

УДК 539.231:539.25:621.315.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ Si/МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ZnO

© 2023 г. А. Р. Семенов^а, *, В. Г. Литвинов^а, Т. А. Холомина^а, **, А. В. Ермачихин^а, Н. Б. Рыбин^а

^аРязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина, Рязань, 390005 Россия

*e-mail: sem-a-sem@mail.ru

**e-mail: maria.tap@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

Представлены результаты экспериментального исследования морфологии поверхности пленок оксида цинка и электрических свойств структур на основе гетероперевода монокристаллический Si/микроркристаллический ZnO. Проведен анализ структуры пленок оксида цинка, выращенных в атмосферах аргона и кислорода, получено распределение по размеру выращенных на ее поверхности нановолокон. Проведено моделирование вольт-фарадных характеристик гетероструктур In/ZnO/*n*-Si/Al и Au/ZnO/*n*-Si/Al. На основе проведенных расчетов и сопоставления экспериментальной и модельной зависимостей были определены концентрация свободных носителей заряда в образце и положение уровня Ферми, выявлено наличие в системе фиксированного заряда, найдена плотность поверхностных состояний исходя из соотношения приложенного к системе напряжения и поверхностного потенциала на границе раздела слоев. Рассчитана величина встроенного поверхностного заряда. Исследована взаимосвязь материала верхних контактов с вольт-фарадными и вольт-амперными характеристиками системы. Рассчитано сопротивление сформированных пленок оксида цинка. Обсуждены преобладающие механизмы переноса заряда. Выявлена эмпирическая зависимость поверхностного потенциала кремния от приложенного к структуре напряжения. Проанализировано влияние технологических режимов получения пленок оксида цинка, полученных методом спрей-пиролиза, на строение поверхности, эффективную емкость структуры, плотность электронных состояний, процессы переноса носителей заряда в образцах под действием электрического поля.

Ключевые слова: морфология поверхности, растровая электронная микроскопия, ZnO, гетероструктура, механизмы переноса носителей заряда, вольтамперная характеристика, вольт-фарадная характеристика.

DOI: 10.31857/S1028096023100199, **EDN:** GFTRXE

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество научных исследований, посвященных изучению свойств оксида цинка, проведено в последние годы [1–8]. Оксид цинка интересен как распространенный в природе прямозонный полупроводник, имеющий ширину запрещенной зоны 3.36 эВ. Нелегированное соединение обладает высоким коэффициентом пропускания в оптическом диапазоне, устойчивостью к воздействию ионизирующего излучения и электронным типом проводимости. Указанный материал является перспективным для производства светодиодов, лазерных и ультрафиолетовых диодов, а также прозрачных проводников в сол-

нечных элементах. Наличие высокой электронной подвижности, позволяет создавать на основе этого материала быстродействующие датчики ультрафиолетового излучения.

Целью настоящей работы является изучение морфологии и электрофизических свойств гетероструктур на основе монокристаллического кремния и микроркристаллического оксида цинка на примере тестовых образцов, выполненных при различных технологических условиях, для развития представлений об особенностях физических явлений в полупроводниковых гетероструктурах указанного типа.

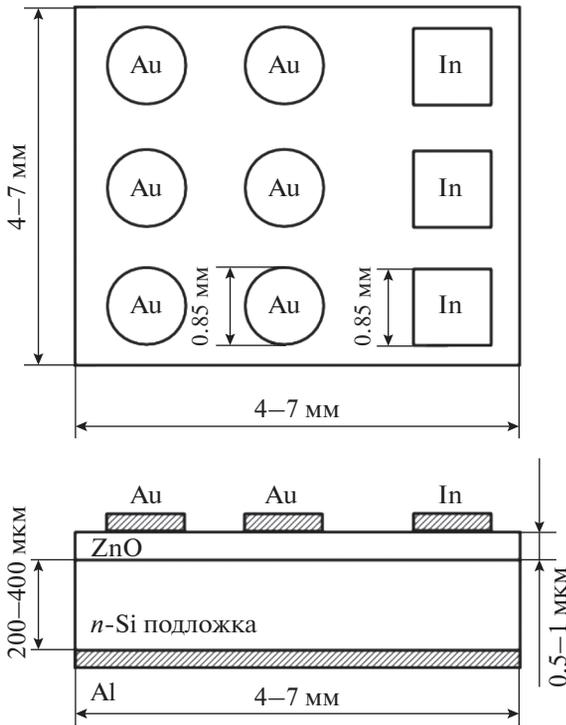


Рис. 1. Схематическое изображение структуры исследуемых образцов (в двух проекциях).

ОБРАЗЦЫ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе проведен анализ структуры образцов на основе оксида цинка: получены изображения поверхности и поперечного сечения методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследованные пленки оксида цинка синтезированы методом термодеструкции хелатных комплексов ацетилацетоната цинка $Zn(АсАс)_2$ путем химического осаждения из газовой фазы на монокристаллическую кремниевую подложку без применения катализатора при давлении 102 Па в потоке кислорода в реакторе вертикального типа. Температура выращивания составила $\sim 300^\circ\text{C}$, толщина сформированной пленки 700 нм. Созда-

ние пленок оксида цинка осуществляли на кремниевых подложках (*n*-типа). Далее следовало нанесение на поверхность пленки контактов круглой формы диаметром 0,85 мм из Au и контактов квадратной формы со стороной 0,85 мм из In методом термического испарения в вакууме (рис. 1). Затем проводили отжиг в атмосфере аргона (партия 1) и кислорода (партии 2–4) при 600°C . На тыльной стороне подложки методом термического испарения алюминия в вакууме нанесены омические контакты. Толщина пленок контактов была в диапазоне 50–100 нм.

Структура и морфология исследуемых систем исследована с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV. Изучение морфологии образцов проводили в режиме вторичной электронной визуализации (SEI) с ускоряющим напряжением 30 кВ. Исследования электрофизических свойств гетероструктур проведены посредством измерения вольт-амперных (ВАХ) и высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) с помощью измерителя сопротивления, индуктивности и емкости Agilent E4980A со встроенным источником напряжения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ РЭМ

Структура пленок ZnO, полученных в результате осаждения из газовой фазы, представляла собой массив волокон с поперечным сечением гексагональной формы и диаметром от нескольких десятков до сотен нм. Размер волокон варьировался в зависимости от условий отжига.

В партии 1 наблюдали наиболее высокую плотность расположения выращиваемых волокон в агломерации (рис. 2а), в то время как в партиях 2–4 наблюдали больший размер волокон, которые формировались обособленно (рис. 2б).

Анализ полученных изображений выявил, что диаметр большинства кристаллов ZnO, отожженных в атмосфере кислорода, лежал в диапазоне 0,1–0,2 мкм. Диаметр большинства волокон на

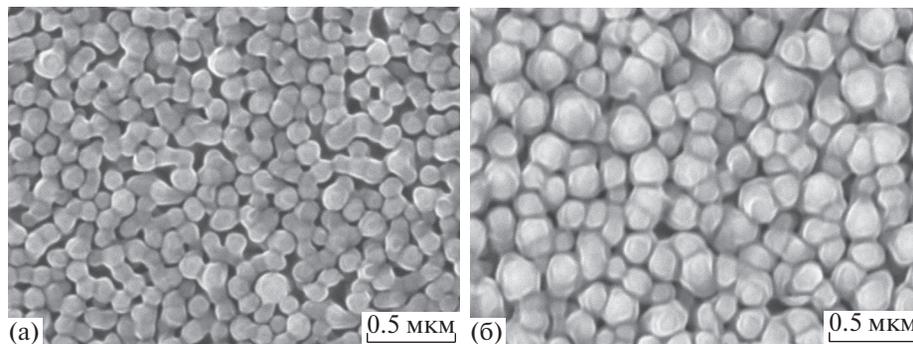


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности гетероструктур на основе ZnO при отжиге в атмосфере аргона (а) и кислорода (б).

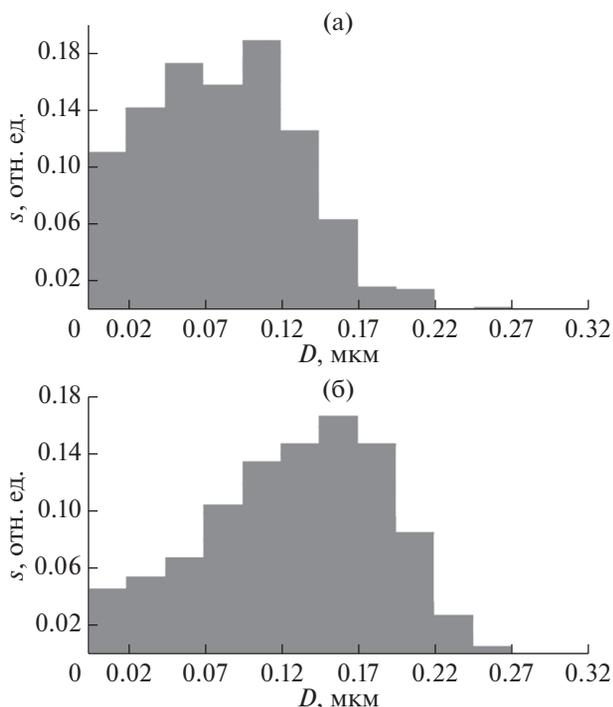


Рис. 3. Распределение микрокристаллов ZnO в зависимости от их диаметра при отжиге в атмосфере аргона (а) и кислорода (б).

пленке, отожженной в атмосфере Ar, был меньше, чем при использовании атмосферы кислорода и в основном не превышал 0.125 мкм. На рис. 3 приведено распределение s по размеру поперечного сечения (диаметру D) волокон ZnO, вычисленное на основе анализа РЭМ-изображений. Полученные результаты позволяют предположить, что пониженная концентрация кислорода в камере и использование среды инертного газа аргона привело к образованию более тонких волокон, срастающихся друг с другом в процессе отжига.

Применение различных типов газа при отжиге пленок, таким образом, влияет на площадь по-

верхности оксида цинка на границе раздела металлического контакта и ZnO при напылении и эффективную толщину пленки. Разница в площади поверхности полупроводниковой пленки приводит к изменению плотности поверхностных состояний в ZnO и соответствующему влиянию поверхностной проводимости на процессы переноса заряда в исследуемой системе.

Изображения поперечного скола образцов партий 1 и 2 представлены на рис. 4. Толщина пленок ZnO в зависимости от условий напыления варьировалась от 0.7 до 1.2 мкм. У всех исследованных образцов было отмечено наличие тонкого сплошного слоя оксида на границе со слоем кремния, составляющего в среднем несколько десятков нм, что подтверждается результатами анализа электрофизических измерений, представленными далее.

Обнаружена корреляция между размерами гранул и значениями плотности поверхностных состояний границы раздела ZnO/Si, что отмечено далее при анализе ВФХ исследуемых образцов. Поскольку условия выращивания и отжига полупроводниковых пленок влияют на структуру, размер гранул и электрические свойства систем Me/ZnO/Si, возможно целенаправленное управление электрофизическими параметрами создаваемых пленок.

Обработка РЭМ-изображений показала, что диаметры микрокристаллов пленок ZnO, отожженных в аргоне, меньше, чем при отжиге в кислороде (средние значения – 0.125 и 0.175 мкм соответственно).

ВОЛЬТ-ФАРАДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Расчет значений электрофизических параметров полупроводниковых гетероструктур и тонких пленок ZnO проведен в программе Mathcad в соответствии с аналитическими соотношениями и моделями, приведенными в [9–11].

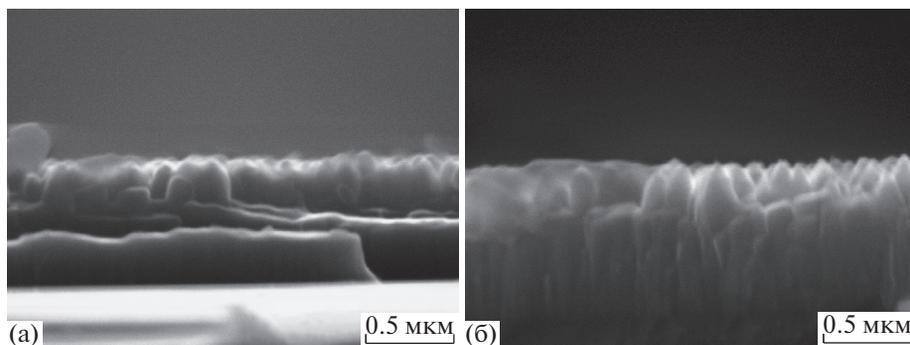


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола гетероструктур на основе ZnO при отжиге в атмосфере аргона (а) и кислорода (б).

По данным изготовителей образцов концентрация доноров N_d в высоколегированном кремнии n -типа составляла порядка 10^{18} см^{-3} . В проведенных нами расчетах оказалось, что все группы образцов имели электронную проводимость, поскольку уровень Ферми в ZnO оказался выше середины запрещенной зоны.

Выявлено, что экспериментальные ВФХ исследованных гетероструктур, как правило, аналогичны характеристикам МДП-систем. Некоторые особенности характеристик наблюдали в области обогащения границы раздела ZnO/ n -Si носителями заряда. Принимая во внимание полученные результаты, в настоящей работе к анализу характеристик гетероструктур с пленками ZnO применены теоретические модели системы металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-системы) в предположении, что высокоомные слои широкозонного оксида цинка выполняют функцию диэлектрика.

Моделирование и аппроксимация экспериментальных характеристик проведена на участках слабой инверсии, обеднения и аккумуляции, определяемых по соотношению величин поверхностного и объемного потенциалов, с помощью низкочастотных ВФХ идеальной МДП-системы. Полученные модельные функции представляли собой зависимости емкости структуры от поверхностного потенциала ψ_s или потенциала на обедненном слое полупроводниковой подложки [11].

При моделировании емкость гетероструктуры на основе оксида цинка была представлена, как последовательное соединение емкости диэлектрика и дифференциальной емкости полупроводника:

$$C_D(\psi_s) = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\sqrt{2} L_D} \frac{-1 + \exp(\beta \psi_s) - (p_0/n_0)(\exp(-\beta \psi_s) + 1)}{F(\psi_s)}, \quad (1)$$

$$C_{\text{Theory}}(\psi_s) = (1/C_{Ei} + 1/C_D(\psi_s))^{-1}, \quad (2)$$

где $C_D(\psi_s)$ – эффективная дифференциальная емкость обедненного слоя полупроводника; C_{Ei} – эффективная емкость диэлектрика; $C_{\text{Theory}}(\psi_s)$ – расчетная эффективная емкость структуры; ε_s – относительная диэлектрическая проницаемость кремния; ε_0 – диэлектрическая постоянная; L_D – дебаевская длина электронов; $\beta = q/kT$ – коэффициент, q – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, T – температура; n_0 и p_0 – равновесные концентрации электронов и дырок соответственно. Функция $F(\psi_s)$ определена соотношением

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

При значении поверхностного потенциала $\psi_s = 0$, или в так называемом состоянии плоских энергетических зон, величина емкости образца определена как емкость, соответствующая значению поверхностного потенциала $\psi_s = 0$. В этом случае эффективная дифференциальная емкость может быть определена как

$$C_D(0) = \varepsilon_s \varepsilon_0 / L_D. \quad (4)$$

По сдвигу экспериментальной вольт-фарадной зависимости по оси напряжений определена величина фиксированного заряда на границе ZnO–Si при условии соответствия нулевому поверхностному потенциалу нулевого напряжения на образце в идеальной МДП-системе. Поверхностный заряд в общем случае является совокупностью ряда составляющих [11]: заряда носителей, захваченных ловушками на поверхности; расположенного вблизи границы раздела фиксированного заряда диэлектрика; заряда подвижных ионов.

В используемой нами модели фиксированный заряд окисла Q_f считаем преобладающим, поскольку остальными составляющими поверхностного заряда в первом приближении можно пренебречь. Заряд, захваченный поверхностными ловушками, считаем отсутствующим при $\psi_s = 0$.

Согласно [12] величина фиксированного поверхностного заряда в реальной МДП-системе равна

$$Q_f = C_{Ei} (\phi_{ms} - \Delta U_{FB}), \quad (5)$$

где ϕ_{ms} – разность работ выхода полупроводника и металла, ΔU_{FB} – напряжение, соответствующее сдвигу плоских зон. По данным [11] разность работ выхода кремния (материала подложки) и золота (материала контакта) составила 0.57 эВ для образца партии 1 [13]. Рассчитанная плотность поверхностного фиксированного заряда соответствовала $Q_f = -9.7 \times 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$. Для образцов из партии 2 разность работ выхода кремниевой подложки и золота составила 0.56 эВ, откуда было получено значение плотности поверхностного фиксированного заряда $Q_f = -1.81 \times 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$.

Следующий этап анализа заключался в определении плотности поверхностных состояний на границе ZnO–Si. Расчет плотности поверхностных состояний проведен на основе представлений, описанных в [14], методом высокочастотных ВФХ. При расчете полагали, что изменение заряда на поверхности системы одинаково при малых изменениях напряжения на образце и поверхностного потенциала в состоянии плоских зон [11].

Значение производной поверхностного потенциала от напряжения $d\psi_s/dU$ определено как отношение производной полученной экспериментально емкости от напряжения на образце и про-

Таблица 1. Параметры исследованных гетероструктур

| Параметры образцов | Партия образцов | | | |
|--|----------------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Толщина d пленки ZnO, мкм | 0.71 | 0.84 | 0.62 | 1.20 |
| Сопротивление образца R , МОм | 0.97 | 0.40 | 1.43 | 1.19 |
| Удельное сопротивление образца ρ , МОм · см | 98.7 | 34.0 | 165.8 | 71.9 |
| Концентрация свободных носителей заряда (электронов) в ZnO, $n_0 \times 10^8$, см ⁻³ | 3.16 | 9.18 | 1.88 | 4.34 |
| Эффективная плотность состояний в зоне проводимости в кремнии, N_C , см ⁻³ | 3.5×10^{18} | | | |
| Положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости $W_f - W_c$, эВ | -0.60 | -0.57 | -0.61 | -0.59 |
| Работа выхода $q\phi_s$, эВ | 4.95 | 4.92 | 4.96 | 4.94 |

изводной расчетной емкости от поверхностного потенциала полупроводника.

Значение плотности поверхностных состояний D_{it} определено по соотношению [11]:

$$D_{it} = \frac{C_{Ei}}{q} \left(\left(\frac{d_s}{dU} \right)^{-1} - 1 \right) - \frac{C_D}{q}. \quad (6)$$

Для образцов из партии 2, например, при подключении контактов из Au на пленке оксида цинка и из алюминия на подложке величина $d\psi_s/dU$ в состоянии плоских зон составила 0.28. Производную $d\psi_s/dU$ считаем в первом приближении постоянной при всех значениях напряжения, таким образом в данном случае $\psi_s = 0.28U$.

По результатам исследования ВФХ образцов рассчитаны спектры плотности поверхностных состояний на границе раздела ZnO/*n*-Si, анализ которых показал, что при отжиге пленок оксида цинка в аргоне эффективная плотность состояний гетероструктур Au/ZnO/*n*-Si приблизительно на порядок больше, чем при отжиге в кислороде (3.5×10^{12} и 6.0×10^{11} эВ⁻¹ · см⁻² соответственно).

Анализ и обобщение экспериментальных результатов позволили получить параметры образцов, которые приведены в табл. 1. Полученные расчетные значения эффективной плотности поверхностных состояний находятся в диапазоне, характерном для границы раздела кремния с разными диэлектриками. Сравнимый порядок величин параметров диэлектрика и границы раздела гетероструктур для разных образцов согласуется с условиями изготовления. На рис. 5 приведены теоретическая и экспериментальная ВФХ одного из исследованных образцов.

Вычисление значения коэффициента корреляции Пирсона $k_P = 0.9959008$ [15] показало, что использование описанного выше метода дает при-

емлемое совпадение экспериментальной и теоретической ВФХ. Это подтверждает правомерность принятых допущений. Отметим, что для всех образцов модельные и экспериментальные характеристики в области обеднения практически совпадали для случаев подключения к выпрямляющим (Au) и невыпрямляющим (In) контактам.

На рис. 5 сопоставлены результаты измерений для различных контактов на каждом типе образцов. Некоторые различия в характеристиках могут быть связаны с рядом причин. В работе [16] выявлено наличие ловушек электронов с энергиями 0.2 и 0.3 эВ на границе раздела Au–ZnO, которые могут оказывать влияние на форму ВФХ. Существенным фактором, влияющим на особенность ВФХ гетероструктур, является возможная неоднородность толщины тонкой пленки ZnO. При осаждении металлических пленок для создания контактов возможна диффузия атомов металла из контактов в объем ZnO, что уменьшает эффективную толщину изолирующего слоя.

Поскольку каждая группа образцов, рассмотренная в экспериментах, создана на одинаковых кремниевых подложках, дифференциальная емкость для каждой группы должна быть одинаковой. Между тем, для образцов из партий 1 и 4 дифференциальные емкости в случае измерений на контактах In/ZnO/*n*-Si/Al и Au/ZnO/*n*-Si/Al отличаются. Указанное может быть связано с неоднородностью распределения дефектов и ловушек на границе ZnO/*n*-Si, увеличением эффективной площади верхнего контакта In/ZnO/*n*-Si/Al, а также растеканием заряда.

Разница между теоретически рассчитанным и экспериментальным значением удельной емкости исследованных образцов с контактами Au–ZnO, приведена на рис. 6.

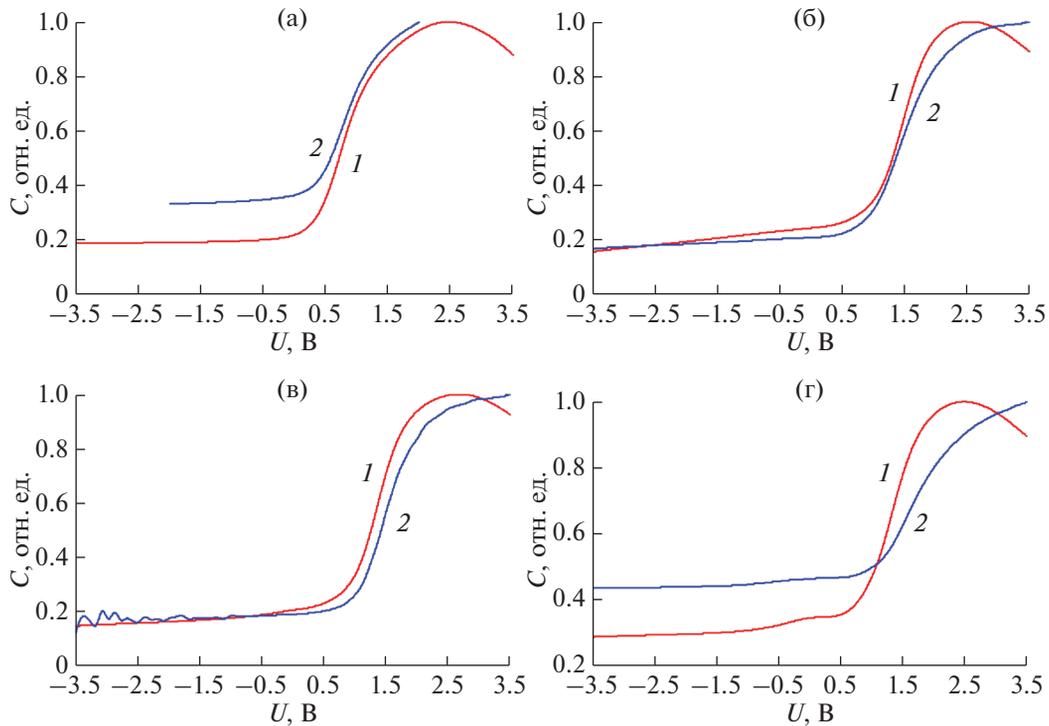


Рис. 5. Сравнение нормированных зависимостей эффективной емкости образцов партий 1–4 (а–г соответственно) от напряжения при подключении Au и In контактов.

С ростом положительного потенциала наблюдается заметное уменьшение емкости ZnO, возможно, связанное с активацией и движением подвижных ионов в пленке диэлектрика. Разница емкости у подключений In/ZnO/n-Si/Al и Au/ZnO/n-Si/Al в режиме аккумуляции, и вид ВФХ выпрямляющего контакта свидетельствовали о присутствии встроенного заряда, захваченного на энергетические состояния границы раздела Au–ZnO.

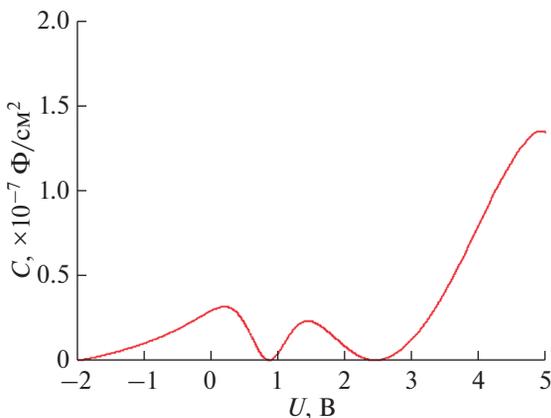


Рис. 6. Разность между теоретически рассчитанным и экспериментальным значением емкости образцов из партии 1 на выпрямляющих контактах при частоте 1000 Гц.

ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вольт-амперные характеристики контактов Au/ZnO имели характерный для диодных систем несимметричный вид. При приложении обратного напряжения смещения более 4.7 В для образцов из партии 1 был зафиксирован электрический пробой, в связи с чем ВАХ образцов из партий 1–4 в дальнейшем измеряли в диапазоне от –3.5 до 3.5 В.

Наиболее ярко выраженные выпрямляющие ВАХ с пороговым напряжением около 1.8 В характерны для образцов из партии 1. У образцов из партий 2 и 3 прямое пороговое напряжение составило около 2.1 В, а у образцов из партии 4 ВАХ в исследуемом диапазоне оказалась практически линейной.

ВАХ исследуемых гетероструктур, полученные на невыпрямляющих контактах из In имели линейный и симметричный при малых напряжениях (“омический”) характер. По линейной части ВАХ оценено удельное сопротивление слоя ZnO, которое оказалось более, чем 10^5 Ом · см для всех образцов, что подтвердило правомерность рассмотрения ZnO в качестве диэлектрика в МДП-системе [13]. Рассчитанные значения сопротивления тонких слоев ZnO, приблизительно равные 0.97; 0.40; 1.43; 1.19 МОм для партий 1–4, соответственно, позволили вычислить величины удельных сопротивлений (табл. 1).

Оказалось, что для обладающих меньшей толщиной образцов из партии 3 влияние атмосферы отжига оказалось более значительным [17]. Отжиг в среде кислорода привел к снижению сопротивления структуры и слабой нелинейности ВАХ. Вероятно, указанное явление обусловлено присутствием атомов водорода в междоузлиях кристаллической решетки пленок ZnO, играющих роль мелких доноров [12]. Отжиг образцов в атмосфере аргона (партия 1), как и следовало ожидать, практически не приводил к изменению содержания кислорода в ZnO.

Можно предположить, что при отжиге в среде кислорода происходит адсорбция атомов O₂ на поверхности пленки ZnO, “залечивание” кислородных дефектов – встраивание атомов кислорода в кристаллическую решетку ZnO – и связывание их с ионами цинка Zn⁺ [17]. Ионы цинка Zn⁺ могут находиться в междоузлиях либо в узлах кристаллической решетки, но не быть связанными с атомами кислорода. Сопротивление образца из партии 4 выше сопротивления образца из партии 1, что позволяет сделать вывод о влиянии отжига, проведенного во влажной кислородной среде, где в некотором количестве содержатся остаточные газы, атомы которых являются донорами и создают повышенную проводимость. Образец из партии 2 обладал наименьшим сопротивлением, что свидетельствует о большем влиянии на концентрацию носителей заряда адсорбированных на поверхности пленок ZnO примесных донорных атомов остаточных газов и водорода при отжиге.

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

На основе полученных экспериментальных характеристик и рассчитанных электрофизических параметров гетероструктур определены преобладающие механизмы переноса носителей заряда.

Установлено, что наиболее вероятными механизмами переноса носителей заряда в исследованных образцах являются токи, ограниченные пространственным зарядом, надбарьерная эмиссия (эффект Ричардсона–Шоттки) и объемный механизм, обусловленный эффектом Пула–Френкеля. Анализ экспериментальных результатов, выполненный на основе теоретических представлений, приведенных в [18, 19], показал преобладание механизма объемного переноса заряда в соответствии с эффектом Пула–Френкеля [20]. Этот механизм заключается в понижении кулоновского потенциального барьера для носителя при воздействии электрического поля. Указанный эффект действует не на границе, а в объеме вещества и является аналогичным эффекту Шоттки.

Потенциальная энергия электрона в поле кулоновского взаимодействия равна $-q^2/4\pi\epsilon_0\epsilon^*$, что в четыре раза превышает энергию, обусловленную силами изображения. Здесь ϵ^* – высокочастотная диэлектрическая постоянная, величина которой равно квадрату показателя преломления диэлектрика. Таким образом, в однородном электрическом поле понижение кулоновского барьера $\Delta\phi_{P-F}$ за счет эффекта Пула–Френкеля вдвое больше понижения, вызванного эффектом Шоттки на нейтральном барьере:

$$\Delta\phi_{P-F} = \left(\frac{q^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{0.5} E^{0.5} = \beta_{P-F} E^{0.5}, \quad (7)$$

где E – напряженность электрического поля. Размерность коэффициента β_{P-F} – Дж · см^{1/2}/В^{1/2}.

Известно, что в присутствии однородного электрического поля ионизационный потенциал атомов твердого тела понижается на величину $\Delta\phi_{P-F}$. Зависимость проводимости σ от напряженности электрического поля E описывается соотношением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{P-F} E^{0.5}}{2kT} \right), \quad (8)$$

где $\sigma_0 = qN_C\mu \exp\left(\frac{-W_g}{2kT} \right)$ – проводимость в слабых полях, W_g – ширина запрещенной зоны, N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Внешнее электрическое поле посредством эффекта Пула–Френкеля увеличивает вероятность выброса электронов, захваченных на ловушки, содержащиеся в диэлектриках и имеющие барьер кулоновского типа. Плотность тока через диэлектрик при наличии в нем значительной концентрации мелких ловушек равна:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{P-F} E^{0.5}}{kT} \right), \quad (9)$$

где $J_0 = \sigma_0 E$.

Идентификация по ВАХ эффектов Ричардсона–Шоттки и Пула–Френкеля осуществляется путем расчета коэффициентов, характеризующих зависимость тока через систему от напряженности поля. Зависимость $\ln J - E^{1/2}/kT$ представляет собой прямую линию с наклоном β_S в случае наличия в образце эффекта Ричардсона–Шоттки и β_{P-F} – эффекта Пула–Френкеля. Известно, что величина углового коэффициента β_{P-F} в 2 раза превышает значение коэффициента β_S [11]. Преобладающий механизм переноса носителей заряда в исследуемых образцах определяли путем сравнения определенных экспериментально значе-

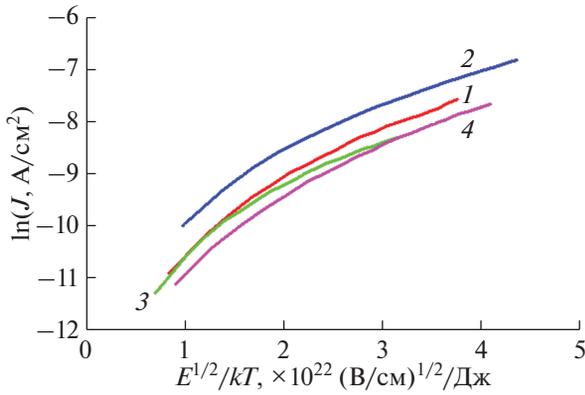


Рис. 7. Прямые ветви ВАХ образцов партий 1–4 в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$.

ний коэффициентов β_S и β_{P-F} с их теоретическими значениями.

На рис. 7 приведены прямые ветви ВАХ исследуемых образцов в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$. При построении обратных ВАХ использованы абсолютные величины токов и напряжений.

Отметим, что при построении в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$ на каждой ВАХ зависимости линейны для всех групп образцов при изменении напряжения от ~ 1 до 2 В. Теоретические значения угловых коэффициентов β_S и β_{P-F} для пленок ZnO составили 1.9×10^{-4} и 3.8×10^{-4} (см · В)^{1/2} соответственно. В табл. 2 приведены результаты рассчитанных по экспериментальным данным угловых коэффициентов прямых и обратных ветвей ВАХ, построенных в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$, и их сравнение с теоретическими значениями угловых коэффициентов β_S и β_{P-F} .

Анализ показал, что отношение рассчитанных по экспериментальным данным и теоретического

значений углового коэффициента для эффекта Пула–Френкеля близко к 1 как для прямой, так и обратной ветвей ВАХ в диапазоне напряжений от 1 до 2 В для всех групп образцов. Следовательно, объемный механизм переноса носителей заряда, обусловленный эффектом Пула–Френкеля, является преобладающим над эмиссией Шоттки. Можно предположить, что значительную роль в процессе переноса заряда в пленках ZnO играют донорные ловушечные уровни, о наличии которых свидетельствуют экспериментальные результаты.

Обнаружено, что образцы из партии 3, подвергавшиеся отжигу в среде кислорода, не содержащего примеси, обладали наиболее близким к 1 отношением угловых коэффициентов $\beta_{\Delta}/\beta_{P-F}$ ветвей экспериментальных ВАХ в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$. По-видимому, отжиг в чистой кислородной среде привел к уменьшению концентрации кислородных вакансий, образующих донорные глубокие уровни, поэтому для образцов из партии 3 эффект Пула–Френкеля проявился наиболее слабо среди всех групп образцов. Одновременно в экспериментальных исследованиях обнаружена меньшая плотность тока в образцах из партии 3 по сравнению с возможной теоретической.

Оказалось, что у образцов групп партий 1, 2 и 4 отношение $\beta_{\Delta}/\beta_S > 2$, то есть эффект Ричардсона–Шоттки для образцов этих групп проявлялся слабо. Для образцов из партии 3 отношение β_{Δ}/β_S оказалось наиболее близким к 1. Это означает, что перенос носителей заряда под действием электрического поля в образцах этой группы происходил под влиянием как эффекта Пула–Френкеля, так и эффекта Ричардсона–Шоттки.

Таблица 2. Результаты расчета угловых коэффициентов прямых ($\beta_{пр}$) и обратных ветвей ($\beta_{об}$) экспериментальных ВАХ в координатах $\ln J - E^{1/2}/kT$

| Параметр ВАХ | Партия образцов | | | |
|---|-----------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Экспериментальное значение углового коэффициента прямой ветви ВАХ $\beta_{\Delta пр} \times 10^4$, (см · В) ^{1/2} | 4.11 | 4.13 | 3.45 | 5.19 |
| Экспериментальное значение углового коэффициента обратной ветви ВАХ $\beta_{\Delta об} \times 10^4$, (см · В) ^{1/2} | 4.44 | 4.49 | 3.46 | 6.06 |
| Отношение $\beta_{\Delta пр}/\beta_{P-F}$ | 1.09 | 1.09 | 0.91 | 1.37 |
| Отношение $\beta_{\Delta об}/\beta_{P-F}$ | 1.17 | 1.18 | 0.91 | 1.6 |
| Отношение $\beta_{\Delta пр}/\beta_S$ | 2.17 | 2.18 | 1.82 | 2.74 |
| Отношение $\beta_{\Delta об}/\beta_S$ | 2.34 | 2.37 | 1.82 | 3.19 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование морфологии и электрофизических характеристик образцов на основе гетероперехода монокристаллический Si/микроструктурированный ZnO. Исследовано влияние технологии отжига тонких пленок ZnO и материала контактов на особенности структуры и характеристик образцов.

Обнаружено влияние газовой среды технологического отжига на морфологию пленок ZnO, выращенных методом спрей-пиролиза, и электрофизические свойства гетероструктур Au/ZnO/*n*-Si и In/ZnO/*n*-Si. Обработка РЭМ-изображений показала, что диаметры микроструктурных пленок ZnO, отожженных в аргоне, меньше, чем при отжиге в кислороде (средние значения – 0.125 и 0.175 мкм соответственно). Установлено, что замена аргона кислородом приводит к увеличению (на 30%) размеров микроструктурных волокон на поверхности ZnO, а также приблизительно на порядок (3.5×10^{12} и 6×10^{11} эВ⁻¹·см⁻² соответственно) снижает эффективную плотность поверхностных состояний на границе ZnO/*n*-Si.

Показано, что экспериментальные ВФХ исследуемых объектов, как правило, аналогичны характеристикам МДП-систем, в связи с чем к анализу характеристик гетероструктур с пленками ZnO применены теоретические модели МДП-системы в предположении, что высокоомные слои широкозонного оксида цинка выполняют функцию диэлектрика. Правомерность такого подхода подтверждена исследованием ВАХ. Проанализированы возможные причины отклонения емкости гетероструктуры от теоретически рассчитанных значений в области обогащения.

С помощью моделирования и аппроксимации экспериментальных результатов получены значения эффективной плотности поверхностных состояний и величины встроенного поверхностного заряда в гетероструктурах Au/ZnO/*n*-Si и In/ZnO/*n*-Si, оценены значения концентрации свободных носителей заряда в кремниевой подложке.

По экспериментальным ВАХ гетероструктур сделан вывод о преобладании объемного механизма переноса заряда в образцах с выпрямляющими контактами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы приносят искреннюю благодарность Д.Г. Громову и С.П. Олейнику (НИУ МИЭТ) за предоставленные для исследования образцы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSSN-2020-0003) с использованием оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользо-

вания Рязанского государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина (РГРТУ).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pintilie L., Pintilie I.* // Mater. Sci. Eng. B. 2001. V. 80. Iss. 1–3. P. 388.
[https://www.doi.org/10.1016/s0921-5107\(00\)00605-x](https://www.doi.org/10.1016/s0921-5107(00)00605-x)
2. *Kaidashev E.M., Loren M.Z., von Wenckstern H., Rahm A., Semmelhack H.-C., Han K.-H., Benndorf G., Bundesmann C., Hochmuth H., Grundmann M.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 82. Iss. 22. P. 3901.
<https://www.doi.org/10.1063/1.578694>
3. *Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I.* // Semiconductors. 2016. V. 50. Iss. 9. P. 1254.
<https://www.doi.org/10.1134/S106378261609013X>
4. *Захвалинский В.С., Голев И.М., Борисенко Л.В., Прокопова Т.В., Хмара А.Н., Пилюк Е.А., Колесников Д.А.* // Известия РАН: Сер. физическая. 2016. Т. 80. № 9. С. 1218.
<https://www.doi.org/10.7868/S0367676516090556>
5. *Исмаилов Д.В.* Наноструктурированные слои и тонкие пленки на основе оксида цинка: Дис. ... канд. техн. наук: 01.04.07. Томск: ТПУ, 2018. 158 с.
6. *Sekar N.K., Gumpu M.B., Ramachandra B.L., Nesakumar N., Sankar P., Babu K.J., Krishnan U.M., Rayappan J.B.B.* // J. Nanosci. Nanotech. 2018. V. 18. № 6. P. 4371.
<https://www.doi.org/10.1166/jnn.2018.15259>
7. *Davidova M., Laposa A., Smarhak J., Kromka A., Neykova N., Nahlik J., Kroutil J., Drahoukoupil J., Voves J.* // Beilstein J. Nanotech. 2018. V. 9. P. 22.
<https://www.doi.org/10.3762/bjnano.9.4>
8. *Catellani A., Calzolari A.* // Materials. 2017. V. 10. Iss. 4. P. 332.
<https://www.doi.org/10.3390/ma10040332>
9. *Орешкин П.Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.
10. *Muller R.S., Chan M., Kamins T.I.* Device electronics for integrated circuits, 3rd Ed. Wiley India Pvt. Limited, 2003. 560 p.
11. *Sze S.M.* Physics of Semiconductor Devices. N.Y.: Wiley-Interscience, 1981. 880 p.
12. *Ellmer K., Klein A., Rech B.* ZnO and its applications. // Transparent Conductive Zinc Oxide. V. 104. Springer Berlin, Heidelberg, 2008. 446 p.
<https://www.doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>
13. *Литвинов В.Г., Семенов А.Р., Холомина Т.А., Ермачихин А.В., Рыбин Н.Б., Громов Д.Г.* // Вестник РГРТУ. 2018. Вып. 66-2. С. 9.
<https://www.doi.org/10.21667/1995-4565-2018-66-4-2-9-14>
14. *Semenov A.R., Litvinov V.G., Kholomina T.A., Ermachikhin A.V., Rybina N.V., Gromov D.G., Oleinik S.P.* // Investigating and modeling high frequency C–V characteristics of zinc oxide-based heterostructures. 7th Mediterranean Conference on Embedded Com-

- puting (MECO), Budva, Montenegro, 2018. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1109/MECO.2018.8405999>
15. Pearson K. // Proceedings of the Royal Society of London. 1895. V. 58. Iss. 347. P. 240.
<https://www.doi.org/10.1098/rspl.1895.0041>
 16. Pearton S., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. Iss. 3. P. 293.
<https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>
 17. Gromov D.G., Koz'min A.M., Shulyat'ev A.S., Polomoshnov S., Bogolyubova D.N., Shamanaev S.V. // Semiconductors. 2013. V 47. № 13. P. 1687.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063782613130083>
 18. Майселл Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Справочник. Т. 2 / Перевод с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. М.: Сов. радио, 1977. 768 с.
 19. Тутов Е.А., Тума Ф.А., Кукуев В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 334.
 20. Семенов А.Р., Голованова М.В., Литвинов В.Г., Громов Д.Г., Олейник С.П., Холомина Т.А., Ермачихин А.В. // Вестник РГРТУ. 2019. Вып. 70. С. 179.
<https://www.doi.org/10.21667/1995-4565-2019-70-179-189>

Investigation of Morphology and Electrical Properties of Structures Based on the Heterojunction Monocrystalline Si/Microcrystalline ZnO

A. R. Semenov¹, *, V. G. Litvinov¹, T. A. Kholomina¹, **, A. V. Ermachikhin¹, N. B. Rybin¹

¹Ryazan State Radio Engineering University named after V.F. Utkin, Ryazan, 390005 Russia

*e-mail: sem-a-sem@mail.ru

**e-mail: marta.tap@yandex.ru

The results of an experimental study of the surface morphology of zinc oxide films and the electrical properties of structures based on the monocrystalline Si/microcrystalline ZnO heterojunction are presented. The structure of zinc oxide films grown in an atmosphere of argon and oxygen is analyzed, and the size distribution of nanoscale fibers grown on its surface is obtained. The capacitance-voltage characteristics of the In/ZnO/*n*-Si/Al and Au/ZnO/*n*-Si/Al heterostructures have been simulated. Based on the calculations and comparison of experimental and model dependences, the concentration of free charge carriers in the sample and the position of the Fermi level were determined, the presence of a fixed charge in the structure was revealed, the density of surface states was found based on the ratio of the voltage applied to the structure and the surface potential at the interface of the materials of the layers of structures. The value of the built-in surface charge is calculated. The interrelation of the upper contact material with the volt-farad and volt-ampere characteristics of the structure is investigated. The resistance of the formed zinc oxide films is calculated. The prevailing charge transfer mechanisms are discussed. The influence of technological modes of obtaining zinc oxide films obtained by spray pyrolysis on the structure of the surface, the effective capacity of the structure, the density of electronic states, the processes of charge carrier transfer in samples under the action of an electric field is analyzed.

Keywords: surface morphology, scanning electron microscopy, ZnO, heterostructure, charge carrier transfer mechanisms, volt-ampere characteristic, capacitance-voltage characteristics.