

УДК 538.915; 681.7.064

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР SiO₂/ZnO/Si ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМВ.В. Малютина-Бронская¹, А.М. Поликанин¹, В.Б. Залесский¹,
А.В. Семченко², В.В. Сидский², В.Е. Гайшун²¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск
²Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, ГомельSYNTHESIS OF HETEROSTRUCTURES SiO₂/ZnO/Si BY SOL-GEL METHODV.V. Malyutina-Bronskaya¹, A.M. Polikanin¹, V.B. Zalesskiy¹,
A.V. Semchenko², V.V. Sidskiy², V.E. Gayshun²¹B.I. Stepanov Institute of Physics NASB, Minsk
²F. Scorina Gomel State University, Gomel

В работе рассматривается анализ вольт-амперных, вольт-фарадных характеристик структур SiO₂/ZnO/Si, полученных золь-гель методом с использованием различных исходных веществ, таких как нитрат цинка, хлорид цинка и ацетат цинка. Рассчитана плотность дефектов на границе раздела ZnO/Si с использованием Мотт-Шоттки зависимостей C₂(U). Определен основной механизм проводимости – токи, ограниченные пространственным зарядом. Показано, что пленки, полученные с использованием ацетата цинка, обладают фоточувствительностью.

Ключевые слова: золь-гель, ZnO, вольт-фарадные характеристики, вольт-амперные характеристики.

The analysis of voltage-current and voltage-farad characteristic of SiO₂/ZnO/Si-structures are described. SiO₂/ZnO/Si-structures are synthesized by sol-gel method with using of zinc nitrate, chloride and acetate as initials. The defects density on the ZnO/Si boundary by Mott-Shottky relationship C₂(U) is calculated. The main conductivity mechanism (space-charge limited current) is determined. It is shown that sol-gel films synthesized from zinc acetate have good photosensitivity.

Keywords: sol-gel, ZnO, voltage-current and voltage-farad characteristic.

Введение

Оксид цинка (ZnO) привлекает пристальное внимание исследователей из-за своих уникальных свойств и разнообразных возможностей применений в электронике – в излучателях света в ультрафиолетовом диапазоне, пьезоэлектрических устройствах, химических сенсорах и спинтронике [1], [2]. Благодаря некоторым достоинствам этого широкозонного полупроводника (E_g = 3.4 эВ при T = 300K) имеются перспективы его использования в оптоэлектронике, фотопреобразователях и т. п. Особый интерес вызывает также решение проблем интеграции ZnO с Si, что может открыть возможности реального совмещения уникальных функциональных способностей этих материалов и кремниевой технологии.

Для получения оксида цинка используются различные методы: молекулярно-лучевая эпитаксия, осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное напыление, электрохимическое осаждение [3]–[10]. Золь-гель метод имеет преимущества перед другими способами получения пленок ZnO, так как он простой и используется недорогое оборудование.

В настоящей работе исследуются свойства SiO₂/ZnO пленок в зависимости от использования различных исходных веществ для их получения золь-гель методом.

1 Методика эксперимента

В данной работе пленки ZnO на кремнии были синтезированы по следующей схеме. Хлорид цинка (образец № 1) или нитрат цинка (образец № 2) вводились в исходный золь, синтезированный из следующих исходных веществ: тетраэтилоортосиликат, этиловый спирт, дистиллированная вода и соляная кислота. Образец № 3 был синтезирован с использованием ацетата цинка по схеме, представленной на рисунке 1.

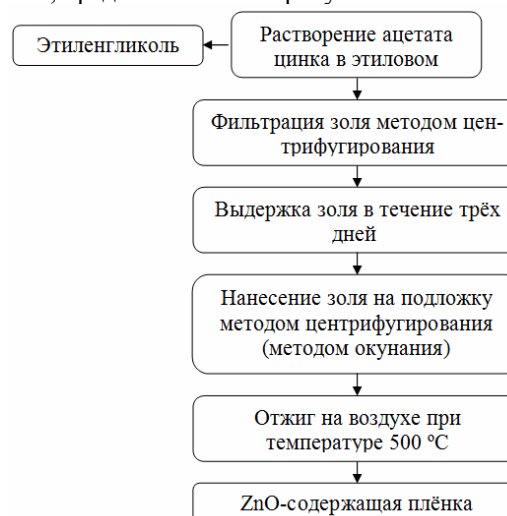


Рисунок 1 – Блок-схема синтеза плёнки, содержащей ZnO

После завершения процесса гидролиза температура золь опускалась до комнатной температуры. Для созревания раствора его выдерживали при температуре окружающей среды (20–25⁰С) в течение 3–5 дней. Золь наносился на пластину монокристаллического кремния методом центрифугирования со скоростью 2000 об/мин. После нанесения золь пластины прошли ступенчатую термообработку при 100⁰С в течение 10 минут, а затем отжиг в атмосфере кислорода при температуре 400⁰С в течение 20 минут. В ходе термообработки происходит испарение растворителя и усиление поликонденсационных процессов, образование пространственной структуры кремнийорганического полимера. Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) при частотах 1 кГц, 100 кГц и 1 МГц, а также вольт-амперных характеристик (ВАХ) производились на измерителе иммитанса Е7-20 при комнатной температуре с использованием ртутного зонда. Измерения ВАХ и ВФХ для образца № 3 проводились как в темноте, так и при освещении лампой накаливания.

2 Результаты и их обсуждение

На рисунках 2, 3 и 4 представлены ВФХ и ВАХ структур SiO₂/ZnO/Si, полученных с использованием хлорида цинка, нитрата цинка и ацетата цинка, соответственно. Типичные ВФХ структур SiO₂/ZnO/Si представляют собой кривые, характерные для высокочастотных ВФХ классических МДП-структур с рядом особенностей: емкость обогащения зависит от частоты тестового сигнала; на всех зависимостях в области модуляции емкости наблюдается особенность в виде максимума, величина этого максимума зависит от частоты тестового сигнала.

Значительный вклад в электропроводность вносит поверхностная и межзеренная электропроводность, а так же дефектность кристаллической решетки. Поэтому электропроводность оксидов металлов является структурно-чувствительным свойством. Все это приводит к размытию уровня прилипания (если он один) или к наличию различных групп уровней прилипания с размытым спектром по энергии. Поэтому проявление этого максимума в области обеднения мы связываем с всей совокупностью глубоких центров.

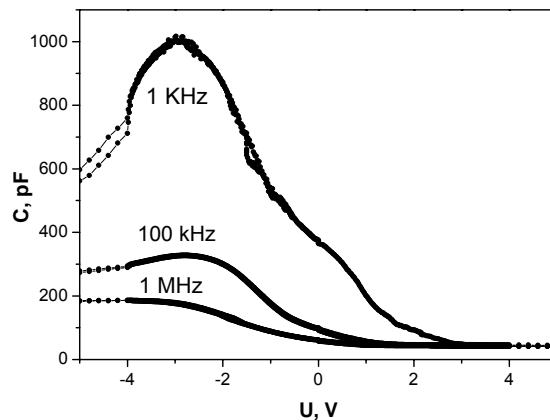
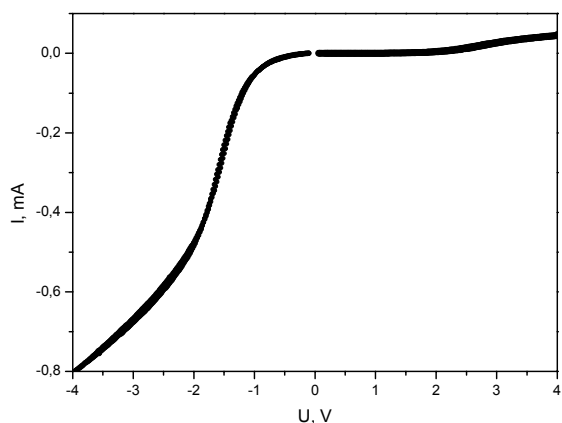


Рисунок 2 – ВАХ и ВФХ структур SiO₂/ZnO/Si, полученных с использованием хлорида цинка (образец № 1)

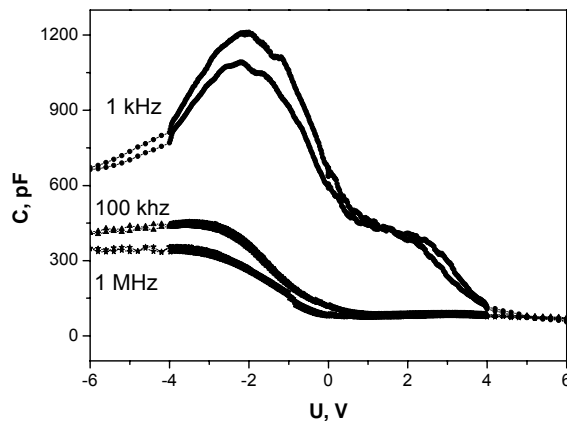
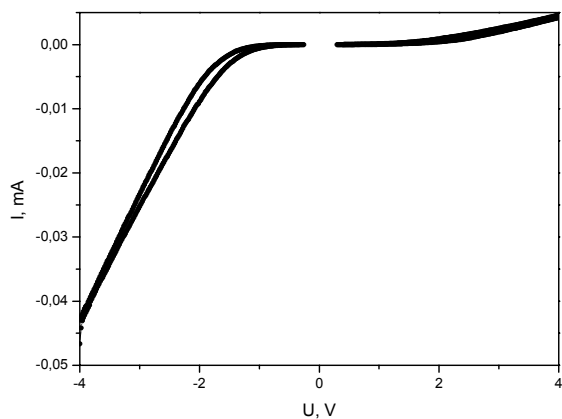


Рисунок 3 – ВАХ и ВФХ структур SiO₂/ZnO/Si, полученных с использованием нитрата цинка (образец № 2)

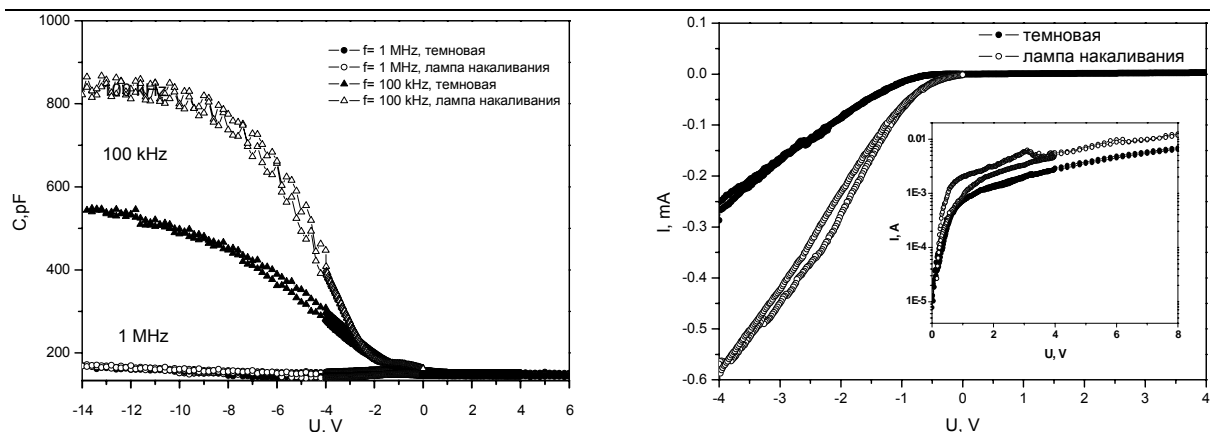


Рисунок 4 – ВФХ и ВАХ SiO₂/ZnO/Si, полученных с использованием ацетата цинка (образец № 3)

Изменение частоты тестирующего сигнала приводит к смещению ВФХ, что может быть вызвано влиянием образования на границе раздела ZnO/Si высокоомного слоя, обусловленного избыточной концентрацией цинка.

Для расчета концентрации примеси в полупроводнике можно воспользоваться зависимостью $C^{-2} = f(U)$ измеренных на частоте 1 МГц (рисунок 5) [11]. В этих координатах зависимости должны быть прямыми линиями. Тогда по тангенсу угла наклона прямых линий определяется концентрация примеси:

$$\operatorname{tg}(\gamma) = \frac{d\left(\frac{C_{ox}}{C_{ox}/C_{min} - 1}\right)}{dU} = \left[\frac{qN_i\epsilon_s\epsilon_0}{2}\right]^{-1}.$$

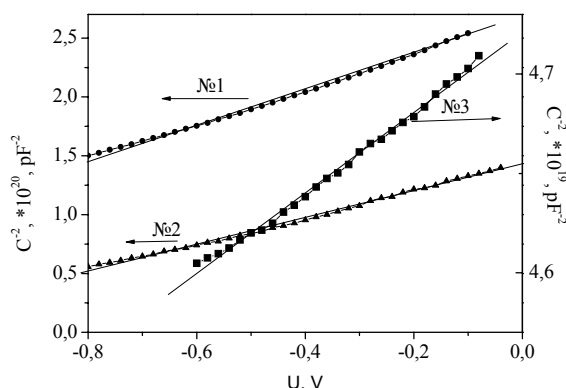


Рисунок 5 – ВФХ ZnO/Si, измеренные при частоте тестового сигнала $f=1$ МГц

Потенциальный барьер перехода определяется путем пересечения зависимости $C^{-2} = f(U)$ с осью напряжений. Для исследуемых структур были получены следующие значения потенциального барьера перехода и концентрации донорной примеси: $U_d=1.7$ эВ и $N_i=1,2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ для образца № 1, $U_d=1.05$ эВ и $N_i=1,5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ для образца № 2 и $U_d=0,64$ эВ и $N_i=8,2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ для образца № 3. Значения,

полученные для потенциального барьера, больше работы выхода между Si и ZnO (0,45 эВ).

Из соотношения

$$Ud = \frac{e^2 N_s^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_i},$$

используя полученные данные, можно посчитать плотность поверхностных состояний [11]. Плотность поверхностных состояний составила $1,2 \cdot 10^{13}$ см⁻², $9,5 \cdot 10^{14}$ см⁻² и $3,2 \cdot 10^{12}$ см⁻² для образца № 1, образца № 2 и образца № 3 соответственно.

С целью исследования механизмов протекания тока в структуре измерялись ВАХ, представленные на рисунках 1–3. Из полученных данных фоточувствительностью как при прямом, так и при обратном смещении обладает только образец № 3, полученный с использованием ацетата цинка. Из ВАХ, представленных в логарифмических координатах (рисунок 6), следует, что как прямые, так и обратные ветви имеют линейные участки, а также наблюдается зависимость $I \sim U^n$, где n меняется в достаточно широких пределах. Такое поведение может быть объяснено теорией ТОПЗ (токами, ограниченными пространственным зарядом) при наличии прилипания.

Кроме того, для образца № 3 на стекле был измерен спектр пропускания в спектральном диапазоне от 325 нм до 1000 нм, показанный на рисунке 7. Как можно видеть из рисунка, полученные пленки пропускают свет на уровне 80% в достаточно широком диапазоне. Основное поглощение происходит в коротковолновой области, что характерно для пленок ZnO. Наблюдение оптической интерференции на кривой пропускания свидетельствует об однородности полученной пленки.

Заключение

Таким образом, структуры ZnO/Si, синтезированные золь-гель методом, характеризуются наличием потенциального барьера.

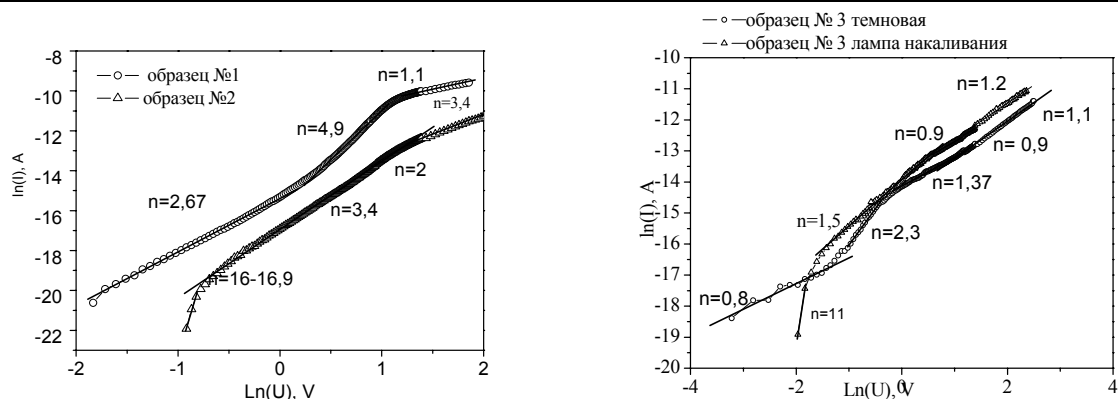
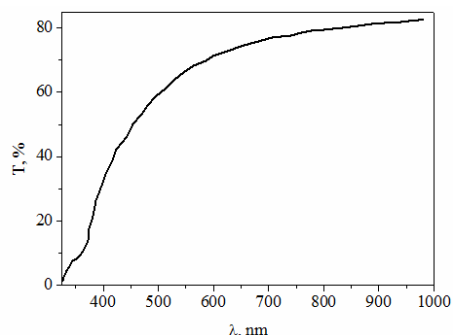


Рисунок 6 – Прямые ветви ВАХ структур ZnO/Si

Изменение состава золь при получении пленок влияет на изменение электрических параметров структуры, таких как высота потенциального барьера и плотность поверхностных состояний. Для исследуемых структур были получены следующие значения потенциального барьера перехода: $U_d=1.7$ эВ, $U_d=1.05$ эВ и $U_d=0.64$ эВ для пленок, полученных с использованием хлорида цинка, нитрата цинка и ацетата цинка, соответственно. Значения, полученные для потенциального барьера, больше работы выхода между Si и ZnO (0,45 эВ). Установлено, что основным механизмом проводимости исследованных структур являются токи, ограниченные пространственным зарядом. Пленки, полученные с использованием ацетата цинка, проявляют фоточувствительные свойства и обладают хорошим пропусканием в широком спектральном диапазоне. Итак, пленки ZnO/Si, синтезированные золь-гель методом с использованием ацетата цинка в качестве исходного компонента, имеют перспективу использования в оптоэлектронике.

Рисунок 7 – Спектр пропускания пленок SiO₂/ZnO на стекле

ЛИТЕРАТУРА

1. McGlynn, E. Effect of polycrystallinity on the optical properties of highly oriented ZnO grown by pulsed laser deposition / E. McGlynn, J. Fryar, G. Tobin // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 485, №1–2. – P. 330–335.
2. Look, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // *Mater.Sci.Eng. B*. – 2001. – Vol. 80, № 1–3. – P. 383–385.

3. Wu, M.-S. Growth of ZnO thin films on interdigital transducer/Corning 7059 glass substrates by two-step fabrication methods for surface acoustic wave applications / M.-S. Wu, W.-C. Shin, W.-H. Tsai // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – P. 943–947.

4. Nakamura, K. ZnO Film Growth on (0112) LiTaO₃ by Electron Cyclotron Resonance-Assisted Molecular Beam Epitaxy and Determination of Its Polarity / K. Nakamura, T. Shoji, K. Hee-Bong // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 : Lett.* – 2000. – Vol. 39. – P. 534–536.

5. Gyani, A.K. On the use of basic zinc acetate Zn₄(CH₃CO₂)₆ as a novel precursor for the deposition of ZnO by low-pressure metallo organic chemical vapour deposition: their characterization by low energy electron induced X-ray emission spectroscopy / A.K. Gyani, O.F.Z. Khan, P.O. Brien // *Thin solid films*. – 1989. – Vol. 182. – P. L1.

6. Preparation and characterization of ZnO films by an evaporating method / J. Ma [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1995. – Vol. A13. – P. 92–95.

7. Nassern, S. Optoelectrical and structural properties of evaporated indium oxide thin films / S. Nassern, M. Iqbal, K. Hussani // *Sol. Energy Materials and Solar Cells*. – 1993. – Vol. 31. – P. 155–157.

8. Transparent and Conductive ZnO Thin Films Prepared by Atmospheric-Pressure Chemical Vapor Deposition Using Zinc Acetylacetonate / T. Minami [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett.* – 1994. – Vol. 33. – P. 743–746.

9. Paraguay, F.D. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis / F.D. Paraguay, W.L. Estrada, D.N.R. Acosta // *Thin Solid Films*. – 1999. – Vol. 350. – P. 192–196.

10. Kamalasanan, M.N. Sol-gel synthesis of ZnO thin films / M.N. Kamalasanan, S. Chandra // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 288. – P. 112–115.

11. Bing-Ce, L. Effects of grain boundary barrier in ZnO/Si heterostructures / L. Bing-Ce // *Chin. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 26, № 11. – P. 117101.

Поступила в редакцию 02.09.11.