

УДК 621.315

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ZnO/Si

В. Г. Литвинов, к.ф.-м.н., доцент кафедры МНЭЛ РГРТУ; vglit@yandex.ru

А. Р. Семенов, аспирант кафедры МНЭЛ РГРТУ; sem-a-sem@mail.ru

Т. А. Холомина, д.ф.-м.н., заведующий кафедрой МНЭЛ РГРТУ; marta.tap@yandex.ru

А. В. Ермачихин, к.ф.-м.н., доцент кафедры МНЭЛ РГРТУ; al.erm@mail.ru

Н. Б. Рыбин, к.ф.-м.н., доцент кафедры МНЭЛ РГРТУ; nikolay.rybin@yandex.ru

Д. Г. Громов, д.т.н., профессор института перспективных материалов и технологий национального исследовательского университета «МИЭТ»; gromadima@gmail.com

Рассматриваются результаты исследования спектров поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник гетероструктур с оксидом цинка на основе экспериментальных высокочастотных вольт-фарадных характеристик. Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии примесей на электрофизические параметры полупроводниковых гетероструктур на основе ZnO/Si. Обнаружена корреляция между размерами гранул ZnO и значениями концентрации ловушек на границе раздела высокоомного слоя ZnO и Si подложки. Целью работы явилось теоретическое и экспериментальное исследование структур металл-диэлектрик-полупроводник на основе гетероперехода ZnO/Si. Пленки ZnO выращивались методом пиролитического разложения при различных условиях отжига. Электрические свойства структур исследовали методом высокочастотных вольт-фарадных характеристик. Структура и морфология слоев ZnO изучались методом сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: спектр поверхностных состояний; гетероструктура; ZnO; C-V-характеристика.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-66-4-2-9-14

Введение

Оксид цинка является перспективным материалом для создания новой элементной базы электроники. Нелегированный материал обладает электронным типом проводимости в сочетании с хорошими оптическими свойствами и устойчивостью к воздействию излучения [1]. Вследствие значительной ширины запрещенной зоны (~3,4 эВ) ZnO можно использовать для изготовления прозрачных проводников солнечных элементов, светодиодов, лазерных диодов, УФ фотодиодов в так называемой прозрачной электронике [2]. Благодаря возможности получения структур с высокой электронной подвижностью, материал может применяться в быстродействующих датчиках УФ излучения [3].

Подложки на основе монокристаллического ZnO до сих пор остаются недоступными для широкого применения ввиду отсутствия отработанной технологии массового изготовления объемных монокристаллов. Поэтому особый интерес представляет исследование тонких слоев ZnO, выращенных различными методами на доступ-

ных сапфировых или кремниевых подложках. В данной работе представлены результаты исследования электрофизических и морфологических свойств тонких пленок ZnO, полученных перспективным и более дешевым по сравнению с методом эпитаксии из молекулярных пучков методом пиролитического разложения на Si подложках.

В гетероструктурах значительную роль играют процессы перезарядки поверхностных состояний на интерфейсах, энергетический спектр поверхностных состояний, особенности микроструктуры контактирующих полупроводниковых слоев. Поэтому тема работы, посвященная теоретическому и экспериментальному исследованию структур металл-диэлектрик-полупроводник на основе гетероперехода ZnO/Si, является актуальной.

Образцы и методы измерения

Образцы исследуемых гетероструктур изготовлены по следующей технологии. На n+ кремниевых подложках выращивался слой нелегированного ZnO толщиной 700 нм методом спрей-пиролиза при 300 °С с последующим нанесени-

ем на их поверхности In контактов квадратной формы со стороной 0,85 мм и Au контактов круглой формы диаметром 0,85 мм. Затем структуры были отожжены при 600 °С в двух разных атмосферах: в аргоне (образец № 1) и кислороде (образец № 2). На обратной стороне подложки омический контакт создавался термическим испарением в вакууме Al. В результате описанных технологических операций были сформированы тестовые барьерные структуры для проведения электрофизических измерений.

Исследование вольт-амперных и высокочастотных вольт-фарадных (C-V) характеристик производилось на измерительно-аналитическом комплексе на основе криостата замкнутого цикла Janis CCS-400/204N и RLC-метра Agilent E4980A с встроенным источником напряжения (опция 001) [4]. Структуру и морфологию слоев ZnO изучали растровым электронным микроскопом JEOL JSM-6610LV.

Теоретические и экспериментальные результаты

Теоретические представления, разработанные для структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) [5, 6], применены к гетероструктуре на основе высокоомного оксида цинка.

Моделирование спектра поверхностных состояний границы раздела гетероструктуры на основе оксида цинка проведено на основе анализа экспериментальных данных, в котором использовано сравнение экспериментальной и теоретически рассчитанной вольт-фарадных характеристик.

На рисунке 1 представлены экспериментальные и рассчитанные теоретически на основе представлений [5, 6] C-V характеристики. Экспериментальные высокочастотные C-V характеристики всех исследованных образцов содержат три характерные области. При положительном смещении более 2,5 В структуры МДП (положительный электрический потенциал на металле) реализуется режим обогащения электронами поверхности кремния вблизи интерфейса ZnO/Si. В диапазоне от 0 до 2,5 В происходит обеднение свободными носителями заряда полупроводникового слоя Si вблизи интерфейса ZnO/Si. Третий участок при отрицательном напряжении смещения соответствует глубокому истощению граничного слоя полупроводника электронами и инверсии типа проводимости.

Расширенный наклон экспериментальных кривых в средней части C-V характеристики – в области обеднения полупроводника обусловлен наличием значительной плотности поверхностных состояний на границе раздела ZnO/Si и вблизи нее.

Исходя из того, что в идеальной МДП структуре нулевому поверхностному потенциалу соответствует нулевое напряжение на образце (состояние «плоских зон»), по сдвигу экспериментальной вольт-фарадной характеристики по оси напряжений определена величина фиксированного заряда на границе раздела ZnO/Si. В общем случае поверхностный заряд является совокупностью нескольких составляющих [5]:

- заряд, захваченный поверхностными ловушками;
- фиксированный заряд диэлектрика, расположенный вблизи границы раздела;
- заряд, захваченный в диэлектрике, возникающий в случае рентгеновского облучения структур или инжекции горячих электронов в диэлектрик;
- заряд подвижных ионов.

В используемой нами модели фиксированный заряд диэлектрика (высокоомного слоя оксида цинка) Q_f считаем преобладающим, поскольку остальными составляющими поверхностного заряда можно пренебречь: образцы не подвергались облучению, заряд, захваченный поверхностными ловушками, считаем отсутствующим при $\psi_s = 0$, а при используемой технологии роста ZnO неясным было бы наличие подвижных ионов.

Электрическая удельная емкость МДП-структуры представляет собой последовательную комбинацию электрической удельной емкости диэлектрика C_{Ei} и электрической удельной емкости обедненного слоя в полупроводнике C_D [5]:

$$C_{Theory}(\psi_s) = \left(\frac{1}{C_{Ei}} + \frac{1}{C_D(\psi_s)} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где $C_{Ei} = \epsilon_i \epsilon_0 / d$, ϵ_i – относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, d – толщина слоя обеднения полупроводника.

Удельную емкость слоя полупроводника n -типа получают, используя одномерное уравнение Пуассона для структуры МДП [5]:

$$C_D = - \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\sqrt{2} L_D} \frac{1 - e^{\beta \psi_s} + (p_0/n_0)(1 + e^{-\beta \psi_s})}{F(\psi_s)}, \quad (2)$$

где ψ_s – поверхностный потенциал, n_0 – концентрация электронов (основных носителей заряда) в полупроводнике n -типа, p_0 – концентрация дырок (неосновных носителей), L_D – дебаевская длина для электронов, $\beta = q/k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, q – элементарный заряд.

Функция F определяется как [5]:

$$F(\psi_s) = \sqrt{\frac{-(\exp(\beta\psi_s) + \beta\psi_s + 1) - \frac{n_0}{p_0}(\exp(-\beta\psi_s) + \beta\psi_s + 1)}{2}} \quad (3)$$

В реальной МДП-структуре величина фиксированного поверхностного заряда равна [5]:

$$Q_f = C_{Ei}(\varphi_{ms} - \Delta V_{FB}), \quad (4)$$

где φ_{ms} – разность работ выхода металла и полупроводника, ΔV_{FB} – величина сдвига C-V-характеристики по напряжению при наличии фиксированного заряда в точке плоских зон.

В соответствии со справочными данными [5] разность работ выхода золота и кремния (материала подложки) составила 0,57 эВ для образца № 1, откуда была получена плотность поверхностного фиксированного заряда $Q_f = -9,7 \cdot 10^{-8}$ Кл/см². Природа фиксированного заряда, по всей видимости, обусловлена наличием заряженных ловушек в микрокристаллическом слое ZnO.

Значение емкости плоских зон исследуемого образца определялось как емкость при значении поверхностного потенциала $\psi_s = 0$. Удельная дифференциальная емкость полупроводника в этом случае будет равна

$$C_D(0) = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{L_D}. \quad (5)$$

Представленные уравнения использовались для моделирования значений ёмкости структуры и построения идеальных высокочастотных C-V характеристик. Вольт-фарадные характеристики измерялись при комнатной температуре. Частота и амплитуда тестового сигнала составляли соответственно 1 кГц и 30 мВ. Вольт-амперные характеристики имели линейный и симметричный характер. Из линейной части вольт-амперных характеристик оценено удельное сопротивление ZnO, которое было не меньше 10⁵ Ом·см для всех образцов, что позволяет в первом приближении рассматривать оксид цинка в качестве диэлектрика.

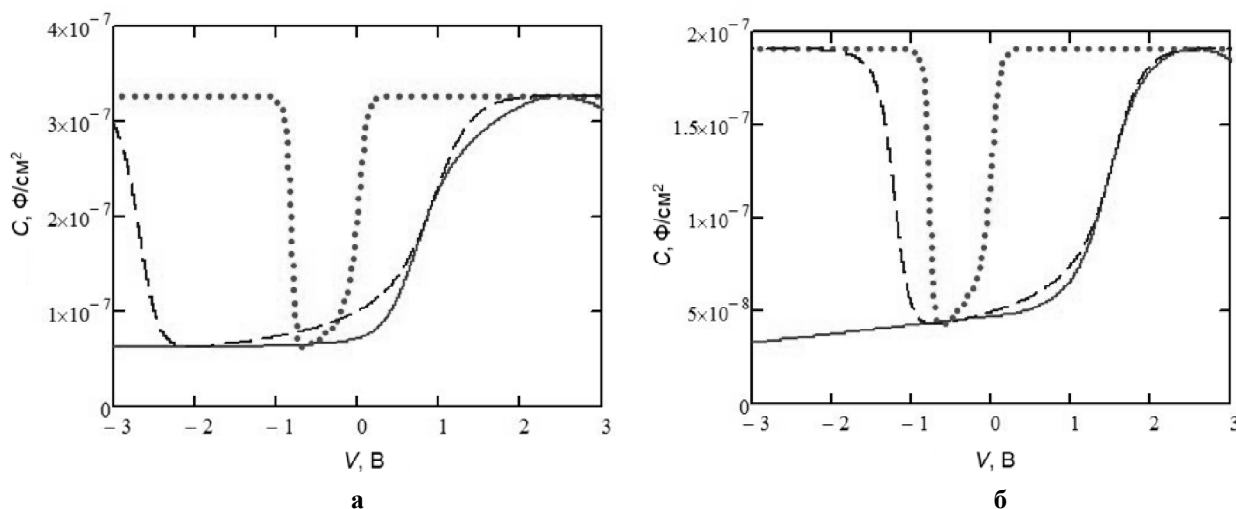


Рисунок 1 – Экспериментальная (сплошная линия), идеальная теоретическая (пунктирная линия) и учитывающая наличие фиксированного заряда и поверхностных состояний (штриховая линия) C-V характеристики структуры Au/ZnO/n-Si. Образец № 1 – а, образец № 2 – б

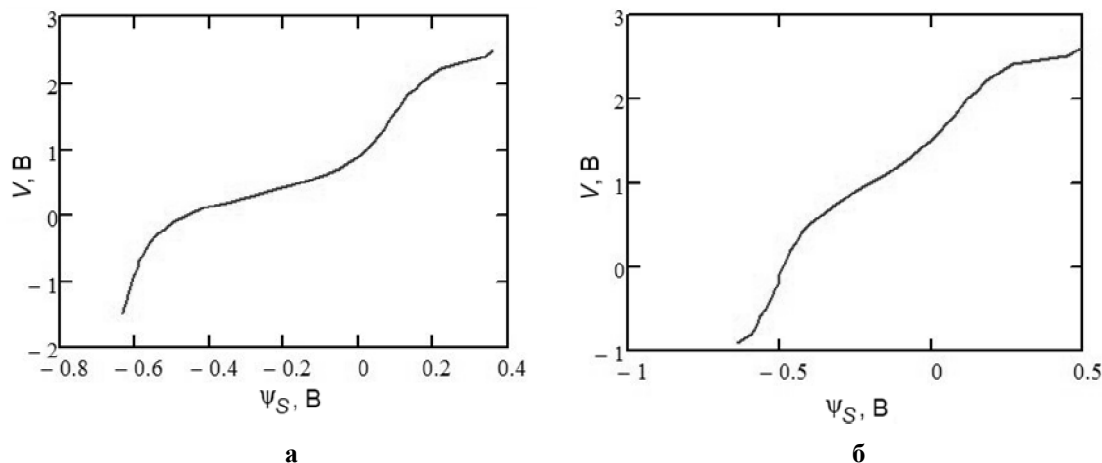


Рисунок 2 – Связь приложенного к структуре напряжения и поверхностного потенциала на границе раздела ZnO/n-Si. Образец № 1 – а, образец № 2 – б

При моделировании было выявлено значительное расхождение величины относительной диэлектрической проницаемости оксида цинка с приведенными в литературе данными. Был сделан вывод, что материал контакта при напылении проникает на некоторую глубину между микрокристаллами выращенного слоя ZnO, сокращая его эффективную толщину.

Измерение плотности поверхностных состояний проведено высокочастотным емкостным методом, проанализированным Германом [6]. В высокочастотном пределе измеренная емкость может стать равной емкости C_D , что следует непосредственно из уравнения (1). Из известного значения C_D можно вычислить поверхностный потенциал ψ_S и получить связь ψ_S и напряжения (рисунок 2).

Энергетический спектр плотности поверхностных состояний вычислялся из выражения [5]:

$$D_{it} = \frac{C_{Ei}}{q^2} \left(\left(\frac{d\psi_S}{dV} \right)^{-1} - 1 \right) - \frac{C_D}{q^2}. \quad (6)$$

Результаты моделирования спектра плотности поверхностных состояний границы раздела диэлектрик-полупроводник ZnO/Si с использованием уравнения (6) представлены на рисунке 3. В некотором диапазоне энергий в запрещенной зоне кремния величины плотностей поверхностных состояний двух образцов почти совпадают. Значения параметров исследованных образцов приведены в таблице.

Таким образом, использование описанного метода позволяет достичь хорошего совпадения экспериментальной и теоретической C-V характеристик.

Значение концентрации свободных носителей заряда n_0 для каждой аппроксимирующей зависимости определялось соответствующим приближением. Расчеты показали, что полученные значения концентрации и емкости диэлектрика для разных образцов имели примерно один порядок величины, что согласуется с усло-

виями изготовления. Полученные значения плотности поверхностных состояний находятся в диапазоне, характерном для границы раздела кремния с диэлектриками.

Электрофизические параметры образцов

Параметр	Образцы	
	№1	№2
n_0 , см ⁻³	$4,48 \cdot 10^{16}$	$2,18 \cdot 10^{16}$
C_{Ei} , Ф/см ²	$3,26 \cdot 10^{-7}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$
ΔV_{FB} , В	0,87	1,5
Q_f , Кл/см ²	$-9,7 \cdot 10^{-8}$	$-1,81 \cdot 10^{-7}$
D_{it} , см ⁻² эВ ⁻¹	$3,5 \cdot 10^{12}$	$6,6 \cdot 10^{11}$

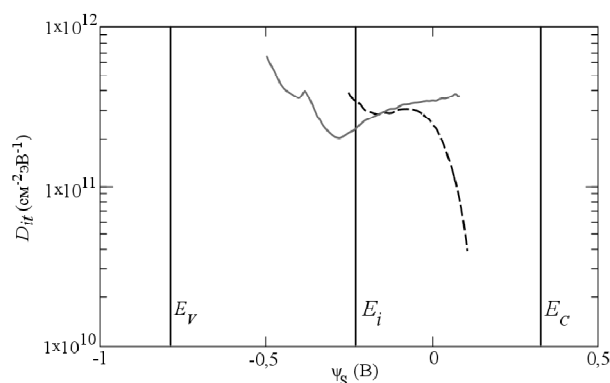


Рисунок 3 – Спектры поверхностных состояний на границе раздела ZnO/Si, построенные по экспериментальным высокочастотным C-V характеристикам: сплошная линия соответствует образцу №1, а пунктирная – образцу №2

Дальнейшей задачей было изучение характеристик структуры и морфологии слоев ZnO с помощью сканирующей электронной микроскопии. Полученные изображения поверхности ZnO представлены на рисунке 4. Ясно видно, что образец № 1 с ZnO, отожженным в атмосфере Ar (рисунок 4, а), состоит из гранул меньших размеров по сравнению с образцом № 2, содержащим ZnO, отожженным в атмосфере кислорода (рисунок 4, б).

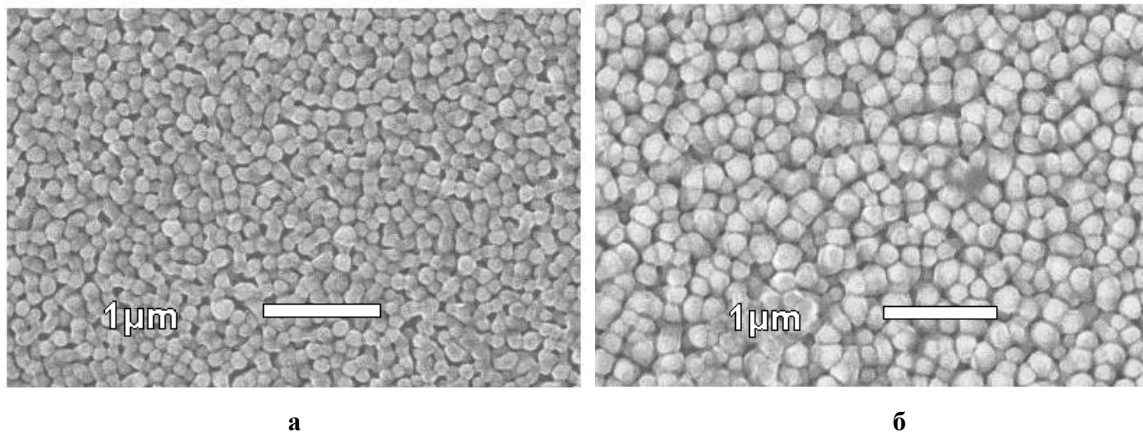


Рисунок 4 – Поверхностное РЭМ-изображение слоев ZnO: образца № 1 (а) и № 2 (б)

Общая площадь межфазных границ оказалась больше в образце № 1. Можно ожидать, что в образце № 1 будет выше общая концентрация электрически активных дефектов, чем в образце № 2. Обнаружена корреляция между размерами гранул и значениями плотности поверхностных ловушек.

Заключение

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование перспективных с точки зрения применения в современных устройствах микро- и наноэлектроники структур металл-диэлектрик-полупроводник на основе гетероперехода ZnO/Si. Изучались вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики гетероструктур и морфология поверхности. В основу анализа положены представления о том, что оксид цинка является диэлектриком и к указанным образцам применимы методы экспериментального исследования теоретического описания вольт-фарадных характеристик МДП-структур.

Структура и морфология слоев ZnO изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Обнаружена корреляция между размерами гранул и значениями плотности поверхностных состояний границы раздела ZnO/Si. Условия отжига влияют на структуру, размер гранул и электрические свойства МДП-систем Me/ZnO/Si, что позволяет создавать приборы с требуемыми параметрами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 8.8760.2017/БЧ) с использованием научного оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета в научно-образовательном центре неупорядоченных и наноструктурированных материалов и устройств на их основе.

Библиографический список

1. **Pintilie L. and Pintilie I.** Ferroelectrics: new wide-gap materials for UV detection, Mater. Sci. Eng. B. Vol. 80, no. 1-3, pp. 388-391. Mar. 2001.
2. **Morkoç H. and Özgür Ü.** Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, 490 p.
3. **Kaidashev E. M., Lorenz M., Wenckstern H., Rahm A., Semmelhack H.-C., Han K.-H., Benndorf G., Bundesmann C., Hochmuth H., and Grundmann M.** High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. Appl. Phys. Lett. Vol. 82, no. 22, pp. 3901-3903, Jun. 2003.
4. **Litvinov V. G., Ermachikhin A. V., Kusakin D. S., Vishnyakov N. V., Maslov A. D., Semenov A. R.** Measurement complex to investigate electrophysical and noise characteristics of semiconductor micro- and nanostructures // 24th International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF). 20-23 June 2017, Vilnius, Lithuania, pp. 1-4.
5. **Sze S. M. and Ng K. K.** Physics of semiconductor devices, John Wiley&Sons, New York, 2006, 832 p.
6. **Terman L. M.** An Investigation of Surface State-sat a Silicon/Silicon Dioxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes. Solid-state Electron. 5, 1962, 285 p.

UDC 621.315

INVESTIGATION OF SURFACE STATES SPECTRA ON ZnO/Si INTERFACE

V. G. Litvinov, Ph.D. (Phys. and Math.), associate professor, RSREU, Ryazan; vglit@yandex.ru

A. R. Semenov, postgraduate student, RSREU, Ryazan; sem-a-sem@mail.ru

T. A. Kholomina, Dr. Sc. (Phys. and Math.), full professor, Head of the Department, RSREU, Ryazan; marta.tap@yandex.ru

A. V. Ermachikhin, Ph.D. (Phys. and Math.), associate professor, RSREU, Ryazan; al.erm@mail.ru

N. B. Rybin, Ph.D. (Phys. and Math.), associate professor, RSREU, Ryazan; nikolay.rybin@yandex.ru

D. G. Gromov, Ph.D. (technical sciences), full professor, MIET, Zelenograd; gromadima@gmail.com

*The results of the investigation of surface states spectra on ZnO heterostructure interface boundary based on experimental high-frequency capacitance-voltage characteristics were considered. Obtained results show the significant influence of surface defects and electron traps on electrophysical parameters of ZnO/Si based heterostructures. The correlation between the sizes of granules and ZnO/Si interface traps concentration was found. **The aim of this work** was theoretical and experimental investigation of metal-insulator-semiconductor structures on the basis of ZnO/Si heterojunction. ZnO films were grown by pyrolytic decomposition method at different annealing conditions. Electrical properties of the structure were studied*

by method of high-frequency capacitance-voltage characteristics. Structure and morphology of ZnO layers were studied by scanning electron microscopy.

Key words: *surface states spectra, heterostructure, ZnO, C-V-characteristics.*

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-66-4-2-9-14

References

1. **Pintilie L. and Pintilie I.** Ferroelectrics: new wide-gap materials for UV detection, *Mater. Sci. Eng. B.* Vol. 80, no. 1-3, pp. 388-391. Mar. 2001.
2. **Morkoç H. and Özgür Ü.** *Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, 490 p.
3. **Kaidashev E. M., Lorenz M., Wenckstern H., Rahm A., Semmelhack H.-C., Han K.-H., Benndorf G., Bundesmann C., Hochmuth H., and Grundmann M.** High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, no. 22, pp. 3901-3903, Jun. 2003.
4. **Litvinov V. G., Ermachikhin A. V., Kusakin D. S., Vishnyakov N. V., Maslov A. D., Semenov A. R.** Measurement complex to investigate electrophysical and noise characteristics of semiconductor micro- and nanostructures. 24th International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF). 20-23 June 2017, Vilnius, Lithuania, pp. 1-4.
5. **Sze S. M. and Ng K. K.** *Physics of semiconductor devices*, John Wiley&Sons, New York, 2006, 832 p.
6. **Terman L. M.** An Investigation of Surface State-sat a Silicon/Silicon Dioxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes. *Solid-state Electron.* 5, 1962, 285 p.