

Изотипная поверхностно-барьерная гетероструктура n -TiN/ n -Si

© М.Н. Солован[¶], В.В. Брус, П.Д. Марьянчук

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

(Получена 14 марта 2013 г. Принята к печати 26 марта 2013 г.)

Изготовлены гетероструктуры n -TiN/ n -Si методом реактивного магнетронного распыления. Измерены вольт-амперные характеристики гетероструктур при различных температурах. Исследованы температурная зависимость высоты потенциального барьера и последовательное сопротивление гетероперехода. Построена энергетическая диаграмма исследуемых гетеропереходов. Оценена концентрация поверхностных состояний гетероперехода, которая составляет $2.67 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Установлено, что доминирующие механизмы токопере-носа через гетеропереходы n -TiN/ n -Si при прямых и обратных смещениях хорошо описываются в рамках туннельной и эмиссионной моделей.

1. Введение

Нитрид титана (TiN) нашел широкое практическое применение благодаря удачной совокупности физико-химических параметров: низкое удельное сопротивление, достаточно высокий коэффициент пропускания в видимой части спектра, высокая твердость, высокая износостойкость, хорошая химическая инертность и стойкость к коррозии [1,2].

Монокристаллический кремний является основным материалом современной полупроводниковой электроники, силовой электроники и гелиоэнергетики. Он используется для производства солнечных батарей, высокотехнологичного оборудования, электрооборудования и комплектованных к электроприборам.

Благодаря физическим свойствам TiN и Si являются перспективными материалами для применения в различных приборах электроники и фотовольтаики [3,4], поэтому исследование изотипных гетероструктур на основе этих материалов представляет значительный интерес, в частности гетеропереход n -TiN/ n -Si. Детальные исследования механизмов токопере-носа и электрических свойств гетеропереходов n -TiN/ n -Si необходимы для понимания физических процессов, происходящих в исследуемых гетероструктурах, и повышения эффективности их работы.

В данной работе исследуются электрические свойства гетероструктур сформированных путем нанесения тонкопленочного TiN n -типа проводимости на монокристаллические подложки Si n -типа методом реактивного магнетронного распыления.

2. Экспериментальная часть

Для изготовления гетероструктур использовали монокристаллический кремний n -типа проводимости. Значения удельной электропроводности и концентрации носителей заряда этих кристаллов при комнатной температуре (295 К) составляли $\sigma = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $n = 4.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Глубина залегания

уровня Ферми для базового материала ($E_F - E_v = 0.22 \text{ эВ}$) определялась из выражения для концентрации равновесных электронов: $n = 2(2\pi m_n kT/h^2)^{3/2} \times \exp(-(E_C - E_F)/kT)$.

Нанесение пленок TiN проводилось на полированные подложки монокристаллического Si (типоразмером $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$) в универсальной вакуумной установке Leybold-Heraeus L560 с помощью реактивного магнетронного распыления мишени чистого титана в атмосфере смеси аргона и кислорода при постоянном напряжении.

Для удаления неконтролируемого загрязнения поверхности мишени и подложек использовали кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона.

В течение процесса напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли 0.35 Па для аргона и 0.7 Па для азота. Установленная мощность магнетрона — 120 Вт. Процесс напыления длился 15 мин при температуре подложек 573 К.

Полученные пленки TiN обладали n -типом проводимости. Их удельная электропроводность и концентрация носителей заряда при температуре 295 К составили $\sigma = 0.17 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $n = 1.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Фронтальный электрический контакт к тонкой пленке нитрида титана формируется методом термического осаждения индия при температуре подложки 150°C. Омические контакты к n -Si были получены с помощью предварительного легирования фосфором тыльной поверхности подложки, что привело к образованию n^+ -области. После обработки на поверхность последовательно наносили слои хрома и никеля путем термического испарения.

Вольт-амперные характеристики гетероструктур n -TiN/ n -Si измеряли с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255.

3. Результаты и их обсуждение

Энергетическая диаграмма исследуемых изотипных n -TiN/ n -Si гетеропереходов в состоянии равновесия, согласно модели Андерсона [5], без учета поверхност-

[¶] E-mail: solovan-86@mail.ru

ных электрических состояний и диэлектрического слоя, была построена на основе значений энергетических параметров полупроводников, взятых из литературных источников [5–8] (рис. 1). Положение уровней Ферми $\Delta\mu_n^{\text{TiN}}$ и $\Delta\mu_n^{\text{Si}}$ определены на основе экспериментально полученных значений концентраций носителей заряда в TiN и Si соответственно.

Поскольку концентрация носителей заряда в нитриде титана значительно выше, чем в кремнии, можно считать, что область пространственного заряда гетероструктуры n-TiN/n-Si полностью формируется в Si.

Для асимметричного резкого гетероперехода ширина области пространственного заряда определяется из следующего выражения [9]:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_n(\varphi_0 \pm eV)}{eN_D}}, \quad (1)$$

где ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_n — относительная диэлектрическая проницаемость, N_D — концентрация доноров в Si.

Полученное значение ширины области пространственного заряда W при $V = 0$ В составляет $5.5 \cdot 10^{-7}$ м.

На рис. 2 приведены прямые ветви вольт-амперной характеристики изотипного гетероперехода n-TiN/n-Si, измеренные при различных температурах.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжений определены значения высоты потенциального барьера φ_0 гетероперехода при различных температурах ($\varphi_0 = eV_{bi}$, где V_{bi} — контактная разность потенциалов) (см. вставку на рис. 2). Установлено, что температурная зависимость высоты потенциального барьера гетероструктуры n-TiN/n-Si хорошо описывается уравнением

$$\varphi_0(T) = \varphi_0(0) - \beta_\varphi T, \quad (2)$$

где $\beta_\varphi = 3.3 \cdot 10^{-3}$ эВ/К — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, а $\varphi_0(0) = 2.12$ эВ — значение высоты потенциального барьера исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле температуры.

Стоит заметить, что большие значения β_φ и $\varphi_0(0)$ и несоответствие между экспериментально определенным значением высоты потенциального барьера $\varphi_0 = 1.12$ эВ и теоретически рассчитанным с энергетической диаграммы $\varphi'_0 = 0.53$ эВ при $T = 295$ К обусловлены высокой концентрацией поверхностных состояний (дислокации несоответствия) N_{ss} на границе раздела гетероперехода. В первом приближении $N_{ss} \propto x^{-2}$ [10,11], где x — расстояние между дислокациями несоответствия, определяется из следующего выражения:

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

Значение постоянной решетки ($a_{\text{TiN}} = 4.24 \text{ \AA}$) [6] и $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$ [11], для x и N_{ss} получим 19.3 \AA и $2.67 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно. При такой плотности поверхностные состояния могут играть роль центров захвата или рекомбинации и существенно влиять на электрические свойства гетероструктур [12–15].

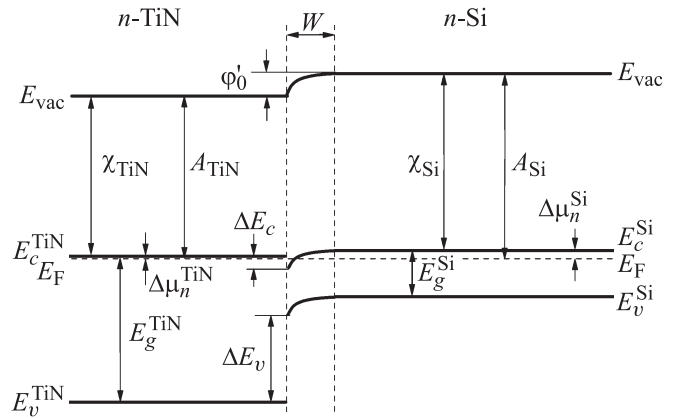


Рис. 1. Энергетическая диаграмма изотипной гетероструктуры n-TiN/n-Si: $E_g^{\text{TiN}} = 3.4$ эВ, $\chi_{\text{TiN}} = 3.69$ эВ, $A_{\text{TiN}} = 3.75$ эВ, $E_g^{\text{Si}} = 1.12$ эВ, $\chi_{\text{Si}} = 4.05$ эВ, $A_{\text{Si}} = 4.27$ эВ, $\Delta\mu_n^{\text{Si}} = 0.22$ эВ, $\Delta\mu_n^{\text{TiN}} = 0.058$ эВ, $\Delta E_c = 0.31$ эВ, $\Delta E_v = 1.96$ эВ, $\varphi'_0 = 0.52$ эВ.

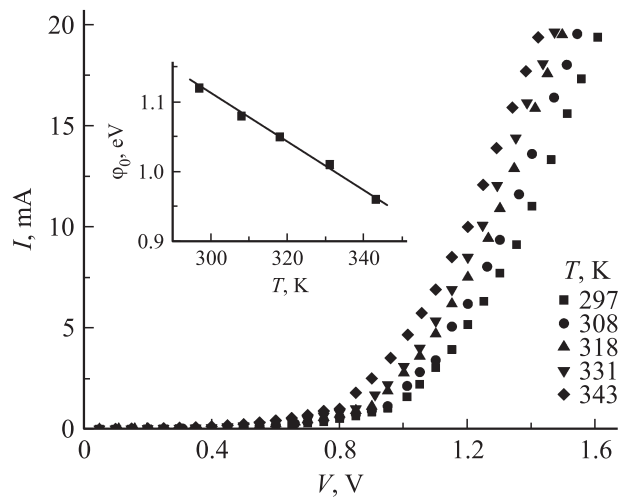


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики гетероперехода n-TiN/n-Si. На вставке — температурная зависимость высоты потенциального барьера.

Величину последовательного сопротивления гетероструктуры R_s можно определить из наклона прямой ветви вольт-амперной характеристики. Видно, что в области напряжений больше высоты потенциального барьера кривые $I = f(V)$ переходят из экспоненциальной зависимости в линейную. Это свидетельствует о том, что напряжение на барьерных областях гетероперехода перестает изменяться, т. е. барьер практически открыт, а ток через гетеропереход ограничивается его последовательным сопротивлением R_s . Определенное значение R_s составляет 20 Ом. Известно, что из наклона температурной зависимости $\ln(R_s) = f(10^3/T)$ можно определить глубину залегания рабочего донорного уровня, который определяет свойства базового материала [14,15]. Но полученные экспериментальные данные свидетельствуют о температурной независимости последовательного сопротивления. Это обусловлено тем, что рабочий донорный

уровень является истощенным в интервале исследуемых температур.

Условия прохождения тока через гетеропереход n -TiN/ n -Si усложняются вследствие относительно высокой концентрации поверхностных состояний, оцененной по формуле (3).

На рис. 3 изображены прямые ветви ВАХ исследуемого гетероперехода. Видно, что ВАХ при прямых смещениях ($3kT/e < V < 1$ В) хорошо аппроксимируются прямолинейными линиями в полулогарифмических координатах, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости тока от напряжения. Отсутствие температурной зависимости наклона ВАХ и выше упомянутая высокая концентрация поверхностных состояний на металлургической границе раздела гетероперехода свидетельствуют о доминировании туннельного механизма токопереноса [5,9]. ВАХ при прямых смещениях ($3kT/e < V < 1$ В) хорошо описывается уравнением (4):

$$I = I_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \exp[\alpha(V_{bi} - V)], \quad (4)$$

где E — энергия активации, α — коэффициент, характеризующий возможность туннелирования.

Перепишем выражение (4) в другой форме:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \exp(\alpha V_{bi}) \exp(-\alpha V) = I_{00} \exp(-\alpha V), \quad (5)$$

где $I_{00} = I_0 \exp(E/kT) \exp(\alpha V_{bi})$ — ток отсечки. Из выражения (5) видно, что наклон $\Delta \ln(I)/\Delta V$ прямых ветвей ВАХ, изображенных на рис. 3, определяет коэффициент α , который принимает значения 6.5 В^{-1} .

Прологарифмировав выражение для тока отсечки, получим

$$\ln I_{00} = \ln I_0 + \frac{E}{kT} + \alpha V_{bi} = \ln A + \alpha V_{bi}, \quad (6)$$

где $A = I_0 \exp(E/kT)$. Построив температурную зависимость $\ln(A) = f(10^3/T)$ (см. вставку на рис. 3), можно определить коэффициенты I_0 и E , $9.9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ и 0.43 эВ соответственно.

Увеличение прямого напряжения приводит к уменьшению потенциального барьера, в результате чего должен появиться надбарьерный ток. В области напряжений $V > 1$ В зависимости $I(V)$ хорошо описываются выражением, полученным согласно модели Андерсона для эмиссионного механизма токопереноса [5]:

$$I = B \exp\left(-\frac{e(V_{bi} - \Delta E_c)}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right] \\ = I_s \exp\left[\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1\right], \quad (7)$$

где

$$I_s = B \exp\left(-\frac{e(V_{bi} - \Delta E_c)}{kT}\right), \quad (8)$$

$B = aeXN_D(kT/2\pi m_n^*)^{1/2}$; X — коэффициент пропускания электронов через поверхность раздела; a —

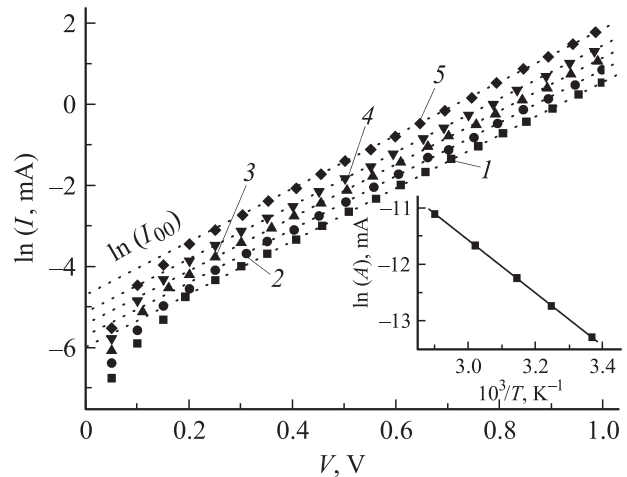


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ гетероперехода в полулогарифмическом масштабе при $V < 1$ В. $T, \text{ К}$: 1 — 297, 2 — 308, 3 — 318, 4 — 331, 5 — 343. На вставке — зависимость параметра A из формулы (7) от обратной температуры.

площадь перехода; m_n^* — эффективная масса электрона, $\Delta E'_c$ — экспериментально определенный разрыв зон проводимости.

Учитывая ранее оцененную высокую концентрацию поверхностных состояний, приводящих к формированию электрического диполя на границе раздела исследуемого гетероперехода, который увеличивает разрыв зон проводимости [10]:

$$\Delta E'_c = \Delta E_c + \delta^\pm = \varphi_0 - V'_{bi}, \\ \delta^\pm = \Delta E'_c - \Delta E_c, \quad (9)$$

где $V'_{bi} = \varphi'_0 - \Delta E_c$ — контактная разность потенциалов, которая составляет 0.21 В, определена с энергетической диаграммы; δ^\pm — электрический диполь.

Подставив экспериментально полученное значение высоты потенциального барьера φ_0 и теоретически рассчитанную контактную разность потенциалов V'_{bi} в уравнение (9), получим значения $\Delta E'_c$ и δ^\pm , которые составляют 0.91 и 0.6 эВ соответственно.

Прологарифмировав выражение (7), получаем

$$\ln(I) = \ln(I_s) + \frac{eV}{kT}. \quad (10)$$

Из последнего выражения видно, что зависимости $\ln(I) = f(V)$ должны аппроксимироваться прямыми линиями с наклоном, который зависит от температуры, что и наблюдается в действительности (рис. 4). Путем экстраполяции прямолинейных участков до пересечения с осью ординат определяем значение $\ln(I_s)$.

Прологарифмировав выражение для тока отсечки (8), получаем

$$\ln(I_s) = \ln(B) + \frac{-e(V_{bi} - \Delta E'_c)}{kT}. \quad (11)$$

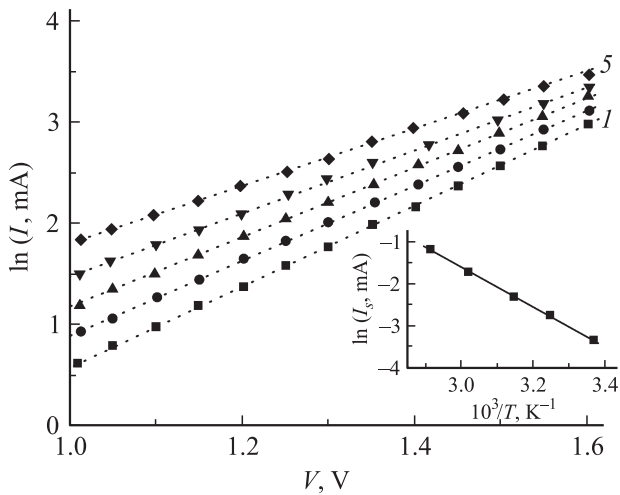


Рис. 4. Прямые ветви ВАХ гетероперехода при смещении $V > 1$ В. T, K : 1 — 297, 2 — 308, 3 — 331, 4 — 343. На вставке изображена зависимость тока отсечки I_s от обратной температуры.

Из выражения (9) видно, что из наклона прямолинейной зависимости $\ln(I_s) = f(10^3/T)$ (см. вставку на рис. 4) можно повторно определить $\Delta E'_c$: $\Delta E'_c = V_{bi} - [k(\Delta \ln(I_s)/\Delta T)/e] = 0.82$ эВ. Хорошее совпадение значений $\Delta E'_c$, определенных из разных зависимостей (формулы (9) и (11)), подтверждает достоверность анализа вольт-амперных характеристик гетероперехода *n*-TiN/*n*-Si в рамках эмиссионного механизма токопереноса.

Можно допустить, что установленные при прямом смещении механизмы токопереноса будут доминирующими и при изменении полярности внешнего напряжения.

В случае резкого перехода выражение для туннельного тока при обратном смещении имеет вид [16]

$$I_{rev} \approx a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\varphi_0(T) - eV}}\right), \quad (12)$$

где a_0 — это параметр, который определяется вероятностью заполнения энергетических уровней, с которых происходит туннелирование; b_0 — определяет скорость изменения тока с напряжением. Таким образом, согласно уравнению (12), аппроксимация обратных ветвей ВАХ прямыми линиями в координатах $\ln(I_{rev}) = f(\varphi_0 - eV)^{-1/2}$ (рис. 5) подтверждает доминирование туннельного механизма токопереноса в области обратных смещений $0.12 < |V| < 0.5$ В.

Уменьшение наклона прямолинейных участков на рис. 5 при увеличении температуры связано с уменьшением параметра b_0 , который определяется из следующего выражения [17]:

$$b_0 = CW_1(T)\varphi_0(T)^{3/2}, \quad (13)$$

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

Как отмечалось выше, параметр a_0 определяется вероятностью заполнения энергетического уровня, с которого происходит туннелирование при обратном смещении. Известно, что из наклона температурной зависимости $\ln(a_0) = f(10^3/T)$ можно определить глубину его залегания [18], которая составляет 0.11 эВ (см. вставку на рис. 5).

В области напряжений ($|V| > 0.5$ В) зависимость $I_{rev}(V)$ хорошо описывается в рамках модели, основанной на эмиссии Френкеля–Пула. Суть процессов, происходящих в этом случае, заключается в облегченном электрическим полем термическом возбуждении захваченных поверхностными ловушками носителей заряда [17]. Наличие достаточно сильного электрического поля в области электрического перехода подтверждается

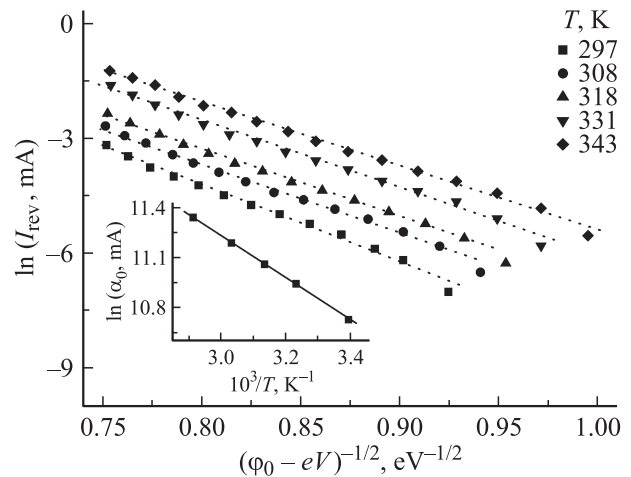


Рис. 5. Туннельный механизм токопереноса через гетеропереход при обратном смещении $0.12 < |V| < 0.5$ В. T, K : 1 — 297, 2 — 308, 3 — 318, 4 — 331, 5 — 343. На вставке — температурная зависимость туннельного тока.

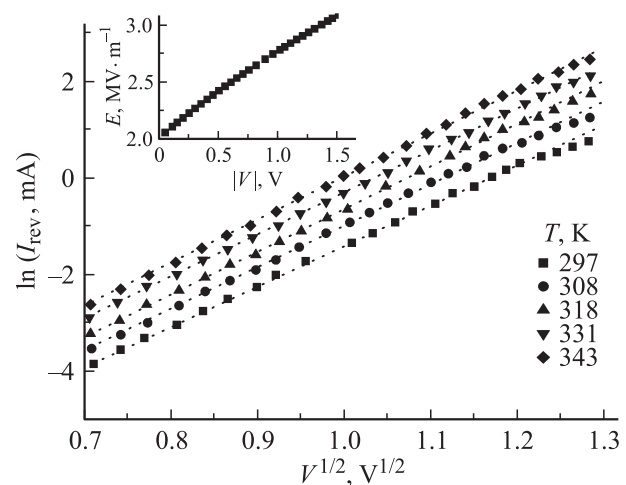


Рис. 6. Эмиссия Френкеля–Пула через гетеропереход *n*-TiN/*n*-Si. T, K : 1 — 297, 2 — 308, 3 — 331, 4 — 343. Вставка показывает зависимость напряженности электрического поля в области пространственного заряда гетероперехода от обратного смещения.

высоким значением контактной разности потенциалов ($V_{bi} = 1.1$ В при 297 К). На вставке к рис. 6 изображена зависимость напряженности электрического поля от обратного напряжения $E(V)$ в области пространственного заряда асимметричного гетероперехода, рассчитанная по следующей формуле:

$$E = \frac{V_{bi} - V}{W} = \sqrt{\frac{qN_A(V_{bi} - V)}{2\epsilon_p\epsilon_0}}, \quad (14)$$

W — ширина области пространственного заряда.

Выражение, которое связывает величину обратного тока с приложенным напряжением, в этом случае имеет следующий вид [12,17]:

$$I_{rev} \propto |V| \exp \left[2\beta \sqrt{|V|/T} \right], \quad (15)$$

β — постоянная. Построенная в координатах $\ln(I_{rev})$ от $|V|^{1/2}$ зависимость обратного тока от напряжения ($0.12 < |V| < 0.7$ В) приведена на рис. 6 и хорошо аппроксимируется прямыми линиями, что подтверждает правомерность предложенного механизма токопереноса.

4. Заключение

Изготовлены гетероструктуры n -TiN/ n -Si путем напыления тонких пленок TiN n -типа проводимости с удельной электропроводностью $\sigma = 0.17 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (295 К) на полированные подложки монокристаллического Si n -типа проводимости с удельной электропроводностью $\sigma = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (295 К) методом реактивного магнетронного распыления.

Исследованы температурные зависимости высоты потенциального барьера и последовательного сопротивления анизотипного гетероперехода n -TiN/ n -Si.

Установлено, что электрический ток через исследуемую гетероструктуру при прямом смещении ($3kT/e < V < 1$ В) формируется с помощью туннелирования сквозь области пространственного заряда, а при дальнейшем увеличении прямого смещения ($V > 1$ В) уменьшается потенциальный барьер, в результате чего появляется надбарьерный ток, который хорошо описывается моделью Андерсона для эмиссионного механизма токопереноса. Основным механизмом токопереноса в области небольших напряжений ($0.12 < |V| < 0.5$ В) является туннелирование с участием энергетических уровней, образованных поверхностными состояниями, а при обратных смещениях ($0.5 < |V| < 1.5$ В) — эмиссия Френкеля–Пула.

Список литературы

- [1] S. Kadelec, J. Musil, J. Vyskocil. Surf. Coat. Technol., **54–55**, 287 (1992).
- [2] G. Gagnon, J.F. Currie, C. Beique, J.L. Brebner, S.G. Gujrathi, L. Onlet. J. Appl. Phys., **75**, 1565 (1994).
- [3] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya. Solar Energy, **85**, 1580 (2011).
- [4] C.A.Dimitriadis, J.I. Lee, P. Patsalas, S. Logothetidis, D.H. Tassis. J. Appl. Phys., **85**, 4238 (1999).
- [5] 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)].
- [6] Г.В. Самсонов. Нитриды (Киев, Наук. думка, 1969) с. 133.
- [7] Г.П. Лучинский. Химия титана (М., Химия, 1971) с. 168.
- [8] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения (М., Металлургия, 1976).
- [9] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytsky. Semicond. Sci. Technol., **26**, 125 006 (2011).
- [10] 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)].
- [11] К. Чопра, С. Дас. Тонкопленочные солнечные элементы (М., Мир, 1986) [Пер. с англ. с сокращениями: K.L. Chopra, S.R. Das. *Thin film solar cells* (Plenum Press, N.Y., 1981)].
- [12] В.В. Брус, М.И. Илащук, В.В. Хомяк, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий. ФТП, **46**, 1175 (2012).
- [13] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. Semicond. Sci. Technol., **27**, 055 008 (2012).
- [14] М.Н. Солован, П.Д. Марьянчук, В.В. Брус, О.А. Парфенюк. Неорган. матер., **48**, 1154 (2012).
- [15] В.В. Брус, М.И. Илащук, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, К.С. Ульяницкий, Б.Н. Грицюк. ФТП, **45**, 1109 (2011).
- [16] 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).
- [17] S.M. Sze, K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices* (New Jersey, Wiley, 2007).
- [18] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. ФТП, в печати (2013).

Редактор Т.А. Полянская

Isotype surface-barrier heterostructure n -TiN/ n -Si

M.M. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk

Yuri Fedkovych Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Heterojunctions n -TiN/ n -Si were fabricated by reactive magnetron sputtering. The current-voltage characteristics of the heterojunctions were measured at different temperatures. The temperature dependences of the height of the potential barrier and series resistance of the heterojunctions were investigated. The energy diagram of the heterojunctions under investigation was build. The concentration of surface states was estimated at the heterojunction interface, which is equal to $2.67 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. The dominating current transport mechanisms through the n -TiN/ n -Si heterojunctions at the forward and reverse biases were established to be well described in the scope of the tunnel and emission models.