

Исследование вольт-амперных характеристик новых гетероструктур $\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$ и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$, прошедших термическую обработку

© Б.В. Сладкопевцев¹, Г.И. Котов², И.Н. Арсентьев³, И.С. Шашкин², И.Я. Миттова¹,
Е.В. Томина¹, А.А. Самсонов¹, П.В. Костенко¹

¹ Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036 Воронеж, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: arsytyev@mail.ioffe.ru; shashkin@mail.ioffe.ru; sladkopevtsev@chem.vsu.ru

Поступила в Редакцию 1 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 9 апреля 2019 г.

Принята к публикации 9 апреля 2019 г.

В процессе термоокисидирования GaAs с магнетронно нанесенными наноразмерными слоями оксидов V_2O_5 и MnO_2 сформированы сложнооксидные пленки толщиной ~ 200 нм. Методом вольт-амперных характеристик при комнатной температуре в диапазоне напряжений $(-5)-(+5)$ В определены их электрофизические параметры (величина пробойного напряжения при обратном смещении и плотность тока), исследованы состав и морфология поверхности пленок. Показано, что V_2O_5 по сравнению с MnO_2 способствует более интенсивному химическому связыванию мышьяка на внутренней границе раздела с образованием As_2O_5 , что для термически окисидированных гетероструктур $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$ приводит к бóльшим значениям напряжения пробоя.

Ключевые слова: арсенид галлия, тонкие пленки, термическая обработка, оксид ванадия, оксид марганца.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.47998.9123

1. Введение

Термическое окисидирования остается одним из распространенных способов создания наноразмерных оксидных пленок на поверхности полупроводников. Одна из основных задач целевого формирования функциональных гетероструктур (в том числе металл–диэлектрик–полупроводник и полупроводник–диэлектрик–полупроводник) на $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ — получение на них высококачественных полупроводниковых, диэлектрических пленок нанометрового масштаба толщины при улучшении характеристик границ раздела полупроводник–диэлектрик(полупроводник) и диэлектрик(полупроводник)–окружающая среда. Однако в случае полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ непосредственное термическое окисидирование приводит к формированию пленок низкого качества с высокой степенью несовершенства границы раздела оксид/полупроводник, что обусловлено самим механизмом процесса. Решение указанной проблемы возможно за счет изменения механизма процесса с собственного на хемостимулированный [1]. Использование в качестве хемостимуляторов оксидов металлов, предварительно нанесенных на поверхность полупроводника в виде наноразмерных (~ 30 нм) слоев, способствует значительному снижению эффективной активации процесса, ускоренному росту сложнооксидных пленок, изменению состава, морфологии поверхности и, как

следствие, их электрофизических характеристик [2,3]. Как было установлено ранее [4–6], нанесенные на поверхность InP и GaAs наноразмерные слои V_2O_5 способствуют протеканию процесса окисидирования по каталитическому механизму, а MnO_2 — преимущественно по транзитному. Разработанные процессы могут выступать основой для формирования композитных структур пониженной размерности на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, прежде всего МОП (металл–оксид–полупроводник) структур. Предполагается, что созданные оксидные пленки будут успешно конкурировать с SiO_2 при изготовлении омических контактов, защиты боковых граней мезополосков, создании просветляющих покрытий для зеркал гетеролазеров на подложках GaAs и InP.

Цель работы — исследование электрофизических свойств тонких пленок, сформированных в результате термоокисидирования гетероструктур MnO_2/GaAs и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$. Указанные пленки могут быть использованы в качестве покрытий оптических зеркал и в изготовлении полосковых омических контактов при создании гетеролазеров.

2. Эксперимент

В качестве полупроводниковых подложек использовали предварительно подготовленный арсенид галлия ориентации (100) марки АГЧТ, легированный Те. Тон-

кий наноразмерный (~ 50 нм) слой хемостимулятора наносили методом реактивного магнетронного распыления ванадиевой мишени (чистота 99.99%) диаметром 50 мм (2 inch) в кислородо-аргоновой атмосфере (слои V_2O_5) и мишени, спрессованной из порошка диоксида марганца (чистота 99.8%, диаметр 50 мм), в аргоновой атмосфере (слои MnO_2) на установке Angstrom engineering CoVar II. Данная вакуумная система оснащена одним источником высокочастотного распыления Angstrom Onyx 2 с источником питания переменного тока мощностью 300 кВт, управляемым контроллером осаждения Inficon SQC 310. Начальную откачку атмосферного воздуха из вакуумной камеры осуществляли форвакуумным насосом, а последующее глубокое вакуумирование (до остаточного давления $\sim 10^{-6}$ Торр) — турбомолекулярным насосом Varian Turbo 301. В процессе отработки методики распыления ванадиевой мишени в кислородо-аргоновой атмосфере (с различным соотношением процессных газов) эмпирически установили оптимальный состав газовой смеси для проведения реактивного осаждения слоев пентаоксида ванадия $[Ar]:[O_2]=3:1$.

Далее синтезированные гетероструктуры $MnO_2/GaAs$ и $V_2O_5/GaAs$ термически оксидировали в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 (регулятор ТРМ-10, точность регулировки $\pm 1^\circ C$) в потоке кислорода (объемная скорость 30 л/ч), при температурах 500 и 530 $^\circ C$, время оксидирования варьировали в пределах 10–50 мин.

Толщину нанесенных слоев оксидов-хемостимуляторов и выращенных в процессе термооксидирования пленок контролировали методами лазерной эллипсометрии (ЛЭ, эллипсометр ЛЭФ-754, длина волны 632.8 нм, точность ± 1 нм) и спектральной эллипсометрии (СЭ, эллипсометр Эллипс-1891, диапазон длин волн 250–1100 нм, точность измерения эллипсометрических параметров $\delta\Psi = 0.05^\circ$, $\delta\Delta = 0.1^\circ$). Для интерпретации результатов измерений использовали однослойную модель „внешняя среда–пленка–подложка“ с резкими границами раздела между средами. Результаты эллипсометрических измерений толщин нанесенных слоев хемостимуляторов подтверждали изображениями сколов, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, растровый электронный микроскоп „JEOL“ JSM-6380LV). Исследование фазового состава образцов проводили на дифрактометре Thermo-scientific ARL X'tra ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, длина волны 1.540562 Å). Поверхность образцов и эталонов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT в полуконтактном режиме в различных точках поверхности с кантилевером HA_NC Etalon. Электрофизические характеристики (величина пробойного напряжения при обратном смещении и плотность тока) пленок исследовали методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) при комнатной температуре в диапазоне напряжений

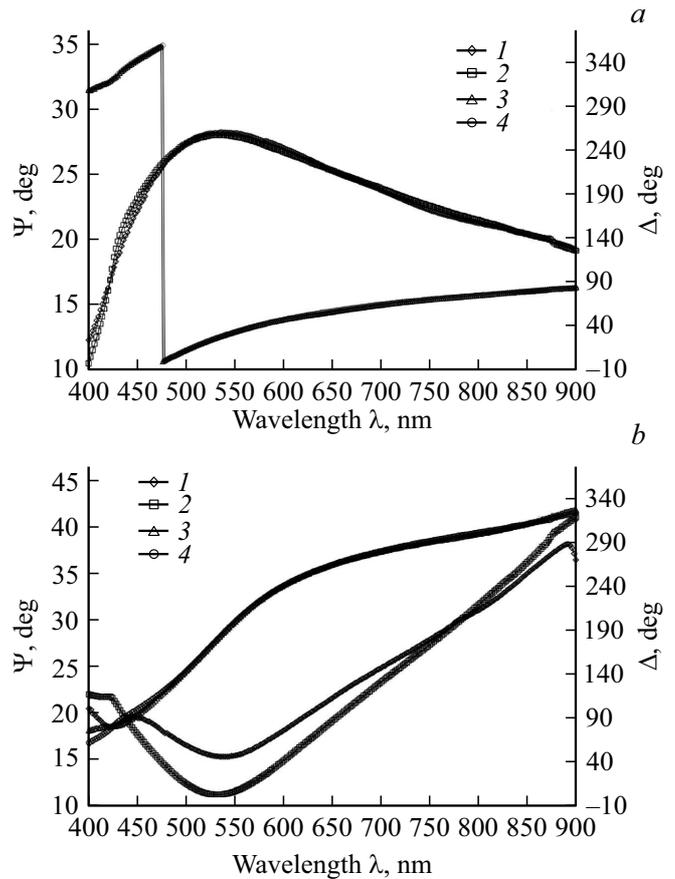


Рис. 1. Измеренные (1,3) и рассчитанные (2,4) спектры эллипсометрических параметров Ψ (1,2) и Δ (3,4) для образцов $MnO_2/GaAs$ (500 $^\circ C$, 20 мин, а) и $V_2O_5/GaAs$ (500 $^\circ C$, 30 мин, б).

$V = (-5) - (+5)$ В. Верхний электрод изготовлен из алюминия площадью $7.85 \cdot 10^{-3}$ см 2 методом термического испарения в вакууме. Нижний контакт к подложке GaAs изготовлен из сплава индий–галлий.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты используемых методов контроля толщин пленок, формируемых хемостимулированным термооксидированием GaAs, показывают хорошую взаимную корреляцию. Согласно данным спектральной эллипсометрии для образца $MnO_2/GaAs$, оксидированного в режиме 500 $^\circ C$, 20 мин, наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных параметров Ψ и Δ (рис. 1, а). При этом толщины пленки по данным СЭ и ЛЭ практически совпадают, значения равны 59 и 61 нм соответственно.

Для гетероструктуры $V_2O_5/GaAs$, оксидированной при той же температуре, согласие экспериментальных и расчетных спектров эллипсометрических параметров несколько хуже, полного совпадения в результате моделирования добиться не удается. При этом значения

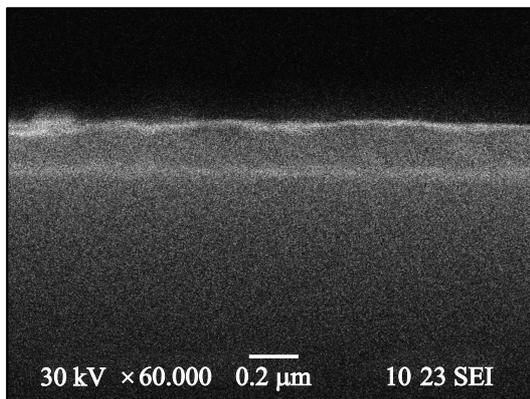


Рис. 2. РЭМ-изображение скола гетероструктуры $V_2O_5/GaAs$, термически оксидированной в режиме $530^\circ C$, 15 мин.

толщины пленки по данным СЭ и ЛЭ равны 164 и 160 нм соответственно.

Высокая степень совпадения экспериментальных спектров эллипсометрических параметров с рассчитанными подтверждает применимость однослойной модели с резкими границами и позволяет с достаточно высокой точностью и достоверностью определять толщины пленок.

Для подтверждения данных СЭ и ЛЭ, определение толщин в которых требует определенных математических преобразований, был использован прямой метод контроля толщины пленки. По данным РЭМ (рис. 2), толщина пленки, выращенной в процессе термооксидирования гетероструктуры $V_2O_5/GaAs$ в режиме $530^\circ C$, 15 мин, составляет ~ 200 нм, что коррелирует с данными ЛЭ для этого же образца.

Собственное термическое оксидирование GaAs приводит к сегрегации на внутренней границе раздела (полупроводник/растущая пленка) свободного мышьяка. Нанесение наноразмерных (~ 50 нм) слоев оксидов MnO_2 и V_2O_5 с последующим термооксидированием сформированных гетероструктур позволяет осуществить

химическое связывание компонентов полупроводниковой подложки на внутренней границе раздела, блокирующее обусловленное термодинамикой оксидирования накопление недоокисленного мышьяка. Согласно данным рентгенофазового анализа, для оксидированных гетероструктур $MnO_2/GaAs$ мышьяк присутствует в пленках в виде As_2O_5 (рис. 3).

Хотя арсенаты на дифрактограммах не идентифицированы, с ростом температуры процесса оксидирования возможность вторичного взаимодействия оксида галлия с оксидом мышьяка с образованием арсенатов резко возрастает. Присутствие же в пленках арсенатов даже в аморфном состоянии способствует улучшению их электрофизических характеристик. Данное предположение подтверждается увеличением напряжения пробоя пленки, сформированной оксидированием гетероструктуры $MnO_2/GaAs$ в режиме $530^\circ C$, 10 мин в сравнении с образцом $MnO_2/GaAs$, оксидированным при $500^\circ C$ в течение 50 мин (см. таблицу).

На рис. 4 представлены обратные ветви ВАХ для образцов 1–3 из таблицы.

Из химического анализа состава выращенных оксидов следует, что при сопоставимых по порядку величины толщинах сформированных при одной температуре пленок (образцы 2 и 3) химическое связывание мышьяка на внутренней границе раздела с образованием As_2O_5 в большей степени выражено для оксида V_2O_5 . Это может оказывать влияние на диэлектрические свойства оксидов и на величину напряжения пробоя, и этим можно объяснить большее значение напряжения пробоя образца 3 при несколько меньшей толщине (см. таблицу). Кроме того, для образца 3 наблюдаются и меньшие численные значения плотности тока при одинаковых напряжениях (рис. 4).

Для предварительного анализа механизмов токопрохождения в слоях оксидов обратные ветви ВАХ $j(V)$ были перестроены в так называемых координатах Пула–Френкеля ($\ln j - \sqrt{V}$) (рис. 5).

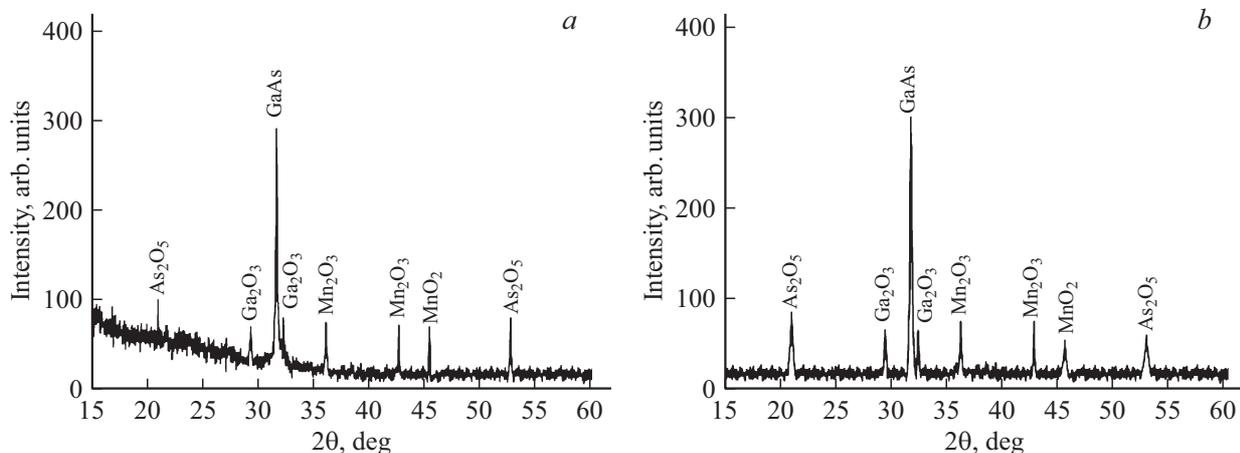


Рис. 3. Дифрактограммы гетероструктур $MnO_2/GaAs$ после термооксидирования в течение 60 мин при температурах 500 (а), $530^\circ C$ (б).

Режимы оксидирования гетероструктур MnO_2/GaAs и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$ и значения толщин сформированных пленок

Номер образца	Оксид	Температура оксидирования, °C	Время оксидирования, мин	Толщина пленки, нм (данные ЛЭ)
1	MnO_2	530	10	63
2	MnO_2	500	50	217
3	V_2O_5	500	30	160

На всех зависимостях (рис. 5) наблюдается по два линейных участка в различных областях напряжений. Следует отметить, что при небольших значениях напряжений ток в диэлектриках обычно обусловлен объемными свойствами, а не свойствами границ раздела. В исследованных оксидах MnO_2 и V_2O_5 при небольшом напряжении наблюдается почти равный наклон зависимостей плотности тока, что может свидетельствовать об одинаковом механизме токопрохождения. При более высоком напряжении зависимости почти сохраняют рав-

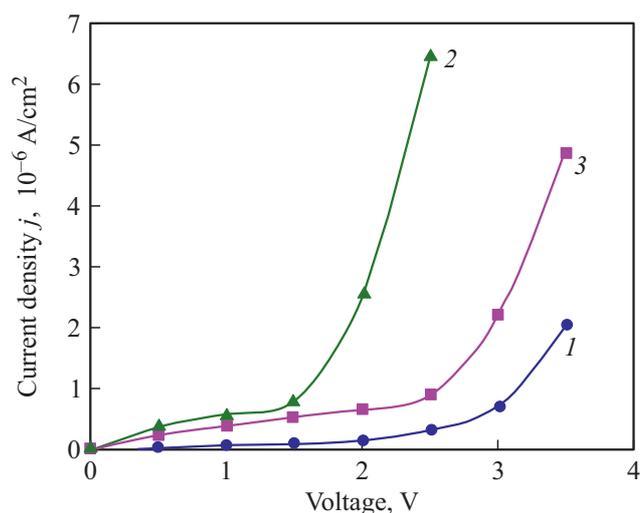


Рис. 4. Обратные ветви ВАХ структур $\text{Al}/\text{Ox}/n\text{-GaAs}$ с различными оксидами (Ox). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

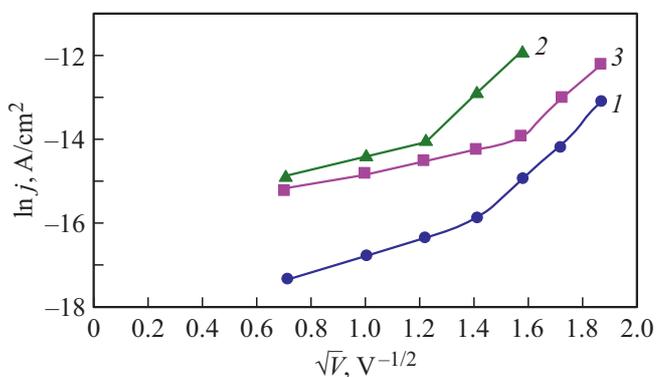


Рис. 5. Обратные ветви ВАХ структур $\text{Al}/\text{Ox}/n\text{-GaAs}$ с различными оксидами (Ox) в координатах Пула-Френкеля. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

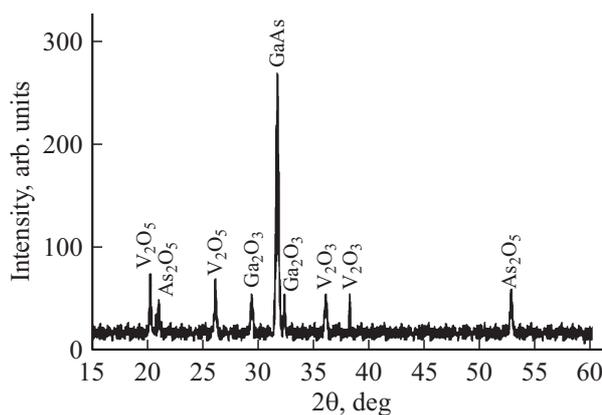


Рис. 6. Диффрактограммы гетероструктуры $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$ после термооксидирования в режиме 500°C , 60 мин.

ный наклон, несмотря на разные численные значения напряжения, при котором наблюдается смена механизма токопрохождения, и разные численные значения плотности тока. Отдельно следует отметить, что слой MnO_2 в образце 1, несмотря на меньшую толщину и более высокую температуру оксидирования, характеризуется лучшими диэлектрическими характеристиками. Данный факт предположительно можно объяснить различием химического состава оксидов, выращенных при различных технологических условиях, о чем было сказано ранее.

На диффрактограмме оксидированного образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$ (рис. 6) интенсивность рефлексов As_2O_5 немного меньше таковой для образца 2. Это позволяет предположить, что процесс образования арсенатов в первом случае выражен ярче и содержание оксида мышьяка в пленках уменьшается за счет его расходования в реакциях с оксидом галлия с образованием GaAsO_4 .

Действительно, в [3] методом инфракрасной спектроскопии в пленках, сформированных термооксидированием гетероструктур $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}$, зарегистрировано присутствие арсенат-ионов $[\text{AsO}_4]^{3-}$ ($1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), содержание которых увеличивается с ростом температуры оксидирования образцов. Анионная составляющая помимо арсенатов представлена и ванадат-ионами $[\text{VO}_4]^{3-}$ ($804, 1238\text{ см}^{-1}$), в которых ванадий находится в степени окисления +5. Поскольку, согласно [7], ортованадаты изоструктурны ортоарсенатам, размер ванадат-анионов близок к размеру арсенат-анионов, формирование арсенат-ванадатного каркаса синтезируемых пленок способствует улучшению их свойств.

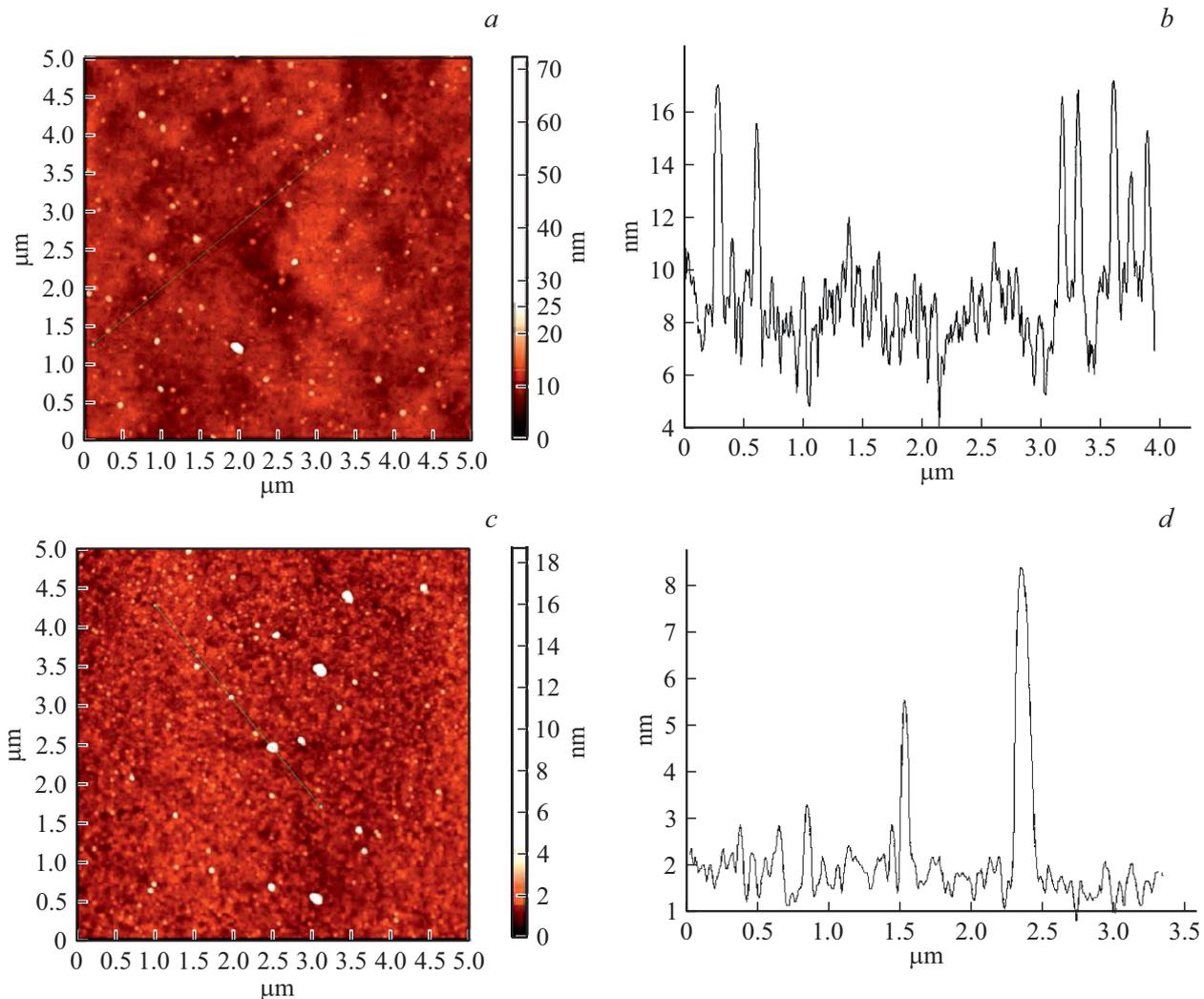


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности и профиль поверхности GaAs (*a, b*) гетероструктуры MnO₂/GaAs (*c, d*) после оксидирования в режиме 530°C, 60 мин. Область сканирования 5 × 5 мкм.

Морфологические характеристики пленки, сформированной оксидированием гетероструктуры MnO₂/GaAs в режиме 530°, 60 мин, улучшаются в сравнении с собственным термическим оксидом на арсениде галлия: средний перепад высот рельефа уменьшается с 9 до 2 нм, среднеквадратичная шероховатость падает с 1.5 до 0.4 нм (рис. 7).

Качественное сравнение адгезии синтезированных пленок и пленок SiO₂ аналогичной толщины (~ 200 нм) показывает, что предложенная методика хемостимулированного термооксидирования GaAs позволяет формировать пленки с лучшей адгезией, чем в случае с SiO₂.

4. Заключение

Установлено, что нанесение на поверхность GaAs наноразмерных (~ 50 нм) слоев оксидов MnO₂ и V₂O₅ с последующим термооксидированием сформированных гетероструктур позволяет осуществить химическое свя-

зывание компонентов подложки на внутренней границе раздела, о чем свидетельствует присутствие мышьяка в пленках в виде As₂O₅. Процесс образования арсенатов (с расходом As₂O₅) под воздействием V₂O₅ выражен ярче, что приводит к изменению диэлектрических свойств пленок и величины напряжения пробоя.

Показано, что при небольшом напряжении наблюдается почти равный наклон обратных ветвей ВАХ (в координатах $\ln j - \sqrt{V}$), что может свидетельствовать об одинаковом механизме токопрохождения в пленках, сформированных под воздействием оксидов различной природы.

Установлена корреляция между результатами определения толщин методами эллипсометрии и растровой электронной микроскопии. Выявлено, что синтезированные на поверхности GaAs под воздействием MnO₂ пленки обладают меньшими значениями среднего перепада высот и шероховатости по сравнению с пленками, образовавшимися в процессе собственного оксидирования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 18-03-00354а).

В части постростовой технологии получения и экспериментальных исследований работа выполнена в соответствии с Государственным заданием ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.Я. Миттова. Неорг. матер., **50**, 9 (2014).
- [2] И.Я. Миттова, Е.В. Томина, А.А. Лапенко, Б.В. Сладкопцев. Наносистемы: физика, химия, математика, **2**, 116 (2012).
- [3] Е.В. Томина, И.Я. Миттова, Сухочев А.С., Б.В. Сладкопцев. Физика и химия стекла, **2**, 297 (2010).
- [4] А.А. Лапенко, Лисицын С.В., Е.В. Томина, Валюхов Д.П., И.Я. Миттова. Неорг. матер., **11**, 1293 (2008).
- [5] Третьяков Н.Н., И.Я. Миттова, Б.В. Сладкопцев, А.А. Самсонов, С.Ю. Андреев. Неорг. матер., **1**, 41 (2017).
- [6] И.Я. Миттова, Б.В. Сладкопцев, Е.В. Томина, А.А. Самсонов, Н.Н. Третьяков, С.В. Пономаренко. Неорг. матер., **11**, 1149 (2018).
- [7] Третьяков Ю.Д. *Неорганическая химия: Химия элементов* (М., Академкнига, 2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of current–voltage characteristics of new MnO₂/GaAs(100) and V₂O₅/GaAs(100) heterostructures which have been heat treated

B.V. Sladkoptsev¹, G.I. Kotov², I.N. Arsenyev³, I.S. Shashkin³, I.Ya. Mittova¹, E.V. Tomina¹, A.A. Samsonov¹, P.V. Kostenko¹

¹ Voronezh State University,
394018 Voronezh, Russia

² Voronezh State University of Engineering
Technologies,

³ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In the process of thermal oxidation of GaAs with magnetron deposited nanoscale V₂O₅ and MnO₂ layers complex oxide films with a thickness of about 200 nm were formed. The electrophysical characteristics (breakdown voltage at reverse bias and current density) were determined by the method of current–voltage characteristics at the room temperature in the voltage range (–5)–(+5) V, the composition and surface morphology of the films were investigated. Compared to MnO₂, V₂O₅ contributes to more intensive chemical binding of arsenic at the internal interface with the formation of As₂O₅, which for thermally oxidized V₂O₅/GaAs heterostructures leads to large breakdown voltages.