

Влияние отжига в аргоне на свойства пленок оксида галлия, полученных термическим напылением

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

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

(Получена 20 декабря 2012 г. Принята к печати 10 января 2013 г.)

Исследовано влияние температуры отжига на вольт-амперные, вольт-фарадные, вольт-сименсные характеристики и прозрачность пленок оксида галлия. Пленки получали термическим испарением порошка Ga_2O_3 с осаждением на пластины n -GaAs. Показано, что аморфные после напыления пленки кристаллизуются в результате отжига при температурах $T_{\text{ан}} \geq 800^\circ\text{C}$. Электрические характеристики и фотоотклик образцов $\text{V}/\text{Ni}-\text{GaAs}-\text{Ga}_x\text{O}_y-\text{V}/\text{Ni}$ при воздействии излучением видимого диапазона зависят от структуры и фазового состава пленок оксида галлия.

1. Введение

Интерес к металлооксидным материалам обусловлен широкими возможностями их использования в современном приборостроении. Большая ширина запрещенной зоны, малые токи утечки, большие значения диэлектрической проницаемости делают их востребованными при разработке полноцветных экранов, отражающих покрытий, конденсаторных структур, газовых сенсоров, детекторов ультрафиолетового диапазона, межслойной изоляции в микросхемах и т. д.

Электрические и оптические характеристики металлооксидных пленок определяются методами изготовления, режимами нанесения и последующими технологическими приемами, которые способны целенаправленно изменять свойства тонких слоев оксидов. В работах [1–5] показано, что выбор температуры подложки, режимы температурного отжига и газовая атмосфера, в которой проводится нагрев, способны существенно изменять свойства оксидных пленок в нужном направлении.

В данном сообщении представлены результаты исследований влияния температуры и времени отжига на электрические характеристики и прозрачность в видимом интервале длин волн пленок оксида галлия, полученных термическим испарением порошка Ga_2O_3 .

2. Методика эксперимента

Образцы пленок получали на пластинах электронного арсенида галлия с концентрацией доноров $N_d = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Пленки оксида галлия наносили на установке термовакuumного напыления ВУП-4 путем распыления порошка Ga_2O_3 с осаждением на пластины слиточного GaAs. Напыленные слои Ga_xO_y обрабатывали в плазме кислорода при давлении 3 Па в течение 20 мин при температуре 90°C на установке Plasmalab 80 Plus Oxford Instruments. После напыления и обработки в плазме кислорода подложки арсенида галлия с пленкой

диэлектрика толщиной 100–150 нм подвергали отжигу в атмосфере аргона (проточная система) при температурах $T_{\text{ан}} = 600, 700, 800$ и 900°C .

В качестве электродов использовали слои никеля с подслоем ванадия. На тыльную сторону пластины GaAs электронно-лучевым испарением в вакууме наносили сплошной контакт; электроды к поверхности пленки Ga_xO_y (полевой электрод) напыляли через маски с диаметром окон 1.15 мм; далее пластину делили на отдельные элементы и прогревали при 100°C в течение 15 мин.

Морфология поверхности пленок изучалась с помощью атомно-силового микроскопа ASM „Solver HV“. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли на специальном комплексе, управляемом компьютером. Исследования вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-сименсных характеристик (ВСХ) проводились с использованием автоматизированного комплекса на базе цифрового LCR-измерителя E7-12 на частоте 1 МГц. Для каждого режима отжига проводили измерения на 10–15 структурах металл– Ga_xO_y –GaAs (металл–диэлектрик–полупроводник, МДП) и выбирали наиболее характерные зависимости.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Пленки оксида галлия после нанесения термическим испарением имеют аморфную структуру. Рельеф поверхности неоднородный (рис. 1, а), имеются участки с повышенными и пониженными значениями толщины пленки, шероховатость не превышает 14 нм (рис. 1, б). Отжиг в инертной среде при 600°C в течение 4, 8 и 12 ч приводит к уменьшению доли участков с пониженной толщиной, шероховатость поверхности пленки снижается до 8 и 6 нм после отжига в течение 8 и 12 ч соответственно.

После отжига в течение 30 мин при 600 и 700°C общий вид поверхности изменяется незначительно по

[¶] E-mail: kalygina@ngs.ru

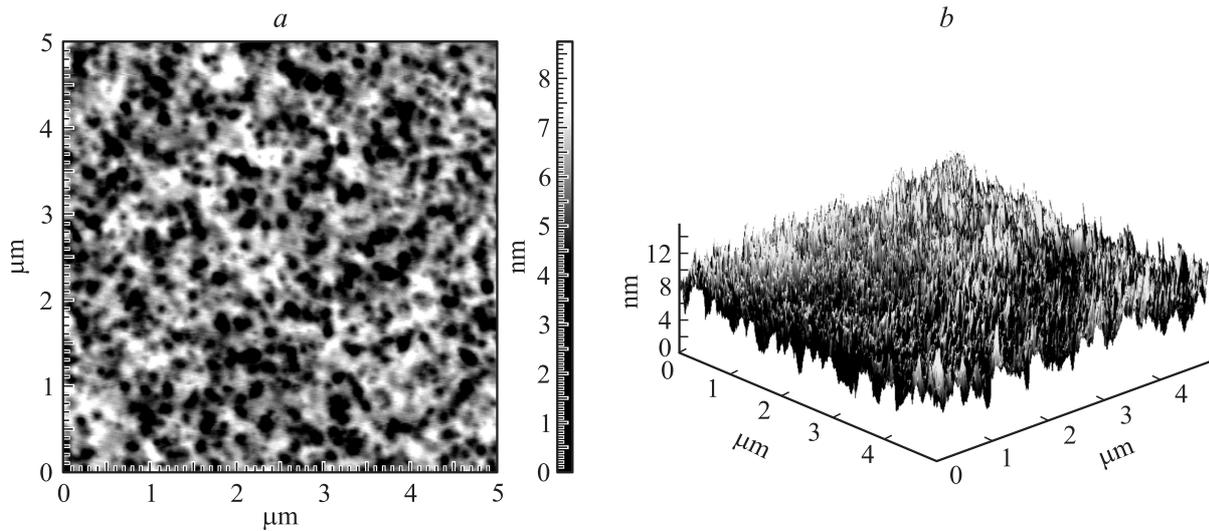


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленки оксида галлия, подвергнутой нагреву при 100°C в комнатной атмосфере в течение 15 мин: *a* — двумерное, *b* — трехмерное изображения.

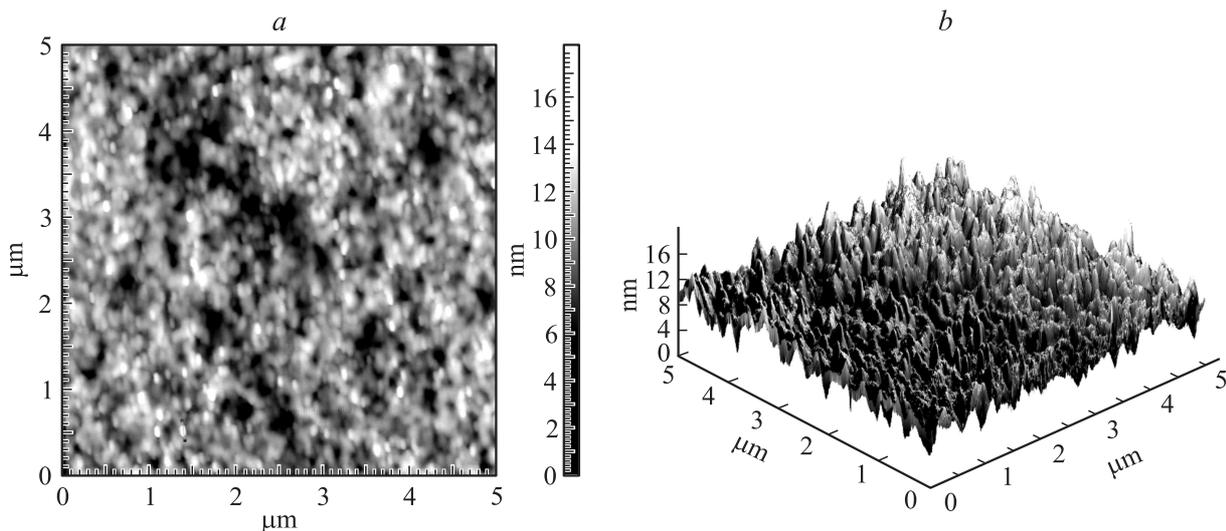


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленки оксида галлия после отжига при 800°C в аргоне, 30 мин: *a* — двумерное, *b* — трехмерное изображения.

сравнению с рельефом после нагрева на воздухе при 100°C (15 мин), но шероховатость пленок увеличивается до 13–18 нм. Заметные структурные изменения наблюдаются в пленках оксида галлия, если отжиг в аргоне проводится при более высоких температурах, но при меньших длительностях.

В результате отжига при 800°C на поверхности пленки появляются отдельные эллипсообразные зерна кристаллической фазы шириной 70 нм и длиной 150 нм, ориентированные в одном направлении (рис. 2). Повышение температуры отжига до 900°C приводит к изменению структуры всей пленки: зарождаются кристаллиты β -фазы Ga_2O_3 (по данным рентгеновского дифракционного анализа), и оксидная пленка становится

поликристаллической; средний размер зерен возрастает до 200–250 нм; шероховатость поверхности увеличивается до 25 нм; снижается плотность разрывов, и пленка становится сплошной (рис. 3). Аналогичное увеличение размеров кристаллитов с повышением температуры отжига наблюдалось в работе [6] для пленок оксида галлия, полученных на кремниевых подложках методом высокочастотного магнетронного напыления.

Влияние режимов отжига на электрические характеристики пленок Ga_xO_y отслеживали по изменению вольт-амперных характеристик и поведению МДП структур на переменном сигнале. Характер зависимости тока (I) от напряжения (U) существенно не изменяется при переходе от прогрева образцов в комнатной атмосфере

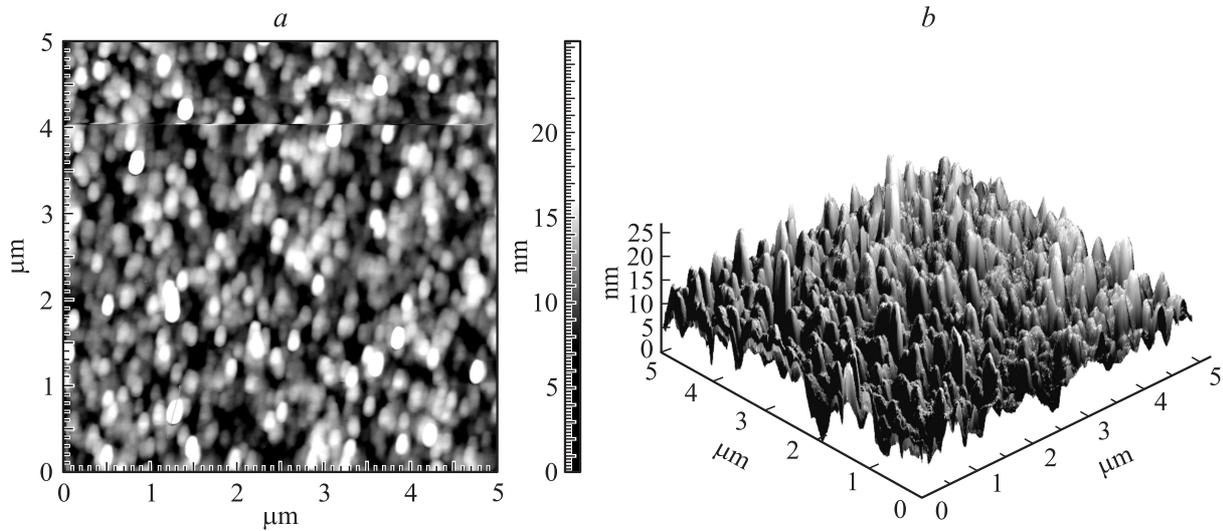


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленки оксида галлия после отжига при 900°C в аргоне, 30 мин: *a* — двумерное, *b* — трехмерное изображения.

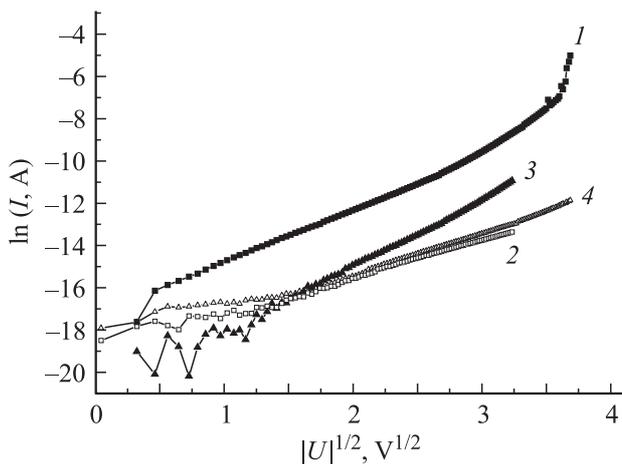


Рис. 4. Прямые (1, 3) и обратные (2, 4) вольт-амперные характеристики структур V/Ni–GaAs–Ga_xO_y–V/Ni после отжига в режимах 600°C, 4 ч (1, 2) и 12 ч (3, 4).

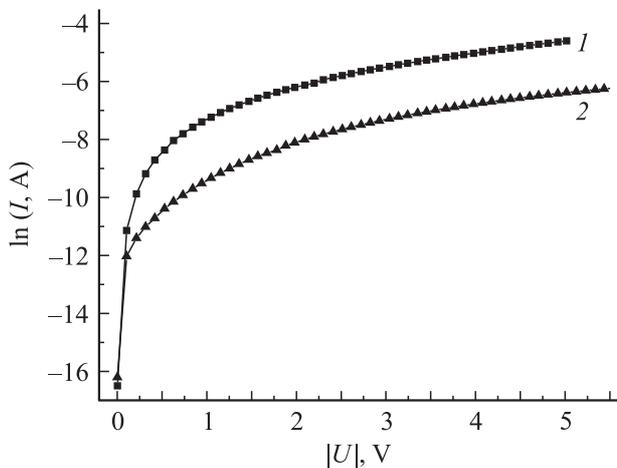


Рис. 5. Прямая (1) и обратная (2) ВАХ структуры после отжига при 800°C в течение 0.5 ч.

при 100°C к отжигу в аргоне при 600°C. Прямые и обратные ВАХ изображаются прямыми в координатах $\ln I = f(U^{1/2})$ (рис. 4). Следует отметить снижение прямых и обратных токов с увеличением времени отжига с 4 до 12 ч. После отжига при 700–900°C зависимость тока от напряжения изменяется (рис. 5), и ВАХ описываются соотношением $\ln I \propto U$.

На рис. 6, *a* и *b* показаны вольт-фарадные и вольт-сименские характеристики структур V/Ni–GaAs–Ga_xO_y–V/Ni, измеренные на частоте 1 МГц, до (кривая 1) и после отжига при $T_{\text{ан}} = 600^\circ\text{C}$, проведенного в течение 4, 8, 12 ч (кривые 2, 3, 4).

На кривых зависимостей емкости C от напряжения U образцов, не подвергнутых отжигу при высокой температуре (кривая 1), и после отжига в течение 4 ч при 600°C (кривая 2), имеется пик при $U \approx 0.1\text{--}0.5$ В (показан отдельно на вставке к рис. 6, *a*). В интервале напряжений от 0.5 до 5.5 В емкость снижается. При $U \geq 5.5\text{--}6.0$ В C резко возрастает и достигает максимального значения (емкость диэлектрика C_d) с повышением напряжения до 10–11 В. При отрицательных потенциалах на положительном электроде емкость снижается пропорционально $|U|^{-0.5}$.

По мере повышения длительности отжига при 600°C ВФХ смещаются в область более высоких положительных напряжений; пик емкости при $U \approx 0.1\text{--}0.5$ В снижается более, чем в 2 раза — с 443 пФ (рис. 6, *a*, кривая 1) до 170–190 пФ после отжига при 600°C в течение 8 и 12 ч (рис. 6, *a*, кривые 3 и 4); повышается напряжение, при котором емкость МДП структуры становится равной C_d (рис. 6, *a*, кривые 2, 3, 4); максимальное значение емкости C_d снижается в 1.4 раза. Таким образом, если длительность отжига пленки оксида галлия при 600°C увеличивать до 8–12 ч, то пик емкости на ВФХ при $U \approx 0.1\text{--}0.5$ В исчезает, и на кривых $C(U)$ в интервале $0 \leq U \leq 9$ В появляется участок независимости емко-

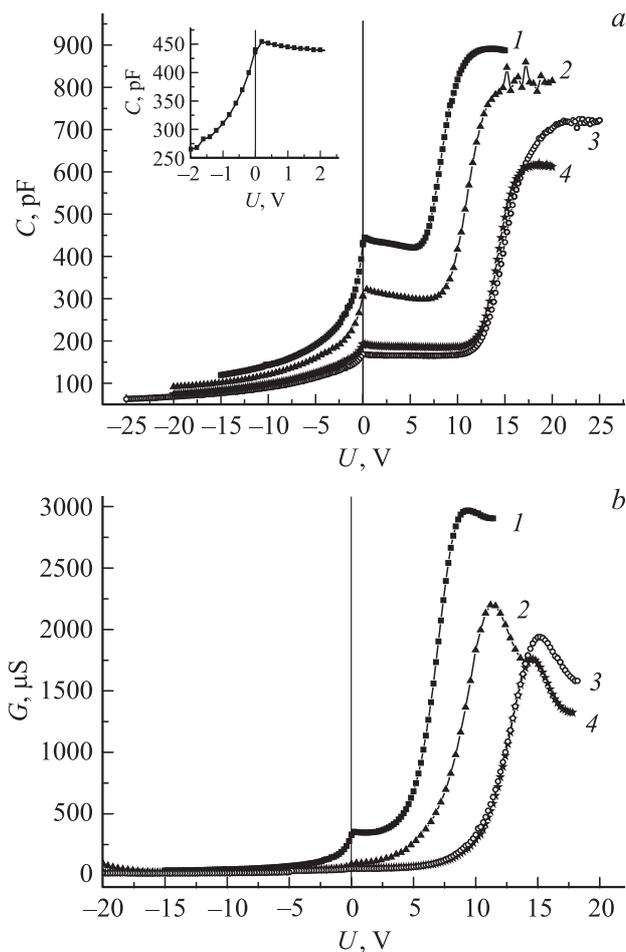


Рис. 6. Вольт-фарадные (а) и вольт-сименсные характеристики (b) структур V/Ni–GaAs–Ga_xO_y–V/Ni до отжига (1) и после отжига при 600°С в течение 4 (2), 8 (3) и 12 ч (4). На вставке (а) — область малых смещений.

сти от напряжения — „полочка“. При отрицательных потенциалах на полевом электроде емкость структур снижается с повышением длительности отжига.

Вольт-сименсные характеристики $G(U)$ независимо от времени отжига при 600°С описываются кривыми с максимумом (G_M), который наблюдается в интервале напряжений, соответствующих участку резкого роста емкости на ВФХ (рис. 6, b). Для структур, не подвергнутых отжигу при высокой температуре, на ВСХ при $U \approx 0.1–0.5$ В имеется пик проводимости (G_p) (рис. 6, b, кривая 1). С увеличением времени отжига ВСХ смещаются в область более высоких положительных значений U ; активная проводимость снижается, исчезает G_p при малых положительных напряжениях; G_M уменьшается в 1.5–2 раза.

Оценка плотности поверхностных состояний (N_t) на границе раздела Ga_xO_y–*n*-GaAs при использовании экспериментальных ВФХ и ВСХ [7] показала, что $N_t \approx (2–4) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ для МДП структур с пленкой оксида галлия без отжига при высокой температуре.

Отжиг в течение 8 и 12 ч при 600°С приводит к снижению N_t до $(1–2) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Существенные изменения ВФХ и ВСХ наблюдаются после отжига пленок оксида галлия в течение 30 мин в аргоне при 700°С и выше (рис. 7, a, b). Зависимости C от U становятся практически симметричными относительно полярности напряжения. На ВФХ исчезает участок резкого роста емкости, и значения C снижаются с повышением положительных и отрицательных потенциалов на полевом электроде (рис. 7, a, кривые 2–4). Таким образом, экспериментально показана связь поведения электрических характеристик на постоянном и переменном сигнале с изменениями структуры оксидной пленки в результате термического отжига.

Аналогичное влияние структуры оксидной пленки на оптические свойства наблюдается при исследовании воздействий излучения видимого диапазона (лампа накаливания) на прямые и обратные токи образцов. При освещении с оптической мощностью $1.7 \cdot 10^{-4}$ Вт прямые (рис. 8, a) и обратные токи структур, прошедших отжиг при 100°С (0.25 ч) и 600°С (4–12 ч), возрастают. При положительных потенциалах (U_{dir}) на полевом элек-

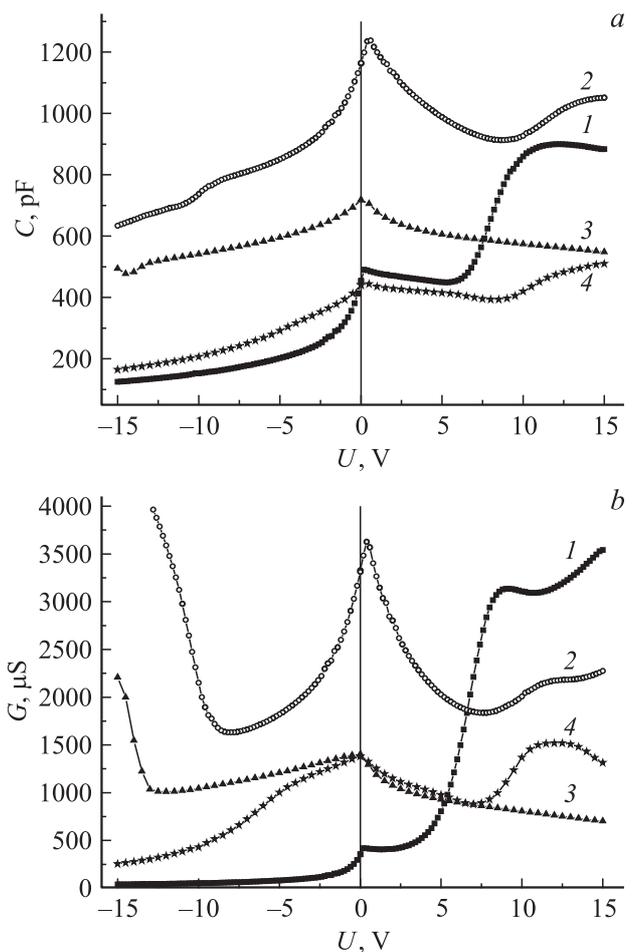


Рис. 7. Влияние температуры отжига на вольт-фарадные (а) и вольт-сименсные характеристики (b) структур V/Ni–GaAs–Ga_xO_y–V/Ni. T_{an} , °С: 1 — 600, 2 — 700, 3 — 800, 4 — 900.

троде ток при освещении I_L больше прямого темнового тока (I_{dir}) при всех смещениях (кроме $U_{dir} = 2 \cdot 10^{-3}$ В) и по направлению совпадает с I_{dir} . На вставке (рис. 8, а) показано поведение прямых токов в интервале малых смещений при освещении и без него.

В отличие от этих данных при освещении структур после отжига при 800°C наибольшие изменения прямых токов наблюдаются в интервале $0 \leq U_{dir} \leq 0.5$ В. В этом интервале смещений прямой ток изменяет направление, но практически совпадает по величине с темновым током при $U_{dir} \geq 0.5$ В (рис. 8, б).

Обратные токи (I_{rev}) при освещении увеличиваются при всех температурах отжига (рис. 9), но величина фотоотклика, определяемая отношением тока при освещении I_L к темновому току I_{rev} , зависит от T_{an} (рис. 10). Максимальный фотоотклик наблюдается в результате отжига при высоких температурах (рис. 10, кривая 5). При $0 \leq U_{rev} \leq 0.5$ В отклик I_L/I_{rev} достигает нескольких тысяч. С повышением обратного смещения на МДП структуре отношение I_L/I_{rev} быстро снижается.

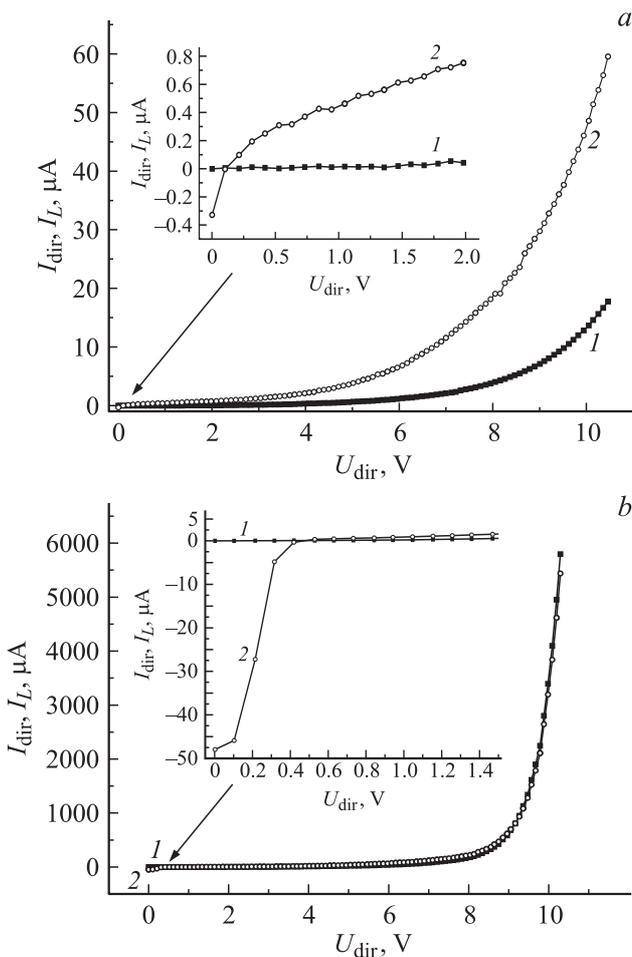


Рис. 8. Прямые ВАХ структуры после отжига при 600°C (в течение 12 ч) (а), при 800°C (в течение 0.5 ч) (б). 1 — темновые ВАХ, 2 — ВАХ при освещении. На вставках — прямые токи в области малых напряжений.

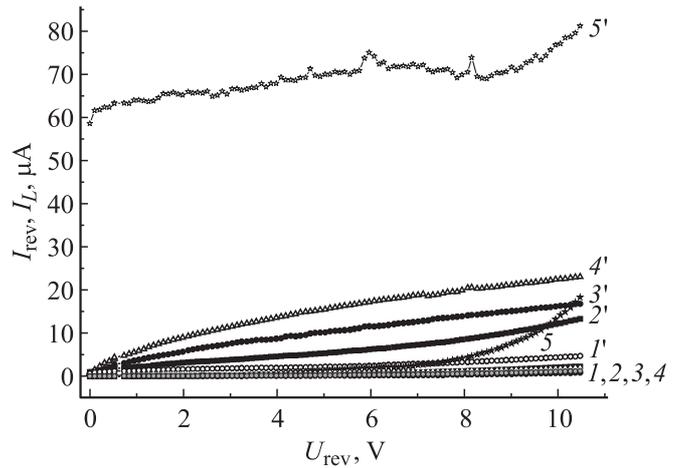


Рис. 9. Обратные ВАХ структур после отжига в режимах: 100°C , (0.25 ч) (1, 1'); 600°C , 4 ч (2, 2'), 8 ч (3, 3'), 12 ч (4, 4'); 800°C , 0.5 ч (5, 5'). (1–5) — темновые ВАХ, (1'–5') — ВАХ при освещении.

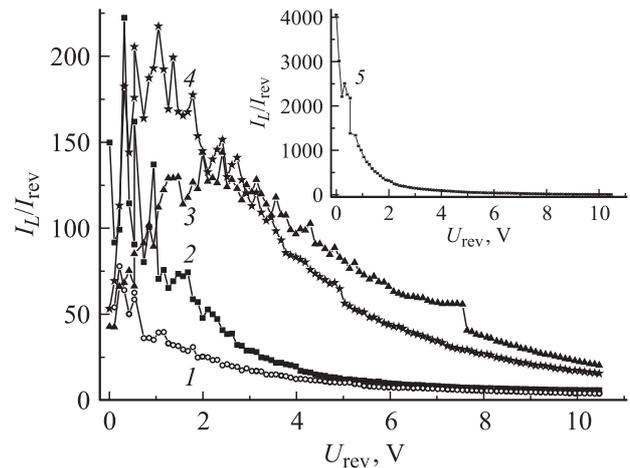


Рис. 10. Зависимости фотоотклика от напряжения структур после отжига в режимах: 100°C , 0.25 ч (1); 600°C , 4 ч (2), 8 ч (3), 12 ч (4); 800°C , 0.5 ч (5).

Наиболее резкий спад I_L/I_{rev} с повышением обратного напряжения U_{rev} наблюдается для структур с максимальной температурой отжига, и более медленное снижение фотоотклика получено для образцов, нагретых на воздухе при 100°C (рис. 10, кривая 1).

4. Обсуждение экспериментальных данных

Полученные результаты объясняются изменением структуры, состава и толщины оксидной пленки в результате воздействий высоких температур и, как следствие, перестройкой границы раздела $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{—GaAs}$. В отличие от анодных пленок оксида галлия [8] зарождение кристаллитов β -фазы в аморфной матрице Ga_xO_y ,

полученной термическим испарением порошка Ga_2O_3 , возможно только в результате отжига при $T_{\text{an}} > 700^\circ\text{C}$.

Сопротивление аморфных пленок после отжига при сравнительно низких температурах, $100\text{--}600^\circ\text{C}$, велико, и ВАХ структур $\text{V}/\text{Ni}\text{--}\text{GaAs}\text{--}\text{Ga}_x\text{O}_y\text{--}\text{V}/\text{Ni}$ определяются в основном процессами в пленке диэлектрика. При прямых смещениях на структуре падением напряжения на области пространственного заряда (ОПЗ) в GaAs можно пренебречь. Рост прямого тока с повышением напряжения (рис. 4), скорее всего, объясняется генерацией электронов с локальных уровней в запрещенной зоне оксида галлия в присутствии сильного электрического поля (эффект Пула–Френкеля). Меньшие значения обратных токов I_{rev} по сравнению с прямыми I_{dir} объясняются распределением напряжения между диэлектрической пленкой и ОПЗ в полупроводнике.

Сдвиг ВФХ в область более высоких положительных напряжений связан с увеличением отрицательного заряда в диэлектрической пленке, возможно, за счет увеличения ее толщины с повышением длительности отжига. На последний факт указывает снижение C_d (рис. 6, *a*) и активной проводимости (рис. 6, *b*) при $U > 0\text{ В}$. Наличие пика на ВФХ и ВСХ при положительных напряжениях $0.1\text{--}0.5\text{ В}$ (рис. 6, *a, b*) обусловлено неравномерным распределением плотности поверхностных состояний по запрещенной зоне GaAs. Длительный отжиг при 600°C снижает и выравнивает распределение N_t по энергии.

Отжиг при 800 и 900°C приводит к кристаллизации оксидных пленок и изменению поведения структур на постоянном и переменном сигнале. В соответствии с данными рис. 7, *a* и *b*, предполагается, что в результате отжига при высоких температурах на границе $n\text{-GaAs}\text{--}\text{Ga}_x\text{O}_y$ образуется изотипный гетеропереход и ВАХ на постоянном токе определяются надбарьерными переходами из полупроводника в оксид и обратно (рис. 5).

Прозрачность пленок, напыленных на подложки GaAs, оценивалась косвенно по величине фототока. Небольшие значения фотоотклика структур с пленками Ga_xO_y после отжига при сравнительно низких температурах, $100\text{--}600^\circ\text{C}$, объясняются их слабым пропусканием. Предполагается, что при освещении структур в видимом диапазоне излучение поглощается в основном в пленке оксида галлия. Рост прямых (рис. 8, *a*) и обратных токов (рис. 9, кривые I' – I') при освещении связан с возбуждением носителей заряда с локальных уровней в запрещенной зоне в зону проводимости Ga_xO_y .

Наиболее прозрачными в видимом диапазоне оказываются пленки после отжига при высоких температурах (рис. 9), т.е. кристаллические пленки. При освещении структуры со стороны оксидной пленки в результате генерации электронно-дырочных пар в GaAs ток при малых обратных напряжениях возрастает в тысячи раз по сравнению с темновым (рис. 10, кривая 5). Дополнительно поведение фотоотклика для структур после отжига при 800°C (0.5 ч) показано на вставке к рис. 10. За счет роста обратного темнового тока с повышением

напряжения отношение I_L/I_{rev} снижается с увеличением U_{rev} . Увеличение коэффициента пропускания пленок оксида галлия с повышением температуры отжига в интервале $700\text{--}880^\circ\text{C}$ наблюдалось в работе [9].

При прямых смещениях отрицательный фототок наблюдается при напряжениях $U_{\text{dir}} \leq (0.4\text{--}0.6)\text{ В}$ для структур после отжига при $T_{\text{an}} \geq 800^\circ\text{C}$ (рис. 8, *b*) и практически отсутствует в образцах, подвергнутых отжигу при более низких температурах (рис. 8, *a*).

Наличие тока короткого замыкания и фотоэдс в образцах после отжига при $T_{\text{an}} \geq 800^\circ\text{C}$ (рис. 8, *b, 9*) говорит о существовании электрического поля, разделяющего носители заряда, генерируемые в приповерхностной области GaAs.

5. Заключение

Изучено влияние температуры и длительности термического отжига на структуру, фазовый состав и электрические характеристики пленок оксида галлия, нанесенных термическим испарением в вакууме на пластины электронного арсенида галлия. Установлено, что переход из аморфной в поликристаллическую структуру наблюдается при температурах отжига $T_{\text{an}} \geq 800^\circ\text{C}$.

Электрические характеристики исследованных образцов на постоянном и переменном сигнале, прозрачность пленок оксида галлия определяются структурой Ga_xO_y и вследствие этого зависят от температуры и длительности отжига.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что температурная обработка пленок оксида галлия в инертной атмосфере является эффективным методом управления их электрическими характеристиками и свойствами границы раздела полупроводник–диэлектрик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (проект № 14.740.11.1425).

Список литературы

- [1] Y. Kokubun, K. Miura, F. Endo, S. Nakagomi. Appl. Phys. Lett., **90**, 031 912 (2007).
- [2] R. Suzuki, S. Nakagomi, Y. Kokubun, N. Arai, S. Ohira. Appl. Phys. Lett., **94**, 22 102 (2009).
- [3] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano. Appl. Phys. Lett., **77**, 4166 (2000).
- [4] T. Oshima, S. Fujita. Phys. Status Solidi C, **5**, 3113 (2008).
- [5] G.X. Liu, F.K. Shan, W.J. Lee, B.C. Shin, S.C. Kim, H.S. Kim, C.R. Cho. Integr. Ferroelectr., **94**, 11 (2007).
- [6] J. Han, K.H. Yoon. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **20**, 879 (2009).
- [7] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. ФТП, **46**, 278 (2012).

- [8] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, Е.П. Найден, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, М.С. Скакунов, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. ФТП, **45**, 1130 (2011).
- [9] M. Orita, H. Ohta, M. Hirano. Appl. Phys. Lett., **77**, 4166 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of annealing in argon on properties of gallium oxide films fabricated by thermal deposition

V.M. Kalygina, V.V. Vishnikina, A.N. Zarubin, V.A. Novikov, Yu.S. Petrova, O.P. Tolbanov, A.V. Tyahzev, S.Y. Tcupiy, T.M. Yaskevich

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

Abstract The effect of annealing temperature on voltage–current, capacitance–voltage, conductance–voltage characteristics and transparency of gallium oxide films was investigated. The films were fabricated using thermal evaporation of Ga_2O_3 powder and deposition on $n\text{-GaAs}$ substrates. It was shown that as-deposited Ga_xO_y films were amorphous and became polycrystalline after annealing at temperatures $T_{\text{an}} \geq 800^\circ\text{C}$. During illumination in visible spectral diapason electrical characteristics and photoresponse of the $\text{V/Ni-GaAs-Ga}_x\text{O}_y\text{-V/Ni}$ samples depended on the structure and the phase composition of the gallium oxide films.