

Полевой транзистор на основе наностержней ZnO с изменяемым пороговым напряжением отсечки

© А.Н. Грузинцев[¶], А.Н. Редькин, С. Ороку*, М.Н. Шкунов

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Advanced Technology Institute, University of Surrey, Guildford,
GU2 7XH, UK

(Получена 30 мая 2012 г. Принята к печати 21 июня 2012 г.)

Посвящена изготовлению и электрическим параметрам полевых транзисторов (FETs) с коротким каналом (2 мкм) на основе наностержней ZnO. Для изготовления полевых транзисторов использовались наностержни ZnO, полученные методом CVD-синтеза без катализатора. Хотя полевые транзисторы из коротких монокристаллических наностержней ZnO имеют хорошие электрические параметры: крутизну 100 нС, подвижность носителей $6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и большой коэффициент запирания 10^4 , их характеристики зависят от длины наностержней. Исследовано влияние величины напряжения сток–исток на значение порогового напряжения отсечки на затворе.

1. Введение

Оксид цинка ZnO — широкозонный ($E_g = 3.37 \text{ эВ}$) полупроводниковый материал с энергией связи экситона 60 мэВ, большей, чем средняя тепловая энергия (25 мэВ) при комнатной температуре. Благодаря интенсивной излучательной рекомбинации экситона оксид цинка перспективен для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Большое внимание исследователей привлекают наностержни ZnO как перспективные элементы для создания приборов оптоэлектроники нанометрового масштаба: лазерных резонаторов, фотодетекторов, газовых химических сенсоров, полевых транзисторов и солнечных элементов [1–3]. При этом нелегированный оксид цинка обладает собственной электронной проводимостью n -типа, обусловленной собственными дефектами: вакансиями кислорода и междоузлиями цинка. Для создания приборов на основе наностержней ZnO возможно использование уникальной технологии разделения процессов кристаллизации и нанесения материала на различные подложки. При этом нанокристаллы растут при высокой температуре, в высоком вакууме и в отрыве от подложки (свободный рост), а после этого переносятся в суспензии изопропанола на любую подложку (аморфную, пластиковую и т.д.) при комнатной температуре. Получается кристаллически совершенный наноразмерный полупроводниковый элемент, встроенный в микроэлектронную структуру. Диаметр наностержней может варьироваться от 50 до 500 нм, а длина от 1 до 100 мкм.

Первые полевые транзисторы на оксиде цинка были изготовлены из пленок ZnO, полученных как простыми методами электронно-лучевого или магнетронного напыления, так и сложными методами газофазного химического синтеза (CVD) или молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE). Пленочные транзисторы обладают

подвижностью электронов от $0.03\text{--}3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для поликристаллических пленок, до $100\text{--}200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для монокристаллических пленок [4,5]. При этом поликристаллические пленки, полученные дешевыми методами напыления, имеют зернистую структуру с граничными потенциальными барьерами между зернами, которые затрудняют электронный транспорт в структурах на их основе [6]. Поэтому качество транзисторов, полученных на данных пленках, оставляет желать лучшего. Получение монокристаллических эпитаксиальных пленок ZnO требует не только дорогостоящей методики напыления, но и кристаллических подложек (сапфира, карбида кремния и оксида цинка), что затрудняет изготовление транзисторных структур с затвором снизу. Именно простота технологии и качество материала вызывает интерес к транзисторам из наностержней оксида цинка. Получение узкого канала сток–исток не требует в этом случае травления материала, приводящего к появлению дополнительных дефектов поверхности. Однако для столь малых размеров и развитой поверхности транзистора на его электрические свойства начинает влиять химическая адсорбция молекул окружающей атмосферы. В работе [7] показано, что парциальное давление кислорода сильно влияет на рабочие характеристики полевых транзисторов из наностержней ZnO. Дело в том, что проводимость наностержня меняется из-за изгиба зон, вызванного прилипанием молекул O_2 к его поверхности. Молекулы кислорода, садясь на дефектные состояния поверхности, выступают в роли акцепторов электронов, формируют радикалы O_2^- при комнатной температуре. Таким образом, приповерхностные электроны связываются с адсорбированным кислородом и проводимость наностержня уменьшается [8]. Следовательно, транзистор с открытой поверхностью может быть детектором газа в окружающей атмосфере или его надо пассивировать нанесением диэлектрического покрытия сверху.

Несмотря на хорошие рабочие параметры, достигнутые на полевых транзисторах из наностержней оксида

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

цинка: подвижность электронов более $20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и отношение тока в рабочем и запертом состоянии до 10^7 , довольно мало экспериментов по их частотным характеристикам. Теорические формулы показывают, что для повышения быстродействия структуры надо увеличивать подвижность носителей, уменьшать длину наностержня и его диаметр [9]. Интересно понять, до какого предела можно уменьшать длину и диаметр наностержня, чтобы при этом еще сохранились транзисторные вольт-амперные характеристики структуры. Тем более что условия синтеза и нанесения наностержней на подложку позволяют получать полевые транзисторы с длиной канала менее 5 мкм , определяемой лишь трудностями литографических процессов нанесения контактов для малых размеров.

В данной работе получены полевые транзисторы на основе наностержней оксида цинка и исследованы их вольт-амперные характеристики. Особенностью наших структур является малая длина канала (2 мкм) полевого транзистора, сравнимая с его диаметром (0.4 мкм). Изучено влияние величины напряжения на затворе на запирающее напряжение транзистора. Для уменьшения вклада процессов, проходящих при химической адсорбции кислорода и других газов на поверхности наностержней, проведено исследование на структурах, находящихся в атмосфере азота, вследствие этого содержащих минимальную концентрацию кислородных молекул на поверхности. Цель работы — определение влияния малой длины нанокристаллов ZnO на электрические характеристики полевых транзисторов на основе коротких стержней оксида цинка.

2. Эксперимент

Наностержни из оксида цинка выращивали на подложке методом газофазного химического синтеза (CVD) при пониженном давлении. В качестве исходных реагентов использовали металлический цинк высокой чистоты (99.999%) и кислородно-азотную смесь (20% кислорода). Синтез проводили в двухзонном кварцевом реакторе проточного типа. В первой зоне происходило испарение цинка. Во второй зоне пары цинка взаимодействовали с кислородом. В этой зоне располагались подложки — кремниевые пластины ориентации (100). Температура испарения цинка составляла для нанокристаллов в форме стержней 630°C , температура синтеза (вторая зона) 580°C . Кислородно-азотная смесь поступала в реактор со скоростью 6 л/ч . Расход цинка составлял $20\text{--}28 \text{ г/ч}$. Таким образом, в расчете на молярное соотношение синтез проводился в среднем примерно при 30-кратном избытке паров цинка по отношению к кислороду. Давление в реакторе поддерживали на уровне 5 Торр. Синтез проводили в течение 30 мин. После синтеза для выравнивания стехиометрии образцы отжигались еще в течение получаса при температуре 600°C в потоке воздуха без испарения цинка.

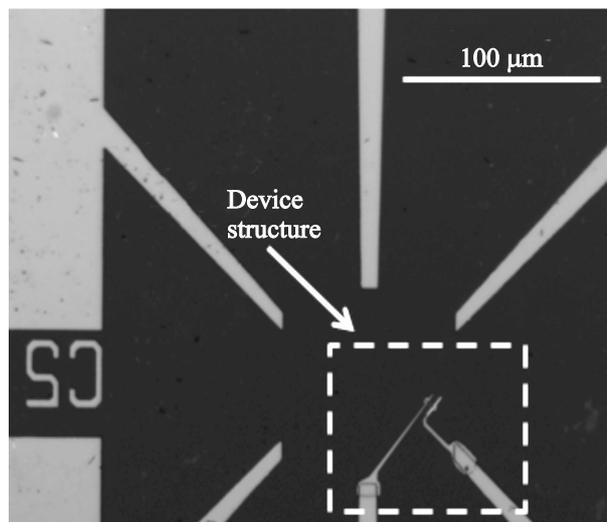


Рис. 1. Изображение в оптическом микроскопе контактной площадки из 6 контактов, нанесенной на подложку из окисленного кремния, с одной транзисторной структурой из наностержня ZnO.

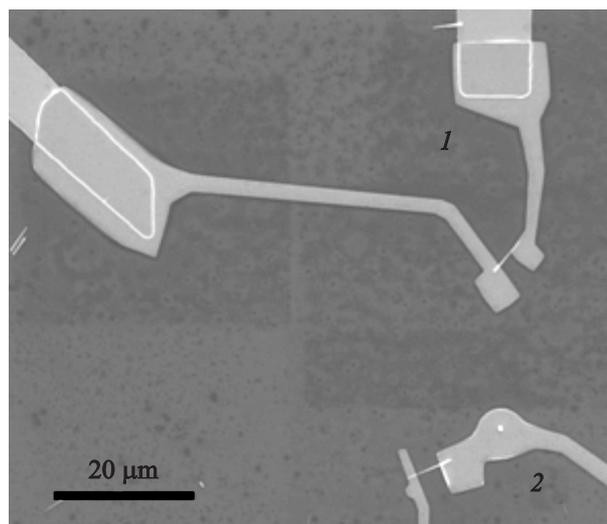


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение двух полевых транзисторов с различной длиной канала 2 мкм (транзистор 1) и 4 мкм (транзистор 2) между стоком и истоком, полученных внутри одной контактной площадки.

Полученный оксид цинка, согласно данным электронной микроскопии, представлял собой слой мелких (все длиной менее 15 мкм) призматических (стержни) монокристаллов со средними диаметрами отдельных кристаллитов около 0.4 мкм и хорошо выраженной кристаллической гексагональной огранкой. Они обладали электронным типом проводимости с довольно высоким сопротивлением 100 МОм , зависящим от приложенного напряжения. Правильная гексагональная форма основания нанокристаллов говорила о преобладании гексагональной модификации ZnO с осью роста [001] вдоль

оси стержня, что было подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии. Морфология нанокристаллов оксида цинка исследовалась в сканирующем электронном микроскопе Jeol-2000 и в оптическом микроскопе Leica DM2500P.

Для изготовления полевых транзисторов проводилось ультразвуковое стряхивание стержней в изопропанол на подложку из окисленного кремния с нанесенной сверху контактной площадкой из 6 контактов (рис. 1). В результате на подложке кремния с толщиной оксида 0.3 мкм получалось множество отдельных наностержней различной длины (рис. 2). Электронно-лучевая литография использовалась для изготовления контактов между концами стержней и лепестками контактной площадки (рис. 2). Контакты Au/Cr (150 нм/2 нм) были нанесены методом магнетронного напыления металлов с последующей обратной литографией. На рис. 2 видны сразу два полевых транзистора с различной длиной канала 2 мкм (транзистор 1) и 4 мкм (транзистор 2) между стоком и истоком, полученные внутри одной контактной площадки. Затвором в данном случае служит проводящий кремний под слоем оксида подложки.

3. Результаты и обсуждение

Для начала отметим, что все исследования электрических характеристик транзисторов на основе наностержней ZnO проводились в инертной атмосфере азота для предотвращения влияния химической адсорбции молекул кислорода на поверхность стержней. На рис. 3 показана зависимость тока I_{ds} от напряжения V_{ds} сток-исток транзистора 1 (рис. 2) из наностержня ZnO (длина канала 2 мкм) для различных напряжений на затворе V_g (нулевым электродом всегда служил исток транзистора). Отметим практически полное отсутствие проходящего тока (менее 1 нА) через наностержень для напряжений затвора менее -10 В во всем диапазоне приложенных напряжений. С увеличением напряжения затвора до -5 В (кривая 1) при напряжении исток-сток более 17 В начинает появляться ток через наностержень, нелинейно возрастающий с ростом напряжения. Дальнейшее увеличение напряжения затвора от 0 до 15 В (рис. 3, кривые 2-5) сдвигает пороговое напряжение V_{ds} появления тока I_{ds} до нулевого значения. Конечная проводимость при малых напряжениях сток-исток существует у нашего полевого транзистора только для напряжений затвора более 15 В (кривые 5-10). Дифференциальное сопротивление на начальном участке имеет при этом конечную величину в диапазоне от 15 до 6.7 МОм, уменьшаясь с ростом напряжения затвора. Это свидетельствует об электронном типе проводимости исследуемого транзистора. Высокое сопротивление транзистора говорит не только о малой проводимости наностержня оксида цинка, но и о большом контактном сопротивлении между стержнем и контактами из золота к стоку и истоку. При подаче на затвор положительного напряже-

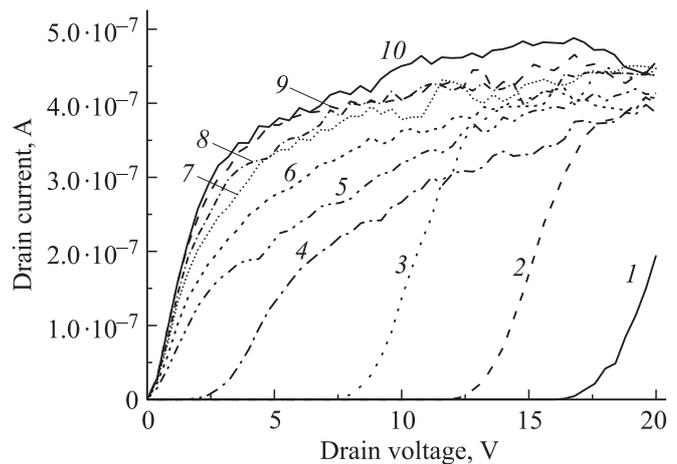


Рис. 3. Зависимости тока I_{ds} от напряжения V_{ds} сток-исток транзистора из наностержня ZnO для различных напряжений на затворе V_g , В: 1 — (-5), 2 — 0, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 15, 6 — 20, 7 — 25, 8 — 30, 9 — 35, 10 — 40.

ния в стержне ZnO возрастает концентрация подвижных электронов, повышается удельная электропроводность канала и, следовательно, увеличивается ток стока. Такой режим работы транзистора называют режимом обогащения. Подача на затвор отрицательного напряжения относительно истока смещения и дальнейшее его уменьшение приводят к уменьшению концентрации подвижных электронов в канале-стержне и, следовательно, к уменьшению тока стока. Такой режим работы МОП транзистора называется режимом обеднения. МОП транзисторы с встроенным каналом могут работать как в режиме обогащения, так и в режиме обеднения. Режим работы будет определяться полярностью напряжения на затворе нашего транзистора. Напряжение на затворе V_{th} , при котором прекращается протекание тока стока, называется пороговым напряжением, а напряжение на стоке V_{sat} , с которого прекращается возрастание тока стока, называется напряжением насыщения. В нашем транзисторе последнее практически отсутствует и имеет место рост тока при увеличении напряжения стока (рис. 3).

Семейство стоко-затворных характеристик МОП транзистора из наностержня ZnO, определяющих зависимость тока стока от напряжения на затворе при фиксированных напряжениях на стоке, показано на рис. 4. Видно резкое падение тока для напряжений затвора ниже пороговых. Отношение тока во включенном состоянии ($V_g \geq 10$ В) к запертому состоянию ($V_g \leq V_{th}$) составляет величину порядка 10^4 для всех фиксированных напряжений на стоке, показанных на рис. 4. Это говорит о хороших параметрах транзистора со столь малой длиной канала 2 мкм. Необычным является зависимость порогового напряжения от напряжения на стоке, а именно его уменьшение с ростом напряжения на стоке. Если для $V_{ds} = 2$ В мы имеем $V_{th} = 1$ В, то для $V_{ds} = 8$ В мы имеем $V_{th} = -8$ В.

Можно оценить зависимость тока сток–исток в линейном режиме от напряжения на затворе транзистора из наностержня следующими выражениями [9]:

$$\frac{dI_{ds}}{dV_g} = \frac{\mu C}{L^2 V_{ds}}, \quad (1)$$

где μ — электронная подвижность, C — емкость транзистора и L — длина активного канала наностержня. Емкость можно определить следующим выражением [9]:

$$C = 2\pi \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_d L}{\ln(4h/d)}, \quad (2)$$

где C — емкость транзистора, ε_d — диэлектрическая проницаемость диэлектрического слоя оксида кремния, h — его толщина, а d — диаметр стержня. Концентрацию подвижных электронов в наностержне можно вычислить по пороговому напряжению затвора [9]:

$$n_e = \frac{V_{th} C}{q\pi d^2 L/4}, \quad (3)$$

где q — заряд электрона. У нашего транзистора получаются следующие характерные величины для подвижности носителей $\mu = 6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и емкости $C = 2.5 \text{ фФ}$, измеренные по кривой I (рис. 4), соответствующей напряжению сток–исток 2 В и пороговому напряжению 1 В. Выражение (3) показывает, что величина порогового напряжения зависит от концентрации свободных электронов в наностержне ZnO — канале полевого транзистора. Таким образом, обнаруженная зависимость значения порогового напряжения отсечки от напряжения сток–исток (рис. 5) свидетельствует об изменении концентрации свободных электронов n_e в наностержне оксида цинка при изменении напряжения сток–исток. Это может быть в отсутствие омических контактов между золотом и оксидом цинка на концах стержня. Здесь из-за разности работ выхода золота (5.1 эВ) и

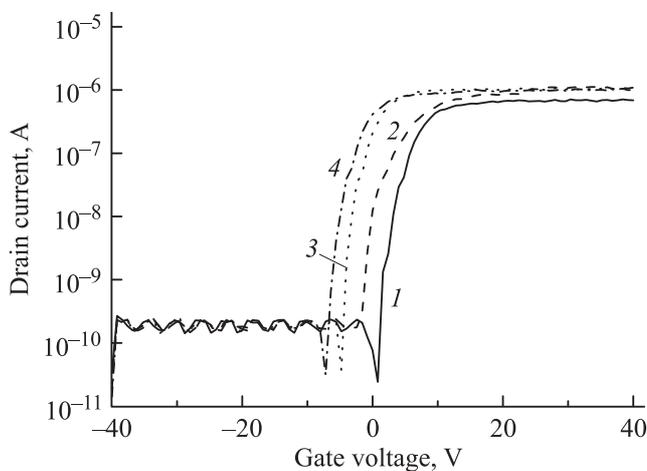


Рис. 4. Зависимости тока сток–исток транзистора I_{ds} из наностержня ZnO от напряжения на затворе V_g для различных напряжений на стоке V_{ds} , В: 1 — 2, 2 — 4, 3 — 6, 4 — 8.

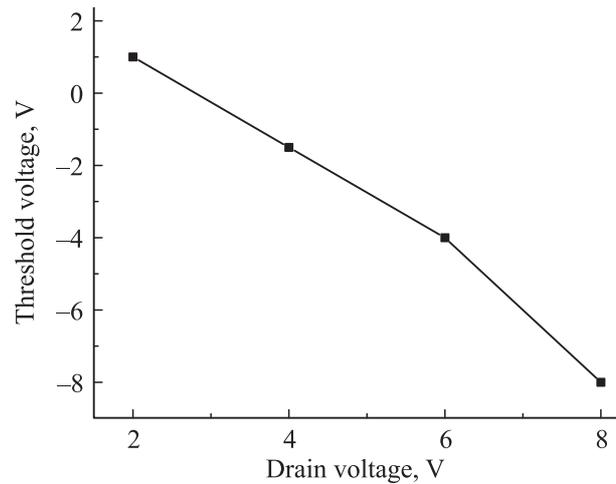


Рис. 5. Зависимость порогового напряжения на затворе V_{th} от напряжения на стоке V_{ds} для транзистора из наностержня ZnO с длиной канала 2 мкм.

ZnO (4.5 эВ) получается барьер Шоттки высокой около 0.6 эВ. Суммарное электрическое сопротивление канала полевого транзистора будет состоять из суммы двух барьерных сопротивлений и сопротивления наностержня, определяемого выражениями (1)–(3). В случае достаточно длинных наностержней (более 5 мкм) с низкой проводимостью (концентрацией электронов) именно сопротивление канала играет определяющую роль и приведенные выше формулы определяют вольт-амперные характеристики транзистора. В нашем коротком транзисторе его суммарная толщина $(h + d) = 0.7 \text{ мкм}$ сравнима с длиной $L = 2 \text{ мкм}$ и барьерное сопротивление контактов оказывает существенное влияние на рабочие параметры структуры. Увеличение напряжения сток–исток повышает эффективную концентрацию электронов в прибарьерной области контакта и тем самым увеличивает концентрацию электронов в канале. Это в свою очередь сдвигает пороговое напряжение отсечки на затворе в отрицательную область (рис. 5). Такого рода эффект менее выражен на полевых транзисторах с большей длиной канала 4 мкм (транзистор 2, рис. 2).

4. Заключение

Анализ электрического сопротивления и вольт-амперных характеристик МОП транзисторов из наностержней оксида цинка с малой длиной на подложках окисленного кремния, полученных методом CVD и нанесенным из водного раствора, позволяет сделать выводы о механизмах изменения их электрических свойств при приложении внешних напряжений на затворе и сток–исток. Показано, что в процессе приложения напряжения к концам наностержня ZnO в приповерхностной области контактов и в самом стержне происходит изменение концентрации свободных электронов. В результате увеличивается проводимость канала почти на порядок величины.

Имеет место аналог планарного МОП транзистора с индуцированным каналом, который отсутствует при нулевой разности потенциалов сток–исток. При этом наш транзистор практически представляет собой два диода Шоттки (Au–ZnO), включенных навстречу друг другу, а ток стока чрезвычайно мал (менее 1 нА). Если увеличивать положительное смещение затвора или стока, то внутри короткого наностержня ZnO увеличивается концентрация свободных носителей. Исток и сток окажутся соединенными токопроводящим каналом и между ними потечет ток. Эффективное пороговое напряжение будет суммой напряжения на затворе и стоке. Поэтому получается зависимость порогового напряжения на затворе от напряжения на стоке (рис. 4 и 5).

По своим физическим свойствам полевой транзистор на основе коротких наностержней оксида цинка является аналогом МОП транзистора с индуцированным каналом. Тем не менее он обладает всеми нелинейными вольт-амперными характеристиками полевого транзистора с коэффициентом запираения по току около 10^4 . Малая длина структуры повышает возможную плотность транзисторов в интегральных схемах на их основе. Более того, из-за большого вклада контактных барьеров по сравнению с поверхностными в транзисторах малой длины предопределяется их слабая чувствительность к внешней среде, поскольку характеристики этих барьеров не зависят от окружающей газовой атмосферы. Поэтому и вольт-амперная характеристика транзистора слабее зависит от процессов адсорбции и десорбции кислорода и других газов. Это должно повысить долговечность и стабильность параметров полевого транзистора даже без использования пассивации органическим или неорганическим покрытием.

Список литературы

- [1] M.H. Huang, F. Henning, Y. Haoquan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001).
- [2] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 323 (2002).
- [3] G.C. Yi, C. Wang, W.I. Park. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, S22 (2005).
- [4] H.Бас, S. Im. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1191 (2004).
- [5] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch. *Sol. St. Commun.*, **105**, 399 (1998).
- [6] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков. *ФТП*, **45**, 1476 (2011).
- [7] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, J.G. Lu. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5923 (2004).
- [8] O. Lupana, V.V. Ursakic, G. Chaia, L. Chowa, G.A. Emelchenko, I.M. Tiginyanu, A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin. *Sensors Actuators B*, **144**, 56 (2010).
- [9] J. Goldberger, D.J. Sirbuli, M. Low, P. Yang. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Field-effect transistor from ZnO nanorods with the changing of the threshold gate voltage

A.N. Gruzintsev, A.N. Redkin, C. Opoku*, M.N. Shkunov*

Institute of Microelectronics Technology Problems of the Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia
* Advanced Technology Institute, University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, UK

Abstract We report on fabrication and electrical characteristics of short channel ($2\mu\text{m}$) field-effect transistors (FETs) based on ZnO nanorods. For FET fabrications, single-crystal ZnO nanorods were grown using catalyst-free CVD method. Although short channel ZnO nanorod FETs exhibited good electrical characteristics, with a transconductance of 100 nS, an electron mobility of $6\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and a large turn-ON/OFF ratio of 10^4 , the device characteristics were significantly depend on the nanorod length. The influence of the transistor drain voltage on the threshold gate voltage is investigated.