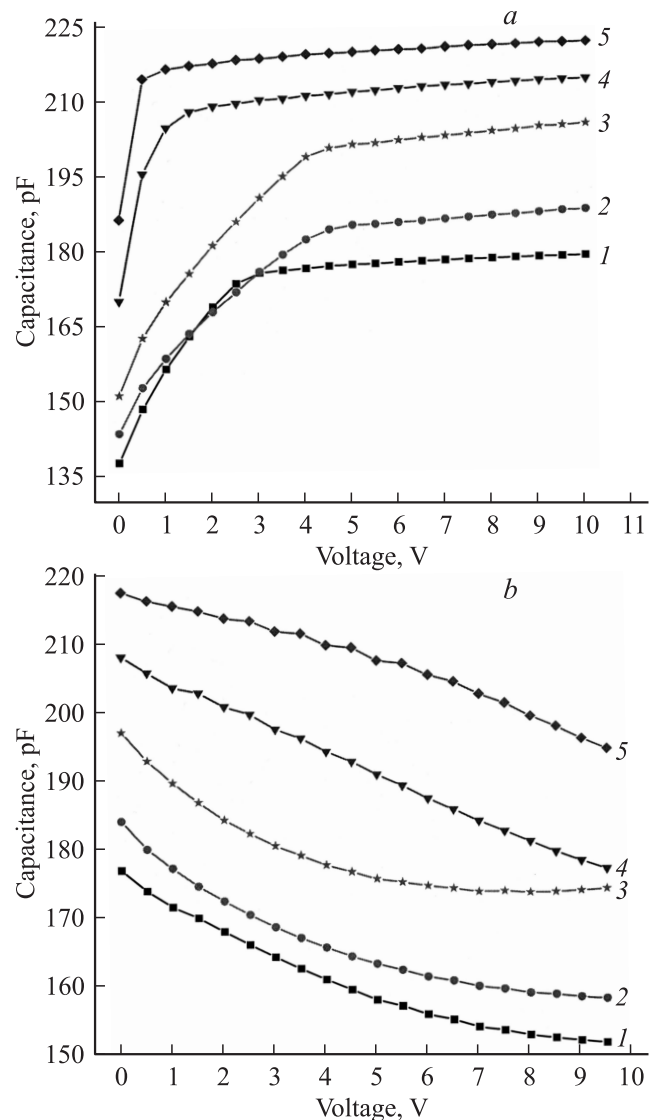


Рис. 8. Влияние времени воздействия кислородной плазмы на прямые (а) и обратные (б) ВФХ структур без обработки (1) и после обработки в кислородной плазме при 50°С в течение 20 (2), 30 (3), 50 (4) и 110 мин (5).

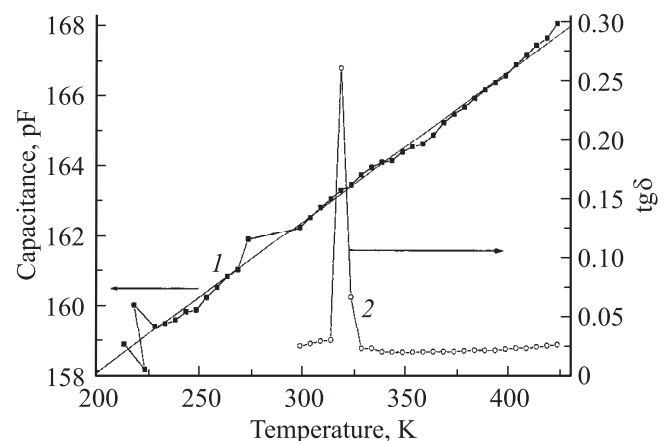


Рис. 9. Температурная зависимость емкости (1) и $\text{tg } \delta$ (2) структуры Ni/V–GaAs–Ga₂O₃–V/Ni без обработки в кислородной плазме.

Температурная зависимость емкости в интервале $220 \leq T \leq 430$ К может быть представлена линейным законом (рис. 9, кривая 1):

$$C = C_0(1 + 0.044T).$$

На кривой зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ от температуры имеется максимум при 320 К (рис. 9, кривая 2, частота 10^6 Гц).

5. Обсуждение результатов эксперимента

Полученные анодные пленки оксида галлия помимо β -фазы содержат определенную долю α -фазы, обладающей низкой удельной проводимостью. Этот факт объясняет низкие прямые и обратные токи конденсаторных структур Ni/V–GaAs–Ga₂O₃–V/Ni и симметричность ВАХ относительно полярности напряжения. В этом случае подложка *n*-GaAs с концентрацией доноров $N_d = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ играет роль проводящего электрода к диэлектрической пленке.

Предполагается, что воздействие кислородной плазмой на полученную пленку способствует увеличению в ней доли β -фазы, которая по сравнению с аморфной α -фазой обладает более высокой электропроводностью [10,11].

Рост токов в таких структурах после воздействия кислородной плазмы обусловлен появлением кристаллитов β -фазы. Это предположение подтверждается данными рис. 1, а, которые получены для анодной пленки после ее отжига в водороде при 300°C (10 мин) и последующей обработки в кислородной плазме. В результате воздействия кислородной плазмы в аморфной пленке оксида галлия появляются кристаллиты β -фазы оксида галлия с преимущественной ориентацией в направлении [002] (рис. 1). Повышение времени воздействия кислородной плазмы с 10 до 30 мин приводит к увеличению доли кристаллической фазы и, как следствие, к росту проводимости пленок (рис. 5). Одновременно за счет диффузии кислорода происходит снижение концентрации кислородных вакансий, играющих роль донорной примеси. Вероятно, этот эффект объясняет снижение токов в пленках оксида галлия, подвергнутых воздействию кислородной плазмы в течение 50 мин.

Изменения ВФХ и рост емкости конденсаторных структур после обработки в кислородной плазме без высокотемпературного отжига также связаны с увеличением доли β -фазы в пленках Ga₂O₃, обладающей более высокими значениями диэлектрической проницаемости (10–14) по сравнению с α -фазой (5.0–5.5).

6. Заключение

Исследовано влияние воздействия кислородной плазмы на пленки оксида галлия, полученные электрохими-

ческим окислением пластин *n*-GaAs с концентрацией донорной примеси $N_d = (1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. По результатам эксперимента можно сделать следующие выводы.

— Согласно данным рентгеноструктурного анализа выращенная анодная пленка содержит кристаллиты β -фазы Ga₂O₃. При постоянной температуре обработки содержание β -фазы повышается с увеличением времени воздействия кислородной плазмы.

— После обработки в кислородной плазме относительная диэлектрическая проницаемость возрастает с 6.1 до 8.4; тангенс угла диэлектрических потерь снижается с повышением времени обработки, максимальное снижение $\operatorname{tg} \delta$ (в 3–4 раза) получено после воздействия плазмой в течение 50 мин. Увеличение электропроводности пленок оксида галлия в результате обработки в кислородной плазме при сравнительно малых временах воздействия объясняется ростом доли β -фазы Ga₂O₃, обладающей более высокой проводимостью по сравнению с α -фазой. Снижение токов в структурах GaAs–(оксид галлия)–металл при длительном воздействии кислородной плазмы связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий, играющих роль донорных центров в металлооксидных соединениях.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (ГК № 14.740.11.0499)“ и АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ (ГК № 2.1.2/12752).

Список литературы

- [1] X. Li, C. Xia, X. He, G. Pei, J. Zhang, J. Xu. Chinese Optics Lett., **6** (4), 282 (2008).
- [2] J. Hao, Z. Lou, I. Renaud, M. Cocivera. Thin Sol. Films, **467**, 182 (2004).
- [3] P. Wellenius, A. Suresh, J.F. Foreman, H.O. Everitt, J.F. Muth. Mater. Sci. Engin. B, **146**, 252 (2008).
- [4] T. Minami, T. Shirai, T. Nakatani, T. Miyata. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L524 (2000).
- [5] T. Miyata, N. Toshikuni, T. Minami. Thin Sol. Films, **373**, 145 (2000).
- [6] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami. Superficies y Vacio, **9**, 70 (1999).
- [7] M. Passlack, E.F. Shubert, W.S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S.N.G. Chu, K. Konstadinidis, J.P. Mannaerts, M.L. Schnoes, G.J. Zydzik. J. Appl. Phys., **7**, 688 (1995).
- [8] M. Ogita, K. Kobayashi, Y. Yamada, Y. Nakanashi, Y. Hatana-ka. Indust. J. Appl. Phys., **1**, 137 (2001).
- [9] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Изд. „Химия“, Л., 1978).
- [10] D.J. Fu, Y.H. Kwon, T.W. Kang, C.J. Park, K.H. Baek, H.Y. Cho, D.H. Shin. Appl. Phys. Lett., **80**, 446 (2002).
- [11] Y. Nakano, T. Jimbo. Appl. Phys. Lett., **82**, 218 (2003).
- [12] Z. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, Y. Li. Appl. Phys. Lett., **64**, 2715 (1994).
- [13] J.-T. Yan, C. T. Lee. Sensors Actuators B, **143**, 192 (2009).
- [14] M. Passlack, M. Hong, E.F. Shubert, J.R. Kwo, J.P. Mannaerts, S.N.G. Chu, N. Moriya, F.A. Thiel. Appl. Phys. Lett., **66** (5), 625 (1995).

- [15] J.G. Zhao, Z.-X. Zhang, Z.-W. Ma, H.-G. Duan, X.-S. Guo, E.-Q. Xie. *Chin. Phys. Lett.*, **25** (10), 3787 (2008).
- [16] T. Miyata, T. Nakatani, T. Minami. *J. Luminesc.*, **87–89**, 1183 (2000).
- [17] T. Minami, Y. Kuroi, H. Yamada, S. Takata, T. Miyata. *J. Luminesc.*, **72–74**, 997 (1997).
- [18] S.-A. Lee, S.-Y. Jeong, J.-Y. Hwang, J.-P. Kim, M.-G. Na, C.-R. Cho. *Integr. Ferroelectr.*, **74**, 173 (2005).
- [19] К.И. Валиев, А.Н. Зарубин, В.М. Калыгина, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, М.С. Скакунов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *Изв. вузов. Физика*, **53** (9/2), 301 (2010).
- [20] А.Н. Зарубин, В.М. Калыгина, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, М.С. Скакунов, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **44** (9), 1266 (2010).
- [21] О.В. Анисимов, Н.К. Максимова, В.С. Кучерявенко, В.А. Новиков, Е.Ю. Севастьянов, Н.В. Сергейченко, Л.С. Хлудкова, Е.В. Черников. *Изв. вузов. Физика*, **53** (9/2), 349 (2010).

Редактор Л.В. Шаронова

Ga₂O₃ films formed by electrochemical oxidation

*V.M. Kalygina, A.N. Zarubin, Ye.P. Nayden,
V.A. Novikov, Y.S. Petrova, O.P. Tolbanov,
A.V. Tyazhev, T.M. Yaskevich*

V.D. Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute
at Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The article presents the results of studies of oxygen plasma influence on gallium oxide films formed by electrochemical oxidation of *n*-GaAs wafers with a donor concentration $N_d = (1-2) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. It is shown that oxygen plasma action to the films at the temperature 50–90°C leads to increase in the concentration of β -phase crystallites, what causes increase in the relative dielectric permittivity, decrease in the dielectric dissipation factor and change in electrical conductivity of GaAs-(gallium oxide)-metal structures.