

Электрические характеристики структур n -GaAs–анодная пленка Ga_2O_3 –металл

© В.М. Калыгина[¶], К.И. Валиев, А.Н. Зарубин, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов,
А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич^{¶¶}

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

(Получена 11 января 2012 г. Принята к печати 18 января 2012 г.)

Исследовано влияние кислородной плазмы и термического отжига при 900°C на вольт-фарадные и вольт-сименсные характеристики структур n -GaAs–анодный окисел–металл. В отличие от структур без отжига высокотемпературный отжиг в аргоне в течение 30 мин приводит к появлению зависимости емкости (C) и проводимости (G) от напряжения. Воздействие кислородной плазмы на пленку оксида галлия перед отжигом способствует дополнительному изменению вольт-фарадных и вольт-сименсных характеристик.

1. Введение

Возможность развития МДП-интегральной технологии на основе GaAs сдерживается высокой плотностью поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник. Все попытки решения этой задачи, в которых в качестве изолятора использовался целый ряд аморфных диэлектрических слоев, не привели к положительному результату. Ни в одном из вариантов таких МДП-структур не удалось получить качественную границу раздела диэлектрик–GaAs с малой плотностью поверхностных состояний (ПС), при которой не возникало бы закрепления уровня Ферми на поверхности полупроводника. Несмотря на это, поисковые работы по созданию МДП-структур с низкой плотностью ПС на основе GaAs продолжаются. При этом в качестве изолятора используются не только аморфные диэлектрические слои [1–3], но и кристаллические пленки изоляторов. Обнадешивающие результаты достигнуты с появлением новых методов получения тонких диэлектрических пленок. К ним относятся: магнетронное напыление, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений, фотостимулированное электрохимическое осаждение и золь–гельный метод.

Анодирование — наиболее щадящий способ получения диэлектрической пленки на поверхности полупроводника, который обеспечивает наименьшую энергетическую плотность дефектов на границе раздела диэлектрик–полупроводник.

В данной работе обсуждаются результаты исследований электрических характеристик МДП-структур n -GaAs–анодный окисел– Ga_2O_3 –Me. Оксид галлия имеет ряд модификаций, из которых наиболее устойчивой является β -фаза. В зависимости от соотношения атомов кислорода и галлия β - Ga_2O может быть полупроводником или диэлектриком с шириной запрещенной зоны $E_g = 4.8$ эВ и относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10–14$ [4–8].

Известно, что электрические свойства пленок оксида галлия зависят от способа их изготовления и последующих обработок [9,10]. Электропроводность металлооксидных материалов, к числу которых относится Ga_2O_3 , определяется отношением концентраций атомов кислорода и металла. Поэтому в работе исследованы свойства границы раздела GaAs–диэлектрик в зависимости от времени обработки в кислородной плазме пленок Ga_2O_3 до и после отжига при температуре 900°C .

2. Методика эксперимента

Пленки Ga_2O_3 толщиной 100–200 нм получали методом фотостимулированного электрохимического осаждения на подложках n -GaAs с концентрацией доноров $N_d = (1–2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [9]. Перед нанесением диэлектрика пластины арсенида галлия подвергали стандартной химической очистке.

Подложка GaAs с нанесенной пленкой оксида галлия делилась на несколько частей. Одна часть не подвергалась воздействию кислородной плазмы. Оставшуюся часть пластины делили пополам и обрабатывали в кислородной плазме при 50°C в течение 20 и 50 мин. Процесс обработки заканчивался отжигом в аргоне при 900°C в течение 30 мин.

Заключительный этап изготовления образцов — напыление Cr/Ni-контактов (30 нм — толщина слоя хрома, никеля — 120 нм). Омический контакт к GaAs выполнен в виде сплошной металлической пленки. Верхние контакты к пленке оксида галлия (управляющий электрод — УЭ) наносили через маски диаметром 1 мм. Площадь электрода к оксиду галлия $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$.

Анализ морфологии поверхности пленок оксида галлия до и после отжига проводился с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) „Solver HV“. Структуру и фазовый состав анодных пленок оксида галлия до и после отжига и в зависимости от длительности обработки в кислородной плазме определяли методом рентгеновского дифракционного анализа (XRD-6000). Результаты исследований описаны в работе [10].

[¶] E-mail: kalygina@ngs.ru

^{¶¶} E-mail: tamarik@sibmail.com

Измерения вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-сименсных характеристик (ВСХ) МДП-структур проводились на частоте 10^6 Гц с помощью автоматизированного измерительного комплекса на основе прибора Е7-12. Специально разработанная программа позволяла одновременно измерять ВФХ и ВСХ.

3. Результаты эксперимента

Анализ XDR-спектров показал, что после отжига в аргоне при 900°C пленки оксида галлия в основном состоят из кристаллитов β -фазы Ga_2O_3 , ориентированных в направлении $[400]$. При увеличении времени обработки в кислородной плазме до 50 мин перед отжигом при 900°C в пленках появляются кристаллиты β - Ga_2O_3 с ориентацией в направлениях $[002]$, $[\bar{1}12]$ и $[600]$ [10]. Предполагается, что внедрение кислородных атомов в решетку Ga_2O_3 перед термическим отжигом при высокой температуре способствует образованию кристаллитов β -фазы с различными кристаллографическими плоскостями.

Согласно данным, полученным с помощью АСМ, пленки оксида галлия без предварительной обработки в кислородной плазме состоят из зерен, которые в плоскости подложки имеют форму квадратов со стороной 600–700 нм. Обработка пленок в кислородной плазме приводит к изменению формы зерен, которые приобретают более округлую форму. С увеличением времени воздействия кислородной плазмы уменьшается средняя площадь зерен при одновременном их росте в высоту [10]. Таким образом, отжиг в аргоне анодных пленок Ga_2O_3 при высокой температуре, предварительно подвергнутых обработке в кислородной плазме, приводит к изменению размеров и формы зерен, появлению нового рельефа поверхности Ga_2O_3 .

Вольт-фарадные характеристики для образцов, без отжига и не подвергнутых воздействию кислородной плазмы, практически симметричны относительно знака потенциала на управляющем электроде в интервале напряжений $-15 \leq U \leq +15$ В (рис. 1, кривая 1). При переходе от отрицательных смещений к положительным емкость структур C увеличивается не больше чем на 3%.

Проводимость образцов на переменном сигнале (G) при отрицательных смещениях не зависит от напряжения, а при положительных — возрастает (рис. 1, кривая 2). На кривых зависимостей G от U имеется максимум при $U = 7$ В. Анализ вольт-фарадных и вольт-сименсных характеристик показывает, что при использованной методике изготовления исследованные образцы оказываются структурами конденсаторного типа.

В результате термического отжига изменяется структура и морфология поверхности оксидной пленки [10]. Кроме того, как показано в работе [11], после отжига при 900°C в несколько раз снижается толщина пленок, что приводит к изменению вида ВФХ и ВСХ (рис. 2 и 3).

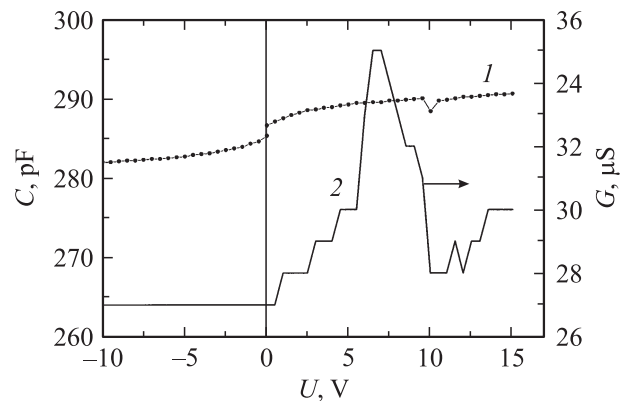


Рис. 1. Вольт-фарадная (1) и вольт-сименсная (2) характеристики для образцов без обработки пленки оксида галлия в кислородной плазме и без термического отжига.

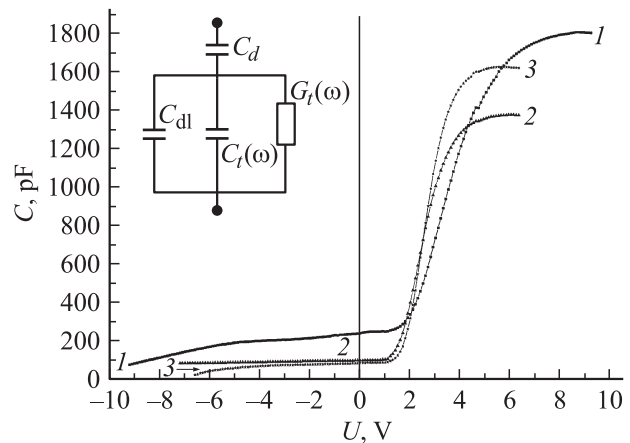


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики МДП-структур n -GaAs-анодный окисел-Ме до и после обработки оксидной пленки в кислородной плазме, мин: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 50. На вставке — предполагаемая эквивалентная схема МДП-структуры.

На рис. 2 изображены ВФХ для образцов после отжига пленки оксида галлия без обработки (рис. 2, кривая 1) и после воздействия кислородной плазмы в течение 20 и 50 мин (рис. 2, кривые 2 и 3). На $C-U$ -зависимостях можно выделить три наиболее характерных участка. Для образцов с пленкой оксида галлия без обработки в кислородной плазме при отрицательных потенциалах на управляющем электроде и при переходе к положительным значениям в интервале от $-6 \leq U \leq +1$ В емкость монотонно возрастает. При напряжениях выше 1 В на ВФХ наблюдается участок модуляции: с повышением напряжения емкость C резко возрастает. В интервале $U \geq (5.5-7.7)$ В емкость МДП-структур достигает максимального значения и не зависит от напряжения (рис. 2, кривая 1).

Следует подчеркнуть, что для образцов, полученных на одной подложке, с пленкой оксида галлия, не подвергнутой обработке в кислородной плазме, наблюдается

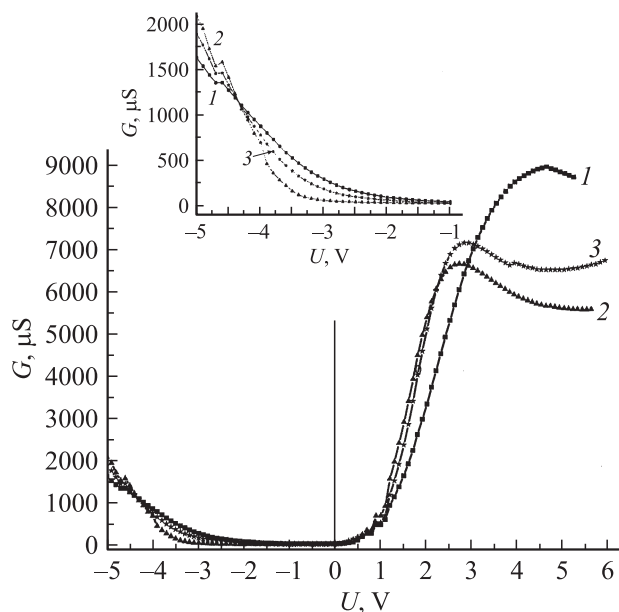


Рис. 3. Вольт-сиemensные характеристики МДП-структур n -GaAs–анодный окисел–Me до и после обработки оксидной пленки в кислородной плазме, мин: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 50. На вставке показаны зависимости $G(U)$ при отрицательных смещениях в увеличенном масштабе.

большой разброс ВФХ и ВСХ. Крутизна ВФХ (dC/dU) на участке модуляции для разных образцов составляет (490–890) пФ/В (см. таблицу); максимальные значения емкости, соответствующие емкости диэлектрика C_d , также значительно отличаются и лежат в интервале значений (1400–1800) пФ. При нулевом напряжении для разных образцов $C(0) = (300–350)$ пФ.

После обработки пленок оксида галлия в кислородной плазме в течение 20 мин ВФХ образцов претерпевают существенные изменения (рис. 2, кривая 2). Максимальные значения емкости образцов снижаются в среднем на 300–400 пФ и для ряда структур составляют 1380–1530 пФ. Заметно уменьшается разброс характеристик образцов, измеренных на одной подложке. В интервале $-4.5 \leq U \leq +1.0$ В емкость МДП-структур практически не зависит от напряжения. Крутизна ВФХ на участке модуляции увеличивается и снижаются напряжения U_d , при которых емкость выходит на насыщение (см. таблицу). Значения емкости при $U = 0$ уменьшаются в 2–3 раза, и $C(0)$ в среднем равна 110 пФ.

Увеличение длительности обработки пленок Ga_2O_3 в кислородной плазме до 50 мин приводит к дальнейшему снижению разброса характеристик образцов, полученных на одной подложке. Среднее значение максимальной емкости увеличивается по сравнению с C_d образцов с пленкой, обработанной в кислородной плазме в течение 20 мин (рис. 2, кривая 3).

Участок модуляции на ВФХ наблюдается в узком диапазоне напряжений $U = (1.5–3.0)$ В. Крутизна характеристик dC/dU на этом участке повышается по сравне-

нию со структурами с диэлектрическими пленками без обработки и после обработки в кислородной плазме в течение 20 мин. В среднем dC/dU для образцов с пленкой, обработанной в кислородной плазме в течение 50 мин, составляет (870–890) пФ/В (см. таблицу). В диапазоне $-4 \leq U \leq +1$ В емкость МДП-структур по-прежнему не зависит от напряжения (рис. 2, кривая 3).

На вольт-сиemensных характеристиках МДП-структур при положительных потенциалах на управляющем электроде имеется максимум (рис. 3). Напряжение U_{max} , соответствующее максимальной проводимости (G_{max}), равно 4.6 В для структур с пленкой оксида галлия без обработки в плазме и снижается до 2.8 В после воздействия на диэлектрическую пленку кислородной плазмы в течение 20 и 50 мин (см. таблицу). При этом максимальная проводимость при положительных смещениях оказывается меньше по сравнению с соответствующими значениями для образцов с пленкой Ga_2O_3 без обработки в кислородной плазме.

Для структур с пленкой оксида галлия без обработки в плазме проводимость практически не зависит от напряжения в области отрицательных смещений примерно до -2 В (см. вставку на рис. 3). При более высоких отрицательных потенциалах на управляющем электроде начинается заметный рост G . После обработки оксидной пленки в кислородной плазме напряжения, соответствующие росту проводимости с повышением напряжения, увеличиваются до 3.0–3.5 В.

4. Обсуждение результатов эксперимента

Как показали данные, полученные с помощью АСМ и рентгеновского дифракционного анализа, аморфная до отжига пленка Ga_2O_3 становится поликристаллической после отжига. В результате обработки в кислородной плазме увеличивается размер кристаллитов β -фазы [9,11]. Структурные изменения пленки оксида галлия оказывают влияние на свойства границы раздела арсенид галлия–диэлектрик, включая снижение емкости при $U = 0$, а также изменения максимальных значений емкости при больших положительных напряжениях.

Увеличение напряжений, соответствующих началу роста G в области отрицательных напряжений, после обработки пленок в кислородной плазме объясняется снижением вакансий кислородных атомов, играющих роль донорных центров в пленке оксида галлия [9].

В таблице приведены некоторые параметры границы раздела GaAs– Ga_2O_3 в зависимости от времени воздействия кислородной плазмы на оксидную пленку.

Толщину диэлектрических пленок d находили из максимального значения емкости МДП-структуры при положительных напряжениях, полагая диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 10$ для оксида галлия [9,10].

Напряжение плоских зон U_{pb} определяли из экспериментальной зависимости C от U , используя расчетное

Параметры МДП-структур до и после обработки оксидной пленки в кислородной плазме

Время обработки, мин	C_d , пФ	U_d , В	C_{\min} , пФ	dC/dU , пФ/В	G_{\max}/ω , 10^{-9} мкс·с	U_{pb} , В	U_{th} , В	$10^{12} N_t$, эВ $^{-1}$ см $^{-2}$
0	1800	8.7 ± 0.3	221	490 ± 4	3.3	4.1 ± 0.1	-0.51	3.2
20	1380	5.4 ± 0.2	123	776 ± 9	2.6	3.8 ± 0.1	-2.98	4.0
50	1664	4.4 ± 0.2	101	890 ± 14	3.1	3.2 ± 0.1	-3.33	4.6

значение емкости плоских зон

$$C_{pb} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d + \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_s}\right)L_{Dn}}, \quad (1)$$

где

$$L_{Dn} = \sqrt{\frac{kT\epsilon\epsilon_0}{e^2 N_d}}, \quad (2)$$

$\epsilon_s = 12.8$ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, остальные обозначения — общепринятые. Для расчета порогового напряжения

$$U_{thr} = U_{pb} - 2|\varphi_b| - \left(\sqrt{4\epsilon_s\epsilon_0 e N_d \varphi_b} + 2e^2 N_t \varphi_b\right) S / C_d, \quad (3)$$

при котором возникает инверсия, необходимо знать энергетическую плотность поверхностных состояний N_t и объемный потенциал $\varphi_b = kT \ln \frac{N_d}{n_i}$ [12].

Для оценки энергетической плотности поверхностных состояний (ПС) использовали соотношения, полученные в работе [13] для упрощенной эквивалентной схемы (см. вставку на рис. 2). Если пренебречь флуктуациями поверхностного потенциала, то элементы эквивалентной схемы имеют следующий смысл: C_{dl} — емкость обеденного слоя;

$$C_t(\Omega) = S e^2 N_t (F_s) \operatorname{arctg}(\Omega) / \Omega \quad (4)$$

— дифференциальная емкость, обусловленная перезарядкой поверхностных состояний, энергетические уровни которых совпадают с уровнем Ферми на поверхности полупроводника F_s ;

$$G_t(\Omega) / \omega = S e^2 N_t (F_s) \ln(1 + \Omega^2) / 2\Omega \quad (5)$$

— активная проводимость, связанная с перезарядкой ПС;

$$\Omega = \omega \exp[e|\varphi_s|/kT] / v_n \sigma_n n_0 \quad (6)$$

— безразмерная частота.

В формулах (4)–(6): $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота; σ_n — сечение захвата электрона на акцепторные поверхностные состояния; v_n — средняя тепловая скорость электрона; $n_s = n_0 \exp[e\varphi_s/kT]$ — концентрация электронов в приповерхностной области полупроводника; n_0 — концентрация электронов в объеме полупроводника; φ_s — поверхностный потенциал. При выводе соотношений (4)–(6) предполагалось, что плотность ПС не очень резко зависит от их энергетического положения.

При использовании мостового метода для исследования характеристик МДП-структур измеряются параллельно включенные емкость C и проводимость G , из которых путем пересчета получают C_{sc} и C_t [13]:

$$C_{sc}(\omega) = \frac{\omega^2 C_d^2 C - C_d(G^2 + \omega^2 C^2)}{G^2 + \omega^2(C_d - C)^2}, \quad (7)$$

$$G_t(\omega) / \omega = \omega C_d^2 G / [G^2 + \omega^2(C_d - C)^2], \quad (8)$$

где

$$C_{sc}(\omega) = C_{dl} + C_t(\omega). \quad (9)$$

Так как $|\varphi_s|$ является функцией U , то при фиксированной частоте ω в зависимости от величины и полярности потенциала на управляющем электроде возможно выполнение двух неравенств: $\Omega \gg 1$ и $\Omega \ll 1$. В области напряжений, когда модуль φ_s велик, $\Omega \gg 1$, и перезарядка поверхностных состояний под действием тестового сигнала не происходит. Согласно уравнению (9), емкость области пространственного заряда принимает минимальное значение

$$(C_{sc})_{\min} = C_{dl} \quad (10)$$

и может быть представлена выражением

$$C_{dl} = S \left(\frac{\epsilon_s \epsilon_0 e N_d}{2|\varphi_s|} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Емкость C_{dl} можно найти, определив минимальное значение емкости C_{\min} на ВФХ при больших отрицательных смещениях на МДП-структуре ($\Omega \gg 1$):

$$\frac{1}{C_{\min}} = \frac{1}{C_d} + \frac{1}{C_{dl}}. \quad (12)$$

С увеличением положительного напряжения на МДП-структуре при неизменной частоте тестового сигнала $|\varphi_s|$ уменьшается и в соответствии с выражением (6) снижается Ω . Чтобы Ω понизилось на 2 порядка и выполнялось условие $\Omega \ll 1$, необходимо, чтобы модуль φ_s уменьшился на 0.12 эВ ($4.65kT$ при 300 К). С учетом выражений (1) и (6)

$$(C_{sc})_{\max} = C_{dl} + S e^2 N_t (F_s). \quad (13)$$

Используя формулы (7), (9) и (10), можно оценить энергетическую плотность поверхностных состояний:

$$(C_{sc})_{\max} = C_{dl} + 0.56 S e^2 N_t (F_s). \quad (14)$$

На экспериментальных кривых зависимости G от U имеется максимум (рис. 2, кривая 2). Аналогичный вид имеют кривые G_t/ω от U . В соответствии с формулами (5) и (6) максимальное значение зависимости G_t/ω от U примерно равно

$$\left(\frac{G_t}{\omega}\right)_{\max} \approx 0.4S e^2 N_t (F_s). \quad (15)$$

Представив измеренные ВФХ и ВСХ в соответствующих координатах согласно выражению (8) и используя формулу (15), оценили энергетическую плотность поверхностных состояний $N_t = (3-4) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$. С учетом полученных значений N_t и $e\varphi_b = 0.583 \text{ эВ}$ пороговые напряжения U_{th} составляют $-(3.2-3.8) \text{ В}$ (см. таблицу).

5. Заключение

Исследовано влияние термического отжига и обработки в кислородной плазме пленок Ga_2O_3 на электрические характеристики МДП-структур n -GaAs–анодный окисел–Ме. Установлено влияние времени воздействия кислородной плазмы на зарождение кристаллитов β -фазы с различной ориентацией. Обработка в кислородной плазме приводит к изменению формы зерен и морфологии поверхности пленки оксида галлия. С увеличением времени воздействия кислородной плазмы уменьшается средняя площадь зерен при одновременном их росте в высоту.

Емкость и проводимость структур n -GaAs–анодный окисел–Ме, не подвергнутых термическому отжигу, слабо зависят от величины и полярности напряжения. Отжиг анодных пленок Ga_2O_3 при 900°C в течение 30 мин приводит к резкому изменению электрических характеристик образцов, включая появление зависимости емкости и проводимости от напряжения и его полярности. ВФХ и ВСХ приобретают вид, характерный для МДП-структур.

Воздействие кислородной плазмы на анодные пленки оксида галлия перед отжигом также способствует изменению электрических характеристик исследованных структур, включая резкое снижение разброса характеристик образцов по подложке, уменьшение напряжения плоских зон и повышение крутизны ВФХ на участке модуляции. Пороговые напряжения увеличиваются от -0.5 до -3.3 В .

Используя экспериментальные зависимости $C-U$ и $G-U$ для МДП-структур после отжига, определены энергетические плотности поверхностных состояний на границе раздела n -GaAs–оксид галлия при разных временах воздействия кислородной плазмы. Среднее значение энергетической плотности поверхностных состояний составляет $(3-4) \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“

ГК № 14.740.11.1425, ГК № 16.513.11.3068, ГК № 16.523.11.3009.

Список литературы

- [1] X. Li, C. Xia, X. He, G. Pei, J. Zhang, J. Zu. 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. Miyata, T. Nakatani, T. Minami. Superficies y Vacio, **9**, 70 (1999).
- [5] 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**, 666 (1995).
- [6] M. Ogita, K. Kobayashi, Y. Yamada, Y. Nakanashi, Y. Hatanaka. Indust. Elect. Soc., **1**, 137 (2001).
- [7] M. Fleisher, L. Hollbauer, E. Born, H. Meixner. I. Am. Cerain. Soc., **80** (8), 2121 (1997).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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**, 1130 (2012).
- [11] C.-T. Lee, H.-W. Chen, F.-T. Hwang, H.-Y. Lee. J. Electron. Mater., **34**, 282 (2005).
- [12] S.A. Lee, W.J. Lee, S.Y. Jeong. J. Korean Phys. Soc., **47**, S292 (2005).
- [13] В.И. Гаман, Н.Н. Иванова, В.М. Калыгина, Е.Б. Судакова. Изв. вузов. Физика, № 11, 99 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical characteristics of n -GaAs–anodic oxide Ga_2O_3 –metall structures

V.M. Kalygina, K.I. Valiev, A.N. Zarubin, Y.S. Petrova, O.P. Tolbanov, A.V. Tyahzev, T.M. Yaskevich

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

Abstract The influence of oxygen plasma and thermal annealing at 900°C on the capacitance-voltage and the conductance-voltage characteristics of n -GaAs–anodic oxide Ga_2O_3 –metall structures were studied. Annealing in argon for 30 min results to dependence of the capacitance (C) and conductance (G) on the voltage, as opposed to the structures without annealing. The effect of oxygen plasma on the gallium oxide film before annealing contributes to an additional change in $C-U$ and $G-U$ dependences.