

Механизмы токопереноса в анизотипных гетероструктурах $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$

© А.И. Мостовой[†], В.В. Брус*, П.Д. Марьянчук⁺

⁺ Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
58012 Черновцы, Украина

* Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича Национальной академии наук Украины,
Черновицкое отделение,
58001 Черновцы, Украина

(Получена 24 мая 2012 г. Принята к печати 4 июня 2012 г.)

Изготовлены анизотипные гетеропереходы $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ методом магнетронного напыления пленки TiO_2 на полированную подложку поликристаллического кремния. Исследованы электрические свойства, и установлены доминирующие механизмы токопереноса: многоступенчатый туннельно-рекомбинационный механизм с участием поверхностных состояний на металлургической границе раздела TiO_2/Si при малых прямых смещениях V , туннелирование при $V > 0.6$ В. Обратные токи через исследуемые гетеропереходы анализировались в рамках туннельного механизма токопереноса.

1. Введение

Кремний является самым распространенным полупроводниковым материалом в электронике и фотовольтаике. В связи с большими запасами кремния и отработанной технологией возможно промышленное производство солнечных элементов на его основе. Однако основным препятствием для снижения стоимости солнечных элементов на основе монокристаллического кремния является дороговизна технологии его получения. Поэтому актуальным является использование дешевого поликристаллического кремния. Известно, что в настоящее время изготавливаются высокоэффективные солнечные элементы с p – n -переходами на основе поликристаллического кремния [1].

В то же время неуклонно растет интерес к полупроводниковым гетеропереходам благодаря ряду их преимуществ по сравнению с гомопереходами. Сейчас гетеропереходы активно используются в электронике, лазерах, фотовольтаике [2, 3].

Существует значительный интерес к исследованиям электрических свойств гетеропереходов на основе поликристаллического кремния и широкозонных проводящих прозрачных оксидов.

В последние годы оксиды металлов с полупроводниковыми свойствами, в частности диоксид титана (TiO_2), достаточно широко используются в разных приборах, особенно в отрасли фотоэлектрической техники для разных целей: прозрачные контакты в дисплеях на жидких кристаллах, фотодиодах; прозрачные слои (окна) для солнечных элементов; антиотражающие покрытия; детекторы ультрафиолетового излучения и т. д. [4–8].

В данной работе исследуются электрические свойства анизотипных гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$, полученных нанесением тонкопленочного TiO_2 на поликристаллические подложки Si. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют результаты детальных исследований механизмов токопереноса и электрических свойств гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$. Поскольку электрические

характеристики компонент гетеропереходов и металлургической границы раздела существенно влияют на эффективность работы полупроводниковых приборов на основе гетеропереходов, такие исследования имеют важное значение для дальнейшей разработки приборов на основе гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ для электроники и солнечной энергетики.

2. Методика эксперимента

Для подложек использовали поликристаллический кремний p -типа проводимости. Перед использованием кремниевые подложки подвергались механической обработке (шлифовка, полировка). Концентрация носителей заряда при температуре $T = 295$ К составляла $p = 1.19 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Структуры изготавливали нанесением пленок TiO_2 на предварительно полированную поверхность пластин Si (размером $5 \times 5 \times 0.7$ мм) в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 с помощью реактивного магнетронного распыления мишени из чистого титана в атмосфере смеси аргона и кислорода при постоянном напряжении. Титановая мишень — шайба диаметром 100 мм и толщиной 5 мм — размещалась на столике магнетрона с водным охлаждением. Подложки из поликристаллического кремния размещались над магнетроном с последующим вращением столика для обеспечения однородности пленок по толщине. Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления 10^{-4} Па [6].

Формирование газовой смеси аргона и кислорода в необходимой пропорции происходило из двух независимых источников в течение процесса напыления.

Для удаления неконтролируемого загрязнения поверхности мишени и подложки использовали кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона. В течение процесса напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли 0.7 Па для аргона и 0.02 Па для кислорода. Установленная мощность

[†] E-mail: mostovysya@mail.ru

магнетрона — 300 Вт. Процесс напыления длился 20 мин при температуре подложки 300°C .

Были напылены тонкие пленки TiO_2 на стеклянные и керамические подложки для определения электрических параметров пленки. Полученные пленки имеют n -тип проводимости. Измеренные значения удельной электропроводности и концентрации носителей при 295 К для тонких пленок TiO_2 были: $\sigma = 0.71 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $n = 4.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [7].

Фронтальный электрический контакт с тонкой пленкой TiO_2 формировали методом термического осаждения индия при температуре подложки 150°C . В качестве тыльного омического контакта к $p\text{-Si}$ использовали слой Al, напыленный методом термического испарения в высоком вакууме. Для инициирования диффузии части слоя Al проводили термический отжиг (при температуре 500°C в течение 20 мин), образующийся при этом p^+ -слой снижает контактное сопротивление [3].

Вольт-амперные характеристики гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ измеряли с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255. Электрические свойства материала исследовали двухзондовым методом на постоянном токе.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Электрические свойства

На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма анизотипных гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ в соответствии с моделью Андерсона [9]. Значения энергетических параметров полупроводников для данной диаграммы взяты из литературных источников [3,6].

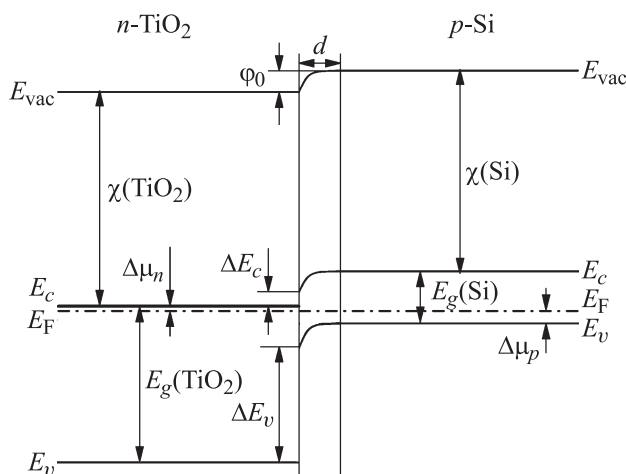


Рис. 1. Энергетическая диаграмма анизотипных гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$: $E_g(\text{TiO}_2) = 3.15 \text{ эВ}$, $\chi(\text{TiO}_2) = 4.3 \text{ эВ}$, $E_g(\text{Si}) = 1.12 \text{ эВ}$, $\chi(\text{Si}) = 4.01 \text{ эВ}$, $\Delta\mu_n = 0.103 \text{ эВ}$, $\Delta\mu_p = 0.28 \text{ эВ}$, $\Delta E_c = 0.29 \text{ эВ}$, $\Delta E_v = 2.32 \text{ эВ}$, $\phi_0 = 0.45 \text{ эВ}$. E_{vac} — уровень вакуума, E_F — уровень Ферми, E_c и E_v — края зоны проводимости и валентной зоны, χ — электронное сродство, E_g — ширина запрещенной зоны.

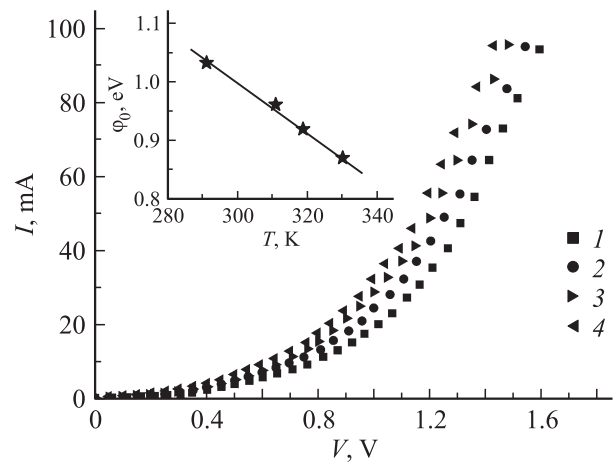


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ при разных температурах $T, \text{К}$: 1 — 291, 2 — 311, 3 — 319, 4 — 330. На вставке — зависимость высоты потенциального барьера ϕ_0 от температуры.

Рассчитать толщину обедненных областей в TiO_2 (d_n) и Si (d_p) можно, используя следующие выражения [9]:

$$d_n = \sqrt{\frac{2N_D\epsilon_n\epsilon_p\phi_0}{eN_A(\epsilon_nN_D + \epsilon_pN_A)}},$$

$$d_p = \sqrt{\frac{2N_A\epsilon_n\epsilon_p\phi_0}{eN_D(\epsilon_nN_D + \epsilon_pN_A)}}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, ϵ_n и N_D — относительная диэлектрическая проницаемость и концентрация доноров в TiO_2 , ϵ_p и N_A — относительная диэлектрическая проницаемость и концентрация акцепторов в Si, ϕ_0 — высота потенциального барьера.

Определенные значения толщин составляют: $d_n = 9.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}$, $d_p = 2.28 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Так как $d_p \gg d_n$, можно считать, что область пространственного заряда гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ полностью формируется в Si ($d_p = d$).

На рис. 2 представлены прямые ветви вольт-амперных характеристик (ВАХ) $I(V)$ гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$, измеренные при разных температурах.

Значения высоты потенциального барьера гетероструктуры при разных температурах T определены путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжений V . Установлено, что температурная зависимость высоты барьера $\phi_0(T)$ для гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ (см. вставку на рис. 2) хорошо описывается уравнением

$$\phi_0(T) = \phi_0(0) - \beta_\phi T, \quad (2)$$

где $\beta_\phi = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/К}$ — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, $\phi_0(0) = 2.23 \text{ эВ}$ — значение высоты потенциального барьера исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле температуры.

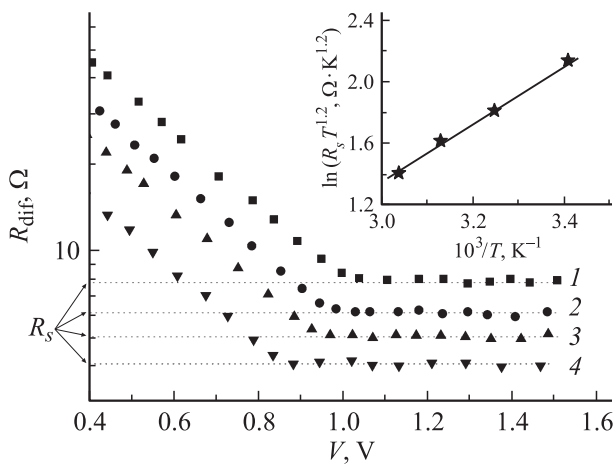


Рис. 3. Зависимости дифференциального сопротивления гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ от напряжения при температурах T , К: 1 — 291, 2 — 311, 3 — 319, 4 — 330. На вставке — зависимость $R_s(10^3/T)$ в полулогарифмическом масштабе.

Большое значение β_ϕ по сравнению с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны для Si ($\beta_{E_g} = 2.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К) может быть обусловлено большой концентрацией поверхностных дефектов N_s на границе раздела $\text{TiO}_2\text{-Si}$, что является следствием существенного различия постоянных решеток (a_{TiO_2} и a_{Si}) компонентов гетероперехода [10,11]. В первом приближении $N_s \propto x^{-2}$, где расстояние между дислокациями несоответствия x определяется из следующего выражения:

$$x = a_{\text{Si}}a_{\text{TiO}_2}/(a_{\text{Si}} - a_{\text{TiO}_2}). \quad (3)$$

Используя значения $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$ и $a_{\text{TiO}_2} = 3.73 \text{ \AA}$, для x и N_s получим 11.9 \AA и $7.1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Полученное несоответствие между рассчитанным ($\phi_0 = 0.45$ эВ) и экспериментально полученным ($\phi_0 = 1.02$ эВ) значениями высоты потенциального барьера исследуемых гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ при комнатной температуре может быть объяснено большой концентрацией поверхностных состояний и электрическим диполем, обусловленным ими [3].

На рис. 3 представлена зависимость дифференциального сопротивления R_{diff} от напряжения V , на основе которой можно определить величину последовательного сопротивления гетероструктуры R_s . Видно, что в области напряжений больше высоты потенциального барьера кривые $R_{\text{diff}}(V)$ выходят на насыщение. Это свидетельствует о том, что напряжение на барьерной области диода перестает изменяться, т.е. барьер практически открыт, а ток через гетеропереход ограничивается его последовательным сопротивлением R_s , которое определяется путем экстраполяции области насыщения до пересечения с осью дифференциального сопротивления [7].

Значение последовательного сопротивления $R_s \propto \rho$, где ρ — удельное электрическое сопротивление, которое в случае частично компенсированного полупроводника

определяется следующим выражением:

$$\rho = \frac{1}{e\mu_p p} = \frac{1}{e\mu_p (N_v N_A / 2)^{1/2} \exp(-E_A/kT)}, \quad (4)$$

где μ_p — подвижность дырок, N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне, N_A — концентрация акцепторных примесей, E_A — энергия ионизации акцепторного уровня, определяющего равновесную проводимость полупроводника. Поскольку $N_v \propto T^{3/2}$, а подвижность дырок в кремнии в области температур $T > 200 \text{ К}$ $\mu_p \propto T^{2.7}$ [12], можно утверждать, что температурная зависимость последовательного сопротивления определяется в основном экспоненциальным множителем $R_s T^{1.2} \propto \exp(-E_A/kT)$. Таким образом, наклон прямой $R_s(10^3/T)$ в полулогарифмическом масштабе определяет глубину залегания рабочего акцепторного уровня: $E_A = 0.33$ эВ (рис. 2, вставка).

3.2. Механизмы токопереноса

3.2.1. Прямые смещения. Так как величина последовательного сопротивления мала ($R_s = 8 \text{ Ом}$), его влияние будет незначительным. Поэтому можно считать, что все внешнее напряжение будет приложено к области пространственного заряда исследуемого гетероперехода.

Прямые ветви вольт-амперных характеристик гетероперехода в полулогарифмических координатах при различных температурах показаны на рис. 4. Как видно из рисунка, в области прямых смещений $V > 3kT/e$ наблюдаются линейные участки, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости тока от напряжения.

Поскольку наклон линейных участков ($3kT/e < V < 0.5 \text{ В}$) $\Delta \ln I / \Delta V$ не зависит от температуры, исключается возможность анализа токопереноса, основанного на генерационно-рекомбинационных

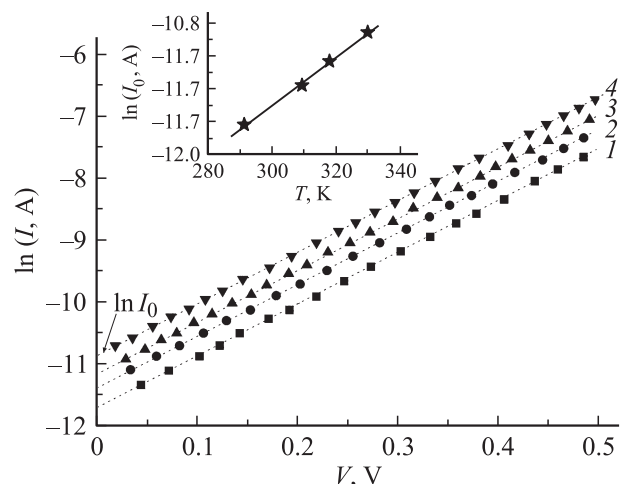


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ гетероперехода в полулогарифмическом масштабе в области напряжений $3kT/e < V < 0.5 \text{ В}$ при температурах T , К: 1 — 291, 2 — 311, 3 — 319, 4 — 330. На вставке — температурная зависимость тока отсечки.

процессах в области пространственного заряда, так как для этого случая должна наблюдаться температурная зависимость наклона линейных участков вольт-амперных характеристик в полулогарифмических координатах $\Delta \ln I / \Delta V = e / nkT$, где n — коэффициент неидеальности [13]. Постоянный наклон зависимостей $\ln I = f(V)$ при различных температурах является свидетельством туннельной природы механизма токопереноса [3,9]. При малых смещения область пространственного заряда недостаточно тонкая для прямого туннелирования, которое описывается формулой Ньюмена [3]. Поэтому, учитывая вышеоцененную высокую концентрацию дислокаций несоответствия N_s , можно считать единственным механизмом токопереноса многоступенчатые туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний на границе раздела TiO_2/Si . Ток при прямом смещении определяется следующим выражением [3]:

$$I = B \exp\{-\alpha[\varphi_0(T) - eV]\}, \quad (5)$$

где B — величина, которая слабо зависит от температуры и напряжения, φ_0 — высота потенциального барьера.

Перепишем выражение (5) в другом виде:

$$I = B \exp[-\alpha\varphi_0(T)] \exp(\alpha eV) = I_0 \exp(\alpha eV), \quad (6)$$

где $I_0 = B \exp[-\alpha\varphi_0(T)]$ — ток отсечки, который не зависит от приложенного напряжения. Из выражения (6) следует, что наклон $\Delta \ln I / \Delta V$ начальных участков прямых ветвей вольт-амперных характеристик (рис. 4) определяет коэффициент α , который принимает значение 7.3 эВ^{-1} .

Подставив формулу (1) в выражение для тока отсечки, получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} I_0 &= B \exp\{-\alpha[\varphi_0(0) - \beta\varphi T]\} \\ &= B \exp[-\alpha\varphi_0(0)] \exp(\alpha\beta\varphi T) = I_c \exp(\alpha\beta\varphi T), \end{aligned} \quad (7)$$

где I_c — константа.

Температурная зависимость тока отсечки в полулогарифмических координатах, $\ln I_0 = f(T)$, показана на вставке к рис. 4. Коэффициент α можно определить из наклона линейной зависимости $\ln(I_0) = f(T)$: $\alpha = \beta\varphi^{-1}(\Delta \ln I_c / \Delta T) = 6.5 \text{ эВ}^{-1}$. Близкие значения коэффициента α , определенные из различных зависимостей (формулы (6) и (7)), подтверждают достоверность анализа начальных участков ВАХ характеристик гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ в рамках многоступенчатого туннельно-рекомбинационного механизма токопереноса с участием поверхностных состояний на границе раздела TiO_2/Si .

В области напряжений $V > 0.6 \text{ В}$ (рис. 5) зависимость $I(V)$ хорошо описывается формулой Ньюмена для туннельного тока [3]:

$$I = I_t^0 \exp(\beta T) \exp(\alpha eV) = I_t \exp(\alpha eV), \quad (8)$$

где $I_t = I_t^0 \exp(\beta T)$ — ток отсечки, α и β — константы.

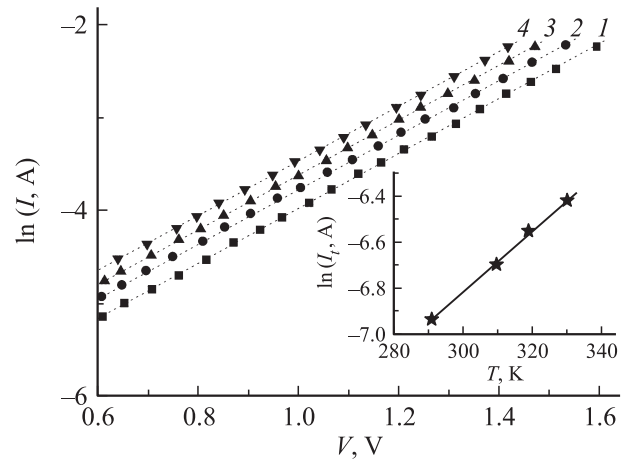


Рис. 5. Прямые ветви ВАХ гетероперехода в полулогарифмическом масштабе в области напряжений $V > 0.6 \text{ В}$ при температурах $T, \text{ К}$: 1 — 291, 2 — 311, 3 — 319, 4 — 330. На вставке — температурная зависимость тока отсечки.

Из рис. 5 видно, что наклон $\Delta \ln I / \Delta V$ начальных участков прямых ветвей ВАХ определяет коэффициент α (выражение (8)), который принимает значение 4.3 эВ^{-1} .

На вставке к рис. 5 изображена температурная зависимость $\ln I_t = f(T)$ в полулогарифмических координатах. Путем экстраполяции линии к оси $\ln I_t$ определено значение I_t^0 , которое составляет $1.87 \cdot 10^{-5} \text{ А}$. Наклон прямой дает коэффициент $\beta = 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$.

3.2.2. Обратные смещения. При обратном смещении в случае резкого перехода выражение для туннельного тока имеет вид [4]

$$I_{\text{rev}}^t \approx a_0 \exp\left[\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0(T) - eV}}\right], \quad (9)$$

где a_0 и b_0 — параметры, не зависящие от напряжения.

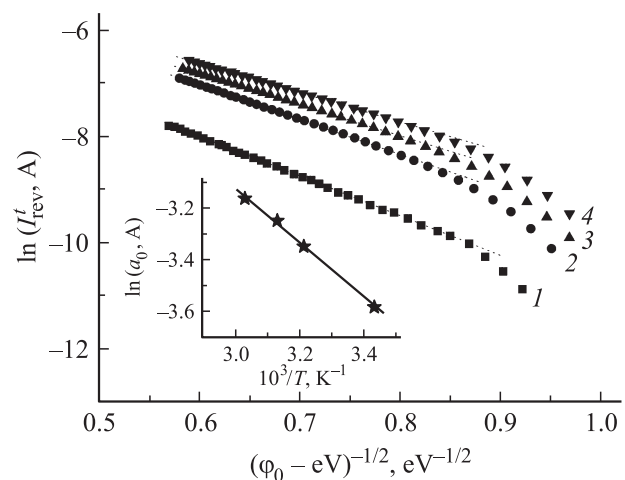


Рис. 6. Туннельный механизм токопереноса через гетеропереход при обратном смещении. $T, \text{ К}$: 1 — 291, 2 — 311, 3 — 319, 4 — 330. На вставке — температурная зависимость параметра a_0 .

Тот факт, что обратные ветви ВАХ на рис. 6 являются прямыми линиями в координатах $\ln I'_{\text{rev}} - (\varphi_0 - eV)^{-1/2}$, согласно уравнению (9), подтверждает доминирование туннельного механизма токопереноса в области обратных смещений $|V| > 3kT/e$.

Уменьшение наклона прямолинейных участков на рис. 6 при увеличении температуры связано с уменьшением параметра b_0 , который определяется из следующего выражения [13]:

$$b_0 = CW_1(T)\varphi_0(T)^{3/2}, \quad (10)$$

где C — константа, W_1 — ширина области пространственного заряда при $\varphi_0 - eV = 1$ эВ.

Для асимметричного резкого гетероперехода ширина области пространственного заряда определяется из следующего выражения [14]:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_p(\varphi_0 - eV)}{e(N_A - N_D)}}, \quad (11)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_p — относительная диэлектрическая проницаемость Si, $(N_A - N_D)$ — концентрация нескомпенсированной акцепторной примеси в Si.

Параметр a_0 определяется вероятностью заполнения энергетического уровня, с которого происходит туннелирование при обратном смещении. Из наклона температурной зависимости $\ln a_0 = f(10^3/T)$ можно определить глубину уровня залегания [13], которая, как оказалось, составляет 0.17 эВ.

4. Заключение

Исследованы электрические свойства анизотипных гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$, полученных нанесением тонкопленочного TiO_2 на поликристаллические подложки Si.

Из зависимости $\ln(R_s T^{1.2}) = f(10^3/T)$ определена глубина залегания рабочего акцепторного уровня, которая составляет $E_A = 0.33$ эВ.

Из анализа температурных зависимостей прямых ветвей ВАХ гетероструктуры установлено, что доминирующим механизмом токопереноса при малых смещениях ($3kT/e < V < 0.5$ В) являются многоступенчатые туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний на металлургической границе раздела TiO_2/Si . При $V > 0.6$ В доминирующим механизмом токопереноса является туннелирование Ньюмена.

При обратном смещении главным механизмом переноса носителей заряда через гетеропереход является туннелирование сквозь потенциальный барьер при участии энергетического уровня с глубиной залегания 0.17 эВ.

Список литературы

- [1] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya. *Solar Energy*, **85**, 1580 (2011).
- [2] Ж.И. Алфёров. *ФТП*, **32**, 3 (1998).

- [3] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) [Пер. с англ.: A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N. Y., 1983).
- [4] M. Barrera, J. Pla, C. Bocchi, A. Migliori. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **92**, 1115 (2008).
- [5] K. Ernst, A. Belaidi, R. Konenkamp. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 475 (2003).
- [6] В.В. Брус, М.И. Илашчук, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, Б.Н. Грицюк. *ФТП*, **45**, 1109 (2011).
- [7] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytsky. *Semicond. Sci. Technol.*, **26**, 125 006 (2011).
- [8] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. *Semicond. Sci. Technol.*, **27** (5), 1 (2012).
- [9] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979) [Пер. с англ.: B.L. Sharma, R.K. Purohit. *Semiconductor heterojunctions* (Pergamon Press, 1974)].
- [10] V.P. Makhniy, S.V. Khusnutdinov, V.V. Gorley. *Acta Phys. Polon. A*, **116**, 859 (2009).
- [11] V.V. Brus. *Semicond. Sci. Technol.*, **27**, 035 024 (2012).
- [12] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1976) [Пер. с англ.: T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis. *Semiconductor Opto-Electronics*. Butterworth&Co. (Ltd, 1973)].
- [13] P.M. Gorley, Z.M. Grushka, V.P. Makhniy, O.G. Grushka, O.A. Chervinsky, P.P. Horley, Yu.V. Vorobiev, J. Gonzalez-Hernandez. *Phys. Status Solidi C*, **5**, 3622 (2008).
- [14] S.M. Sze, K.N. Kwok. *Physics of semiconductor devices* (Wiley, New Jersey, 2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Current transport mechanisms in anisotype heterostructures $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$

A.I. Mostovyi⁺, V.V. Brus^{*}, P.D. Maryanchuk⁺

⁺ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

^{*} Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 58001 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Anisotype heterojunctions $n\text{-TiO}_2/p\text{-Si}$ were fabricated by TiO_2 thin films deposition onto poly-Si substrates using the magnetron sputtering technique. Electrical properties of the heterojunctions were investigated and the dominating transport mechanisms were established: multistep tunnel–recombination via surface states at the metallurgical interface TiO_2/Si under low forward bias V ; tunneling at forward bias $V > 0.6$ V. The reverse current through the heterojunctions under investigation was analyzed within the tunnel mechanism.