

Характеристики границы раздела и свойства нанослоев оксидов хрома на арсениде галлия

© Ю.К. Ежовский, А.Л. Егоров

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
198013 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ezhovski@pochta.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2006 г.
В окончательной редакции 6 февраля 2007 г.)

Представлены результаты исследования электрофизических свойств ультратонких хромоксидных слоев (наноструктур), синтезированных на поверхности арсенида галлия (100) и (110) методом молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения). Установлено влияние технологических факторов и состава слоев на характеристики границы раздела полупроводник–диэлектрик.

PACS: 73.40.Qv, 73.63.-b

Создание микро- и нанoeлектронных устройств во многом определяется успехами, достигнутыми в изучении процессов формирования и свойств низкоразмерных систем. При этом интенсивно развивается и нанотехнология таких систем. Из методов химической нанотехнологии наибольшее развитие получили процессы атомно-слоевого осаждения, или так называемая ALD-технология [1,2]. Она базируется на физико-химических принципах, разработанных еще в 70-е годы школой российских ученых под руководством Алесковского [3], и основана на химических поверхностных реакциях низкотемпературного реагента с функциональными группами поверхности. Это позволяет создавать диэлектрические и полупроводниковые слои нанометровых толщин, состав и толщину которых можно контролировать в пределах монослоя.

Ультратонкие диэлектрические слои оксидов хрома перспективны для кремниевых и арсенид-галлиевых интегральных устройств как в качестве компонентов МДП-структур, так и адгезионных и барьерно-диффузионных слоев [4]. При этом толщина слоев не должна превышать нескольких нанометров. Возможность легко изменять валентное состояние хрома от Cr(III) до Cr(VI) позволит влиять не только на диэлектрические характеристики слоев, но и на качество границы раздела полупроводник–диэлектрик.

В данной работе представлены результаты исследований свойств хромоксидных наноструктур на арсениде галлия и в первую очередь дана оценка их электрических свойств и качества границы раздела полупроводник–диэлектрик.

Синтез хромоксидных нанослоев проводился в вакуумно-проточном реакторе (давление остаточных газов не выше 10^{-2} Па) в диапазоне температур $T_s = 373\text{--}473$ К попеременной обработкой поверхности арсенида галлия (АГЧТ-23-17 с ориентацией (100) и АГЭ-4-16 с ориентацией (110)) парами оксихлорида хрома (CrO_2Cl_2) и различными гидроксидирующими

ми реагентами [5] по следующим технологическим схемам.

1) Попеременная обработка поверхности парами CrO_2Cl_2 и H_2O (нейтральный гидроксидирующий реагент).

2) Попеременная обработка поверхности парами CrO_2Cl_2 и CH_3OH (или $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) (восстановительный гидроксидирующий реагент).

3) Попеременная обработка поверхности парами CrO_2Cl_2 и H_2O_2 (или $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) (окислительный гидроксидирующий реагент).

Во всех случаях давление паров реагентов составляло около 1.3 Па.

Использование гидроксидирующих реагентов, обладающих восстановительными или окислительными свойствами, позволяет варьировать состав оксида, а следовательно, и его свойства.

Непосредственно перед синтезом подложки протравливались в метанол-бромном травителе. Толщина остаточного оксидного слоя на поверхности GaAs по эллипсометрическим оценкам не превышала 1 nm [6].

Толщина синтезированных слоев определялась по измерению эллипсометрических поляризационных углов Δ и Ψ и рассчитывалась в приближении однослойной модели Друде–Тронстона [7]. Параметры Δ и Ψ измерялись на эллипсометре по схеме PQSA [8] с фиксированным компенсатором. В качестве источника линейно поляризованного света использовался лазер ЛП-75 с длиной волны излучения 632.8 nm. Для повышения точности измерений осуществлялась магнитная модуляция светового луча. Погрешность в определении этих параметров не превышала $\pm 0.01'$. Расчет толщины слоев проводился с использованием показателей преломления, определенных по методу Холмса [8,9].

Состав наноструктур контролировался по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометров HP-5950A (излучение AlK_α с $F_{K_\alpha} = 1486$ eV) и СЭР-1 (излучение MgK_α с

$F_{K\alpha} = 1253 \text{ eV}$). Отсчет энергии осуществлялся по углеродному стандарту $C1s_{1/2}$ с $F_{st} = 285.0 \text{ eV}$. Максимальная глубина проникновения зонда в поверхностный слой при указанных энергиях не превышала 8 nm [10]. Для идентификации энергетических линий исследуемых элементов (E_s) применялись данные работ [11,12]. Количественный анализ состава поверхностных слоев проводился с использованием соотношения [10]

$$I_1/I_2 = n_1\sigma_1\sqrt{E_{K2}}/n_2\sigma_2\sqrt{E_{K1}}, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности рассматриваемых линий данных атомов; σ_1 и σ_2 — относительные сечения ионизации уровней; n_1 и n_2 — концентрации атомов; E_{K1} и E_{K2} — кинетические энергии электронов ($E_K = E_{K\alpha} - E_s - F_s$, где F_s — работа выхода электронов материала спектрометра). Спектры проходили компьютерную обработку по специальной программе с аппроксимацией кривых по гауссовой форме.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) регистрировались с помощью электрометров ЭМ-1 и ИТ-2. В качестве противоэлектрода использовался вакуумно-напыленный слой олова, как металла, имеющего работу выхода электронов, близкую к GaAs.

Измерение вольт-фарядных характеристик (ВФХ) проводилось в двух системах: металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) и электролит-диэлектрик-полупроводник (ЭДП). Первая использовалась при толщине диэлектрического слоя $50\text{--}150 \text{ nm}$, а вторая при толщинах менее 50 nm .

ВФХ МДП-структур регистрировались в диапазоне частот $6\text{--}170 \text{ kHz}$ и на фиксированной частоте 1 MHz . Измерения на частотах до 170 kHz осуществлялись с помощью дифференциально-компенсационной схемы, а на частоте 1 MHz — по реактивной составляющей тока, протекающего через образец.

Свойства структур GaAs-оксид хрома с ультратонкими слоями ($8\text{--}50 \text{ nm}$) исследовались в ЭДП-системе с электролитом (1% раствор Na_2SO_4), поскольку при напылении металлического электрода возможен разогрев поверхностного слоя и диффузия металла на всю глубину ультратонкого диэлектрика [13,14]. Измерения проводились по мостовой схеме в диапазоне частот $0.6\text{--}170 \text{ kHz}$. В качестве электрода сравнения использовался стандартный хлорсеребряный электрод.

По результатам ВФХ производился расчет плотности поверхностных состояний на границе раздела по методу Термана [15]. При измерении в ЭДП-системе структуры могут рассматриваться как диоды Шоттки с барьером Бардина [16]. В этом случае емкость области пространственного заряда поверхности полупроводника связана с ее потенциалом уравнением Шоттки-Мотта

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 e N_d} \left(\varphi_0 + \varphi_b - \frac{kT}{e} \right), \quad (2)$$

где C — удельная емкость; ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника; φ_0 — потенциал полупроводника; φ_b — высота барьера на поверхности

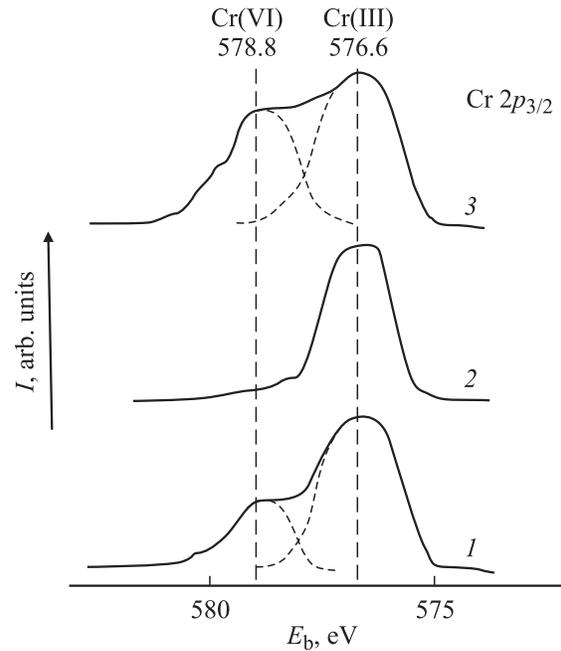


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры хромосидных слоев ($d = 15 \text{ nm}$), полученных по различным технологическим схемам. 1 — CrO_2Cl_2 и H_2O ; 2 — CrO_2Cl_2 и CH_3OH ; 3 — CrO_2Cl_2 и H_2O_2 . Во всех случаях время контакта реагентов $\tau = 60 \text{ s}$, $P \approx 1.3 \text{ Pa}$, $T_s = 423 \text{ K}$.

полупроводника; N_d — концентрация ионизированных доноров в полупроводнике. Экстраполяция зависимости $C^{-2} = f(\varphi)$ до пересечения с осью абсцисс позволяет определить высоту барьера (потенциал плоских зон)

$$\varphi_b = -\varphi_0 + \frac{kT}{e}, \quad (3)$$

а наклон зависимости $C^{-2} = f(\varphi)$ позволяет оценить концентрацию легирующей примеси в приповерхностной области полупроводника.

По отклонению экспериментальной зависимости $C^{-2} = f(\varphi)$ от теоретической можно получить информацию о зарядовом состоянии границы раздела полупроводник-диэлектрик и рассчитать энергетический спектр поверхностных состояний [15,17].

Анализ состава синтезированных продуктов, проведенный по РФЭ-спектрам слоев толщиной более 100 nm , показал (рис. 1), что во всех случаях слои, полученные при $T_s > 400 \text{ K}$, содержали Cr(III), Cr(VI). Присутствие Cr(III) даже при гидролизе в окислительной среде указывало на существенную роль пиролитических процессов в формировании оксидного слоя.

Состав синтезируемых продуктов изучался также ИК-спектроскопией диффузного отражения для образцов, полученных на порошках арсенида галлия этих марок. Анализ данных показал [5], что в синтезированных хромосидных наноструктурах наблюдается только два компонента: Cr_2O_3 и CrO_3 .

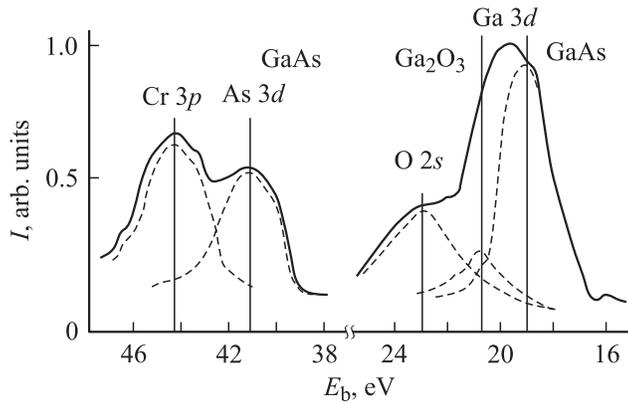


Рис. 2. РФЭ-спектр системы GaAs–оксид хрома, полученной по технологической схеме 2. Толщина хромоксидного слоя $d = 4$ nm.

Электроннографическое исследование структуры показало, что хромоксидные слои во всех случаях аморфны, что не позволило по структурным характеристикам идентифицировать их состав.

Использование для синтеза хромоксидных слоев оксигалогенида Cr(VI), обладающего окислительными свойствами, могло существенно повлиять на химический состав поверхности GaAs, поскольку помимо реакций с гидроксильными группами поверхности и пиролитического разложения в данной системе может проходить и дополнительное окисление поверхности матрицы. Поэтому был проведен анализ границы раздела GaAs–оксид хрома по данным РФЭС для тонких (≈ 5 nm) слоев. Спектры таких образцов (рис. 2) содержали информацию о химическом составе как сформированного диэлектрического слоя, так и приповерхностного слоя подложки. Обработка и анализ такого спектра показали, что граница раздела содержит Ga_2O_3 . По-видимому, присутствует и As_2O_3 , однако выделить характеристический максимум, соответствующий As(3d) с $E_b = 44.5$ eV, не представлялось возможным, так как он совпадал с максимумом для Cr(3p) с $E_b = 44.4$ eV. Следует отметить, что вид спектра по состояниям Ga и As практически не зависел от выбранной технологической схемы синтеза хромоксидного слоя, что указывало на слабое влияние среды осаждения на состав поверхности матрицы. По данным РФЭС (рис. 2), с учетом сечений фотоионизации 3d-уровней галлия и мышьяка ($\sigma_{\text{Ga}}/\sigma_{\text{As}} = 1.67$) [10] было рассчитано соотношение элементов в приповерхностном слое GaAs, которое показало, что $[\text{Ga}]/[\text{As}] \approx 1$. Такое же соотношение характерно и для поверхности GaAs, прошедшей химическое травление, поэтому можно считать, что при формировании хромоксидных слоев существенного дополнительного окисления поверхности матрицы не происходит.

Проводимость хромоксидных пленок зависела от температуры синтеза и определялась составом слоев (соотношением Cr(III)/Cr(VI)). Наименьшей проводимостью

($\sigma < 10^{-11} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) обладали слои, полученные при температурах синтеза 373–423 K, для которых соотношение $[\text{Cr(III)}]/[\text{Cr(VI)}] \approx 2$. Причина низкой проводимости таких хромоксидных нанослоев заключалась в их строении, а точнее — в слоистом характере распределения надмолекулярных образований Cr_2O_3 и CrO_3 по толщине слоя [5]. При молекулярном наслаивании и слоевом механизме роста наноструктуры зональное распределение Cr(III) и Cr(VI) наиболее вероятно, однако размеры таких образований могут быть весьма малыми и ограничиваться одним монослоем. Тогда в зависимости от преобладающей компоненты они будут проявляться как донорные или акцепторные центры в общей структуре слоя, и его проводимость будет определяться кулоновскими барьерами, обусловленными зарядовыми состояниями хрома. В пользу барьерной модели проводимости свидетельствуют ВАХ слоев (рис. 3). Если в слабых электрических полях проводимость нанослоев близка к омической, то при $E > 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ВАХ хорошо линейризуются в координатах Пула–Френкеля, когда проводимость определяется эмиссией электронов через барьер ϕ_0 :

$$I = n_0 \mu E \exp \left[-\frac{e(\phi_0 - \beta E^{1/2})}{rkT} \right], \quad (4)$$

где n_0 — равновесная концентрация электронов в зоне проводимости, μ — дрейфовая подвижность электронов, r — коэффициент, учитывающий энергетическое распределение донорных и акцепторных состояний по энергиям. Для некристаллических материалов он принимает значения от 1 до 3 [18] и определяется путем подбора.

Функция

$$\beta e E^{1/2} = e \Delta \phi = (e^3 E \pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2} \quad (5)$$

позволяет определить понижение кулоновского барьера донора $\Delta \phi$ и рассчитать e .

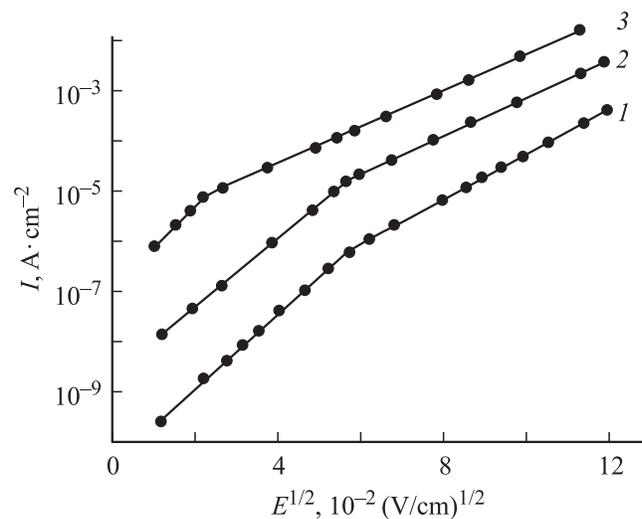


Рис. 3. ВАХ хромоксидных пленок, полученных при различных температурах. T, K : 1 — 423, 2 — 453, 3 — 373. $d \approx 100$ nm.

ВАХ слоев, полученных при $T_s > 373$ К, имели два линейных участка (рис. 3). Проводимость начального участка вызвана полевым снижением эффективной высоты барьера, величина которого в точке перегиба по оценке составляла около 0.18 eV. Величина данного барьера, определенная по температурной зависимости проводимости (с учетом напряженности поля), составляла около 0.23 eV. Таким образом, понижение барьера составляет $0.23 - 0.18 = 0.05$ eV ≈ 2 kT и сохраняется для ВАХ, измеренных при 293 и 138 К, что указывает на определяющую роль барьеров. С ростом поля возрастает роль эмиссии электронов через барьер. Понижение барьера в электрическом поле определяется диэлектрической проницаемостью составляющих. Поскольку для оксидов Cr₂O и CrO они различны, угол наклона ВАХ будет определяться лимитирующей компонентой.

Изучение характеристик границы раздела полупроводник–диэлектрик с хромоксидным слоем, полученным в различных условиях, показало, что минимальной плотностью поверхностных состояний (N_{ss}) обладали структуры, синтез которых осуществлялся попеременной обработкой протравленной поверхности GaAs парами CrO₂Cl₂ и CH₃OH. РФЭ-спектр поверхности раздела такой структуры представлен на рис. 2. Близкие результаты были получены и при синтезе диэлектрического слоя без использования гидроксидирующего агента при прямом пиролизе CrO₂Cl₂.

Частотная дисперсия ВФХ для структур GaAs–хромоксидный слой являлась „нормальной“. На рис. 4 представлены типичные ВФХ, измеренные в системах ЭДП (а) и МДП (b). Дисперсия емкости для малой толщины диэлектрика ($d < 50$ nm), измеренная в ЭДП-системе, при увеличении частоты от 53 до 170 kHz изменялась незначительно, что позволяет считать характеристику при $f = 170$ kHz высокочастотной.

Сравнение экспериментальной зависимости $C^{-2} = f(\varphi)$ и теоретической для данной системы (рис. 4) позволило рассчитать энергетический спектр состояний на границе раздела GaAs–оксид хрома. Полученные результаты показали (рис. 5), что максимальная плотность состояний приходится на $E - E_v = 0.47$ eV и связана, по-видимому, с акцепторами диэлектрика. Вместе с тем при изменении ВФХ структур с тонким диэлектриком в ЭДП-системе таких состояний на порядок меньше, а при синтезе слоев при $T_s = 373$ К они вообще не обнаруживались. Причина таких расхождений, на наш взгляд, связана со структурными изменениями, проходящими как по мере роста слоя, так и с повышением температуры синтеза. Наиболее вероятной причиной появления таких состояний являются дислокации несоответствия на границе раздела при кристаллизационных процессах, проходящих по мере увеличения толщины диэлектрика или повышения температуры синтеза.

Проведенные исследования показали, что хромоксидный диэлектрик, полученный при пониженных температурах, имеет границу раздела с наименьшей плотностью состояний. По всей вероятности, это связано в первую

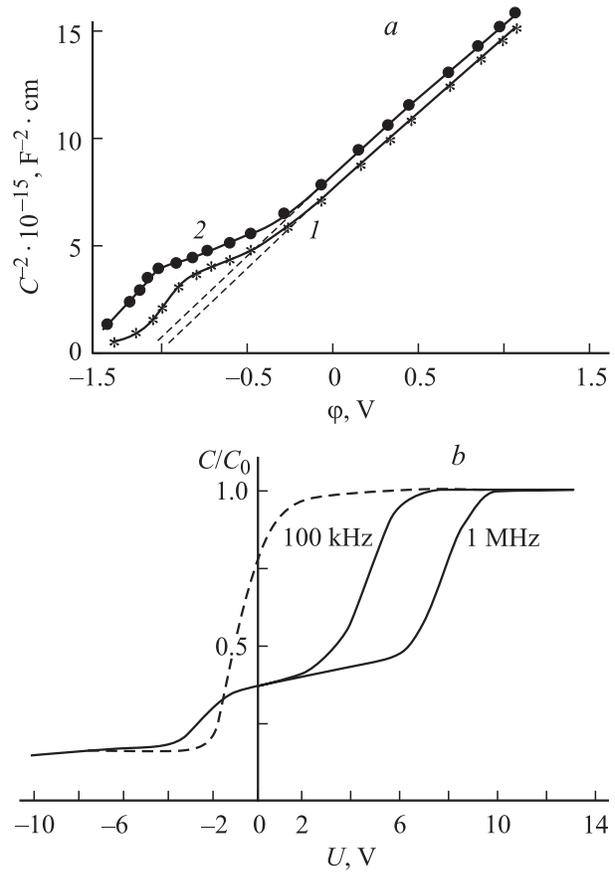


Рис. 4. ВФХ структур GaAs–оксид хрома–электролит (а) ($d = 11$ nm, $f = 53$ (1) и 170 kHz (2)) и GaAs–оксид хрома–Sn (b) ($d = 130$ nm) в различных координатах. Штриховой линией показаны теоретические ВФХ.

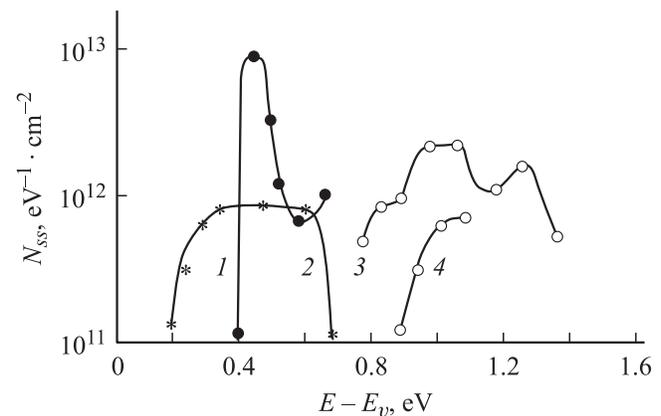


Рис. 5. Спектр состояний границы раздела GaAs–оксид хрома, рассчитанный по результатам измерений в системах МДП (1, 3) и ЭДП (2, 4) для акцепторных (1, 2) и донорных (3, 4) состояний. Температура синтеза хромоксидного слоя $T_s = 423$ К, толщина $d = 130$ (1, 3) и 11 nm (2, 4).

очередь с установлением упорядоченных химических связей с поверхностью матрицы и более благоприятным слоевым механизмом формирования наноструктур при пониженных температурах синтеза [5]. Не исключено

также и мягкое окисление свободного мышьяка на поверхности GaAs оксихлоридом хрома. Проведение процессов по различным технологическим схемам позволило изменять N_{ss} в диапазоне почти трех порядков. Пример использования диэлектрика на основе оксида хрома показал возможность регулирования плотности поверхностных состояний и получать структуры на GaAs с $N_{ss} < 10^{12} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Однако слабая зависимость характеристик границы раздела полупроводник–диэлектрик на GaAs от метода и условий получения диэлектрика, подтверждает предположение [19] об определяющей роли прослойки естественного оксидного слоя на полупроводниках группы A^{III}B^V.

Список литературы

- [1] Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. Мир, М. (2002).
- [2] T. Seidel, A. Londergan, L. Winkler. *Solid State Technol.* **5**, 67 (2003).
- [3] В.Б. Алесковский. *Вестн. АН СССР* **6**, 52 (1975).
- [4] J. Gelatos, L. Chen, H. Chung, R. Thakur. *Solid State Technol.* **2**, 44 (2003).
- [5] Ю.К. Ежовский, А.Л. Егоров. *Неорган. материалы* **42**, 421 (2006).
- [6] А.Л. Егоров, Ю.К. Ежовский, П.В. Роговский. *ЖПХ* **57**, 2126 (1984).
- [7] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет*. Мир, М. (1981). 583 с.
- [8] В.К. Громов. *Введение в эллипсометрию*. Изд-во ЛГУ, Л. (1986). 192 с.
- [9] D.A. Holms. *Appl. Opt.* **6**, 168 (1967).
- [10] В.И. Нефедов, В.Т. Черепин. *Физические методы исследования поверхности твердых тел*. Наука, М. (1983). 296 с.
- [11] В.И. Нефедов. *Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений*. Химия, М. (1984). 256 с.
- [12] *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer, Edom Prairie, Minnesota (1978). 456 p.
- [13] J. Lindau, P. Chye, P. Pianettu. *J. Vac. Sci. Technol.* **5**, 1332 (1978).
- [14] Е. Николиан, А. Синха. В кн.: *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции* / Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. Мир, М. (1982). С. 484.
- [15] С.М. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*. Мир, М. (1972). 456 с.
- [16] Э.Х. Родерик. *Контакты металл–полупроводник*. Радио и связь, М. (1982). 208 с.
- [17] А.В. Ляшенко, Ю.А. Тарантов, А.П. Барабан. *Поверхность* **7**, 74 (1982).
- [18] R. Hill. *Phil. Mag.* **23**, 59 (1971).
- [19] А.П. Алехин, С.В. Белотелов, А.В. Емельянов. *Электрон. техника. Сер. Микроэлектроника I* (52), 32 (1988).