

АНАЛИЗ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК ZnO:RE НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ ТЕРМАНА

© 2012 В. В. Малютина-Бронская, О. А. Гребенщиков, В. Б. Залесский, Т. Р. Леонова

Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 28.08.2012 г.

Аннотация. Методом магнетронного распыления на постоянном токе получены пленки ZnO, легированные редкоземельными элементами (эрбием и европием), на кремниевых подложках. Сформированы МОП-структуры и измерены их высокочастотные вольт-фарадные характеристики. Для структур Al-Ni/ZnO:RE/Si методом Термана получены основные параметры и спектры плотности поверхностных состояний.

Ключевые слова: магнетронное распыление, вольт-фарадные характеристики, метод Термана, ZnO, поверхностные состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка (ZnO) является широкозонным полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при комнатной температуре. Для получения оксида цинка могут быть использованы различные методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное напыление, электрохимическое осаждение, золь-гель [1—8]. Технология магнетронного распыления мишеней представляет собой относительно простой, низкотемпературный и контролируемый метод для получения ZnO-пленочных покрытий высокого качества [9].

Благодаря своим оптоэлектронным свойствам, ZnO пленки и структуры на их основе широко исследуются для применения в различных областях опто- и микроэлектроники, таких как прозрачно-проводящие покрытия солнечных элементов, антиотражающие покрытия, фотопринимающие и фотоизлучающие устройства, газовые сенсоры, варисторы и др. [10].

В последнее время отмечено значительное увеличение интереса к исследованию структуры, оптических и электрических свойств пленок на основе легированных пленок ZnO. Легирование различными элементами приводит к варьированию функциональных оптических и электрических свойств исходных пленок [11, 12]. В частности, трехвалентные ионы редкоземельных металлов лантанидов (от церия до лютеция), изменяют оптические свойства исходной пленки, обуславливают

люминесценцию в видимом диапазоне благодаря оптическим переходам [13].

Определяющее влияние на электрические и оптические свойства структуры, в частности гетеропереходов, оказывают как свойства поверхности полупроводника, так и несовершенства границы раздела между двумя материалами. При этом несовершенство границы проявляется либо в образовании значительного количества собственных дефектов, либо в скоплении на границе раздела большого количества примесей, которые могут образовывать промежуточный химический слой. Оксид цинка в отличие от классических полупроводников (кремний, германий) обладает трудно контролируемым составом точечных дефектов кристаллической структуры и остаточных примесей, что приводит к появлению в запрещенной зоне богатого спектра электронных состояний. Наличие моноэнергетических уровней, вызванных быстрыми поверхностными состояниями на гетерогранице, также играет роль в фотоэлектрических процессах. Поэтому получение информации о свойствах границы раздела может оказаться эффективным при изучении структурно-фазовых и электрических характеристик метал-оксидных пленок ZnO, поскольку эта задача имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Одним из информативных и неразрушающих методов получения информации о границе раздела является метод высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ). Важнейшим параметром, характеризующим свойства

границы раздела, является плотность поверхностных состояний (ППС). Из экспериментальных ВФХ можно определить плотность поверхностных состояний различными методами в зависимости от частоты тестового сигнала [14]. Одним из методов, получившим широкое распространение, является дифференциальный метод, или метод Термана [15]. Данный метод основан на сравнении экспериментальной высокочастотной емкости структуры металл — окисел — полупроводник (МОП), где в качестве диэлектрика обычно используется оксид кремния, с теоретической расчетной емкостью идеальной МОП-структуры с такими же величинами толщины окисла и легирующей концентрации в подложке.

В настоящей работе представлены результаты расчета методом Термана ВЧ ВФХ структур металл-оксид-полупроводник Al-Ni/ZnO;RE/Si, полученных реактивным магнетронным распылением. Цель работы — получить новую информацию о свойствах границы раздела оксид цинка — кремний и теоретически ее проанализировать.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методом реактивного магнетронного распыления были получены пленки ZnO легированные редкоземельными металлами (РЗМ) Er и Eu. В качестве мишеней использовались мишени из чистого цинка с добавками солей РЗМ. Соотношение содержания цинка и редких земель выбиралось таким образом, чтобы осаждаемая ZnO пленка содержала 0.7—1 ат. % РЗМ. Напыление производилось в среде аргона с добавлением 20 % кислорода. В качестве подложек использовались КЭФ 0,5, КДБ-1. После синтеза проводились термиче-

ские отжиги на воздухе в температурном диапазоне 400 °С для структур ZnO:Eu/Si и 900 °С для структур ZnO:Er/Si.

Из данных сканирующей электронной микроскопии поперечного сечения пленок ZnO, легированных РЗМ, было получено, что толщина их составляет порядка 1000 нм. Пленки ZnO, легированные Er, представляют собой плотно упакованные структуры с практически гладкой поверхностью и размерами зерен ~ 100 нм. В то же время, для пленок ZnO, легированных Eu, характерны большие зерна, с размерами в области ~ 250 нм. Таким образом, методом магнетронного напыления получены полупроводниковые слои оксида цинка без пористости, с плотной упаковкой кристаллитов [16].

Для получения МОП-структур на стандартной промышленной установке методом термического напыления через биметаллические маски круглой формы площадями 1 мм² проводилось напыление Ni — Al контактов на поверхность легированных пленок ZnO. Омический контакт на кремнии осуществлялся с помощью In-Ga пасты.

Измерения высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВЧ ВФХ) на частоте 1 МГц производились на измерителе иммитанса E7-20 с амплитудой сигнала 20 мВ и разверткой по напряжению от -15 В до +15 В при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оксиды металлов, в частности ZnO, в зависимости от степени отклонения от стехиометрии могут отличаться электронной проводимостью и проявлять как полупроводниковые, так и диэлектрические свойства. На рис. 1 показаны типичные ВЧ ВФХ МОП-структур, на которых четко про-

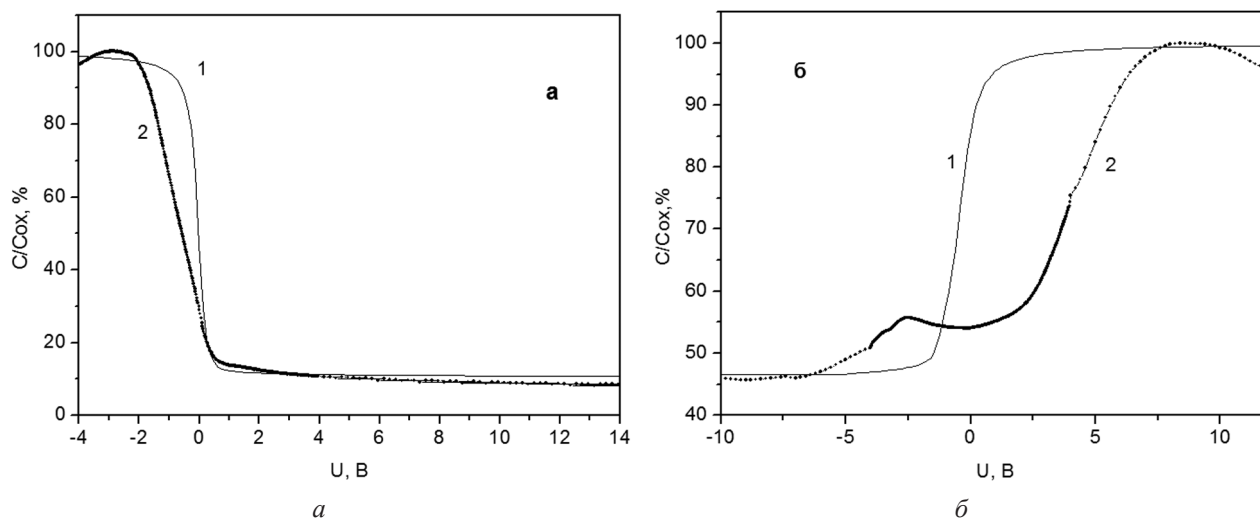


Рис. 1. Вольт-фарадные характеристики структур Al-Ni/ZnO:Eu/Si (а) и Al-Ni/ZnO:Er/Si (б), где 1 — теоретическая идеальная ВФХ, 2 — экспериментальная ВФХ

слеживаются области обогащения, обеднения и инверсии. Исходя из этого, для расчета дифференциальной емкости исследованной системы использовалась классическая теория анализа МОП-структур, где в качестве окисла выступал оксид цинка с заданной диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 7,9$. Используя методику расчета ППС МОП-структуры методом Термана [14], разработана компьютерная программа, позволяющая на основе экспериментальных ВЧ ВФХ определять ППС- $N_{ss}(\varphi)$, а также основные параметры МОП-структуры (напряжение плоских зон, пороговое напряжение, плотность поверхностного заряда, заряд в обедненной области).

Как видно из рис. 1, в области обогащения не наблюдается плато, характерное для диэлектриков. Наличие спада емкости в области обогащения ВЧ ВФХ может быть обусловлено тем, что электрические свойства оксидов металлов в значительной степени определяются дефектностью кристаллической решетки, а также наличием поверхностной и межзеренной электропроводностей, обуславливающих прохождение тока через окисел. В области обеднения ВЧ ВФХ (рис. 1) наблюдаются незначительная ступенька (см. рис. 1, от 0 В до +2 В) и максимум (от -2 В до -8 В) для пленок оксида цинка, легированного европием и эрбием соответственно. В работе [16] нами были исследованы частотные зависимости ВФХ исследуемых структур и было получено, что интенсивность данного максимума уменьшается с увеличением частоты и увеличивается с увеличением освещенности для частот 500 кГц и 1 МГц. Если частота достаточно высока, то глубокий дискретный уровень не успевает перезарядиться за период колебания, и на ВФХ наблюдается ступенька — участок смещений по напряжению с неизменной емкостью. Если же заполнение уровня успевает за период колебания существенно измениться, то емкость МОП-

структуры изменяется и при большой концентрации глубоких центров может возрасти вплоть до емкости диэлектрика. Отжиги при температурах, больших 600 °С, приводят к образованию более мелких кристаллитов (порядка 100 нм), что в свою очередь отражается в виде хорошо просматриваемых максимумов на ВЧ ВФХ. На основании полученных данных можно сделать предположение, что наблюдаемая нами особенность на ВФХ связана с наличием дискретных состояний, вызванных как введением легирующей примеси, так и строением пленки.

На рис. 1 представлены экспериментальные ВЧ ВФХ структур Al-Ni/ZnO:Eu/Si и Al-Ni/ZnO:Er/Si и теоретические ВЧ ВФХ идеальной МОП-структуры (без наличия поверхностных состояний). Экспериментальная ВФХ для Al-Ni/ZnO:Er/Si (рис. 1 б) имеет незначительное смещение в сторону положительных значений напряжений относительно теоретически рассчитанной ВФХ. Это свидетельствует о наличии фиксированного заряда в диэлектрике, равного примерно $5,96 \cdot 10^{-9}$ Кл/см². Полученные данные согласуются с тем, что в ZnO преобладают дефекты донорного типа [17]. Основные параметры границы раздела ZnO:RE/Si структур, полученные из расчетных данных, представлены в табл.

Как видно из рис. 2, ППС имеет классическую U-образную форму для кремневых МДП-структур и непрерывный энергетический спектр быстрых состояний. Плотность состояний возрастает по мере удаления от середины запрещенной зоны. Величина плотности состояний в минимуме имеет некоторый разброс значений $(1,4 \div 1,8) \cdot 10^9$ см⁻² эВ⁻¹ для Al-Ni/ZnO:Eu/Si и $(6,2 \div 9,7) \cdot 10^8$ см⁻² эВ⁻¹ для Al-Ni/ZnO:Er/Si.

Максимальное значение емкости моноэнергетических поверхностных состояний, наблюдающееся при совпадении уровня Ферми на поверхности кремния с энергетическим положением

Таблица. Параметры структур Al-Ni/ZnO:Er, Eu/Si

Параметр	Единица измерения	ZnO:Er/Si	ZnO:Eu/Si
Емкость окисла	пФ	122,33	416,33
Емкость плоских зон	пФ	92,01	128,64
Напряжение плоских зон	В	3,99	-0,04
Напряжение пороговое	В	3,01	0,45
Встроенный заряд	Кл/см ²	$5,96 \cdot 10^{-9}$	$-2,77 \cdot 10^{-9}$

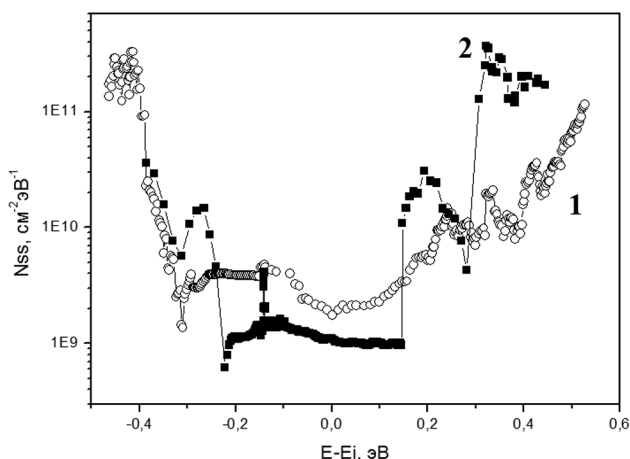


Рис. 2. Плотность поверхностных состояний структур Al-Ni/ZnO:Eu/Si (1) и Al-Ni/ZnO:Er/Si (2)

этого дискретного состояния, равно $q^2 N_s / (4kT)$, где q — заряд электрона; N_s — концентрация поверхностных состояний на моноуровне; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура [18]. Поскольку ширина максимума на ВФХ на рис. 2 б на половине его высоты превышает теоретическую величину ($\sim 4kT/q$) термического размытия уровня, это может свидетельствовать о достаточно широком энергетическом диапазоне моноэнергетических поверхностных состояний, тем не менее, выделяющихся в виде пика на фоне обычного непрерывного спектра поверхностных состояний [18, 19]. Оценочное значение концентрации N_s составляет порядка $(4,5 \div 5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследованы высокочастотные вольт-фарадные характеристики структур металл-окисел-полупроводник, где в качестве окисла выступают пленки ZnO легированные редкоземельными элементами Er и Eu. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики в области обеднения имеют особенность в виде максимума, связанную с наличием структурных дефектов (наличие микроструктурированного строения пленки, наличие легирующей примеси). Традиционная методика, разработанная для исследования границ раздела кремниевых МОП-структур, была использована для исследования МОП-структур, где в ка-

честве окисла используется окись металла (ZnO). С помощью метода Термана получены основные параметры и спектр плотности поверхностных состояний. Полученные параметры структур ZnO:RE/Si свидетельствуют о низкой концентрации поверхностных состояний, сравнимых с кремниевыми структурами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu M.-S., Shin W.-C., Tsai W.-H. // J. Phys. D, Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 943.
2. Nakamura K., Shoji T., Hee-Bong K. // Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett. 2000. V. 39. P. 534.
3. Gyani A. K., Khan O. F. Z., Brien P. O. // Thin Solid Films. 1989. V. 182. P. L1
4. Ma J., Ji F., Ma H.-I., et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1995. V. A 13. P. 92.
5. Nassern S., Iqbal M., Hussani K. // Sol. Energy Mater. 1993. V. 31. P. 155.
6. Minami T., Sonohara H., Takata S. // Jpn. J. Appl. Phys. Par 2: Lett. 1994. V. 33. P. 743.
7. Paraguay F. D., Estrada W. L., Acosta D. N. R. // Thin Solid Films. 1992. V. 350. P. 192.
8. Kamalasanan M. N., Chandra S. // Thin Solid Films. V. 288. P. 112.
9. Залесский В. Б., Леонова Т. Р., Гончарова О. В. // ФХТ. 2005. Т. 6 В. 1. С. 44.
10. Ozgür U., Hofstetter D., Morkoç H. // Proceedings of the IEEE 2010. V. 98. № 7. P. 1255.
11. Khomchenko V. S. // Superlattices and Microstructures. 2007. V. 42. P. 94.
12. Абдуев А. Х., Ахмедов А. К., Асваров А. Ш. // ФТП. 2010. Т. 44. В. 1. С. 34.
13. Мездрогина М. М., Еременко М. В., Голубенко С. М. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1155.
14. Колешко В. М., Каплан Г. Д. С-V методы измерения параметров МОП-структур. М.: ЦНИИ Электроника, 1977. С. 83.
15. Давыдов В. Н., Троян П. Е., Зайцев Н. Г. // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. В. 8. С. 47.
16. Малютина-Бронская В. В., Залесский В. Б., Леонова Т. Р. // Доклады БГУИР. 2011. Т. 60. № 6. С. 39.
17. Oba F., Minseok C., Togo A., et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2011. V. 12. P. 034302.
18. Гуртов В. А. Твердотельная электроника. М.: Техносфера, 2005. С. 407.
19. Тутов Е. А., Рябцев С. В., Тутов Е. Е. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 12. С. 65—68.

Малютина-Бронская Виктория Владимировна — м.н.с., Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813222, e-mail: v_malyutina@rambler.ru

Malyutina-Bronskaya Victoria V. — junior researcher, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813222, e-mail: v_malyutina@rambler.ru

Гребенищikov Олег Александрович — н.с., Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813229, e-mail: greben317@gmail.com

Grebenschikov Oleg A. - researcher, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813229, e-mail: greben317@gmail.com

Залесский Валерий Борисович — к.т.н., заведующий лабораторией, Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813229, e-mail: zalesski@inel.bas-net.by

Zalesski Valery B. — PhD (Eng.), head of the laboratory, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813229, e-mail: zalesski@inel.bas-net.by

Леонова Тамара Романовна — н.с., Государственное научное учреждение «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси»; тел.: +375(17) 2813229, e-mail: leonova@inel.bas-net.by

Leonova Tamara R. — researcher, State Research Institution «B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus»; tel.: +375(17) 2813229, e-mail: leonova@inel.bas-net.by