

МАТЕРИАЛЫ И ПРИБОРЫ МИКРО-, ОПТО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 621.315.592.537

В.М. КАЛЫГИНА, В.А. МАКАРОВ, И.А. ПРУДАЕВ, О.П. ТОЛБАНОВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР МЕТАЛЛ – TiO_2 – Si
НА ПЕРЕМЕННОМ СИГНАЛЕ¹

Исследованы структуры $\text{Ni/V-TiO}_2\text{-}n\text{-Si-V/Ni}$ с пленкой TiO_2 , полученной методом ВЧ-магнетронного распыления мишени, изготовленной из оксида титана. Установлено, что используемая технология изготовления образцов в сочетании с отжигом пленок TiO_2 при 500°C приводит к формированию кристаллитов анатаза и рутила в аморфной матрице; в сочетании с отжигом при 750°C – к формированию кристаллитов только фазы рутила. Измеренные фотоэлектрические характеристики свидетельствуют о низком коэффициенте пропускания пленками TiO_2 света с $\lambda = 400\text{ нм}$.

Ключевые слова: пленки TiO_2 , вольт-фарадная характеристика, вольт-сиemensная характеристика, поверхностные состояния, генерация носителей заряда.

Диоксид титана TiO_2 является одним из перспективных материалов для фотокатализа. Недостатком технологии является слишком медленная скорость фотокатализа при естественном освещении, что является следствием широкой запрещенной зоны TiO_2 . Для решения проблемы прибегают к различным методам обработки и модификациям структуры TiO_2 , в результате чего в запрещенной зоне оксида титана возникают локальные уровни энергии, через которые реализуется примесное поглощение света. Появляется возможность осуществлять процессы фотокатализа, используя основную часть солнечного излучения. В связи с этим в данной работе ставилась задача изучить влияние отклика на переменном сигнале структур $\text{Me-TiO}_2\text{-}n\text{-Si-Me}$ (МДП-структуры) при воздействии излучения с $\lambda = 400\text{ нм}$ в зависимости от режима отжига.

Пленки оксида титана толщиной 70 нм получали методом магнетронного напыления на пластинах $n\text{-Si}$ с концентрацией доноров $N_d = 7 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$. В качестве мишени использовали TiO_2 . После получения диэлектрика кремниевые пластины с пленкой TiO_2 делили на три части, одна из которых не подвергалась обработке, а две другие отжигали при температурах 500 или 750°C в течение 30 мин в атмосфере аргона. Затем на поверхность TiO_2 и тыловую сторону Si электронно-лучевым испарением наносили электроды Ni/V : к кремнию – сплошной электрод, а на поверхность TiO_2 электроды напыляли через маски. Площадь электрода к TiO_2 (затвор) $S = 1.04 \cdot 10^{-2}\text{ см}^2$. Электрические характеристики структур измеряли на автоматизированном комплексе на базе прибора Е7-12. Частота сигнала – 1 МГц , амплитуда – 0.25 мВ . Для исследований фотоэлектрических характеристик использовали светодиод с $\lambda = 400\text{ нм}$. Образцы освещали со стороны пленки TiO_2 . Оптическая мощность излучения не превышала 0.4 мВт .

На основе проведенных исследований показано, что положение вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-сиemensных характеристик (ВСХ) структур на оси напряжений зависит от температуры отжига (рис. 1, 2). Из сравнения $C-U$ -зависимостей видно, что после отжига наибольшие изменения наблюдаются в режиме обогащения (рис. 2). ВФХ сдвигаются в область меньших положительных потенциалов, что соответствует снижению напряжения плоских зон $U_{\text{ФВ}}$. Одновременно увеличивается емкость при положительных потенциалах на затворе, емкость диэлектрика C_D возрастает до 6452 пФ (табл. 1).

ВСХ при любых обработках описываются кривыми с максимумом G_{max} (рис. 2), который в результате отжига сдвигается в область меньших положительных потенциалов (табл. 1).

Особенностью образцов, отожженных при 750°C , является наличие размытого максимума в режиме слабой инверсии. Аналогичный максимум наблюдается и на ВСХ.

Изменения $C-U$ - и $G-U$ -зависимостей после отжига объясняются переходом аморфной пленки TiO_2 в аморфно-кристаллическое состояние с преобладанием фазы анатаза после отжига при 500°C , и в поликристаллическое – с кристаллитами рутила – в результате отжига при 750°C .

¹ Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (госзадание № 3.1206.2014).

Для определения энергетической плотности поверхностных состояний D_{it} на границе TiO_2 – n -Si использовали два метода. Согласно работе [1], произведение $b \cdot N_d$ описывается соотношением

$$b \cdot N_d = 2 \cdot 10^{-24} / [e \epsilon_s \epsilon_0 S^2 \text{tg} \alpha]; \quad (1)$$

$$b = 1 + e^2 D_{it} / C_D, \quad (2)$$

где $\text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона прямой $C_{\text{ОПЗ}}^{-2}(U)$ к оси напряжений; $C_{\text{ОПЗ}}(U)$ – емкость области пространственного заряда в кремнии. В данном методе использована модель равномерного распределения плотности поверхностных состояний по энергии.

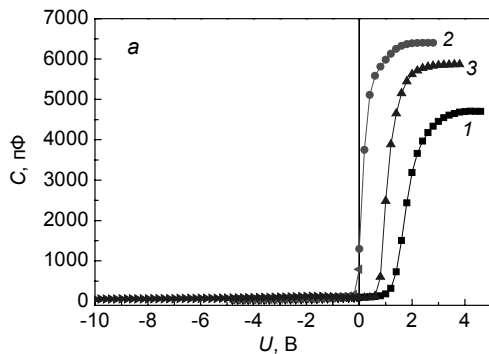


Рис. 1. Влияние температуры отжига на ВФХ: без отжига (кр. 1); отжиг при 500 °C (кр. 2) и 750 °C (кр. 3)

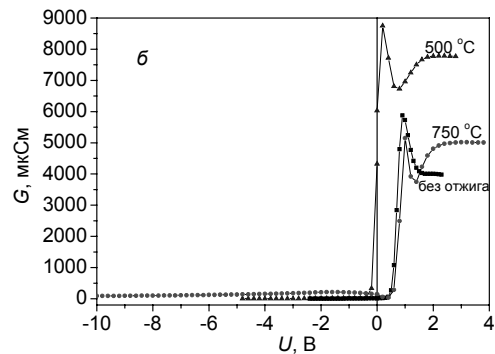


Рис. 2. Влияние температуры отжига на ВСХ: без отжига (кр. 1); отжиг при 500 °C (кр. 2) и 750 °C (кр. 3)

Таблица 1

Значения емкости диэлектрика, емкости плоских зон, напряжения плоских зон, максимальной проводимости и напряжения, соответствующего максимальной проводимости

Тип обработки	C_D , пФ	$C_{\text{ФЗ}}$, пФ	$U_{\text{ФЗ}}$, В	G_{max} , мкСм	U_{max} , В
Без отжига	4700	607	1,30	5880	1,8
Отжиг 500 °C	6400	614	-0,06	8750	0,2
Отжиг 750 °C	5870	579	0,80	5180	1,0

Для определения D_{it} вторым способом использовали метод Хилла, в котором предполагается наличие некоторой локальной плотности ПС. Согласно работе [2]:

$$D_{it} = 2G_{\text{max}} / \left[eS\omega \left[\left(\frac{G_{\text{max}}}{\omega C_D} \right)^2 + \left(1 - \frac{C_m}{C_D} \right)^2 \right] \right], \quad (3)$$

где ω – угловая частота, а C_m – емкость, соответствующая напряжению, при котором наблюдается максимальная проводимость G_{max} . Значения D_{it} , найденные методом Хилла, приведены в табл. 2. Плотность фиксированного заряда Q_f рассчитывали по формуле [3]

$$Q_f = (\varphi_{\text{ms}} - U_{\text{ФЗ}}) \frac{C_D}{S}, \quad (4)$$

где φ_{ms} – разность работ выхода металла и полупроводника. В табл. 2 представлены результаты анализа влияния отжига на некоторые параметры исследованных структур, включая диэлектрическую проницаемость TiO_2 , заряд в диэлектрике, емкость структуры в режиме инверсии и плотность поверхностных состояний (ПС) на границе TiO_2 – n -Si.

Значения D_{it} , полученные двумя методами, совпадают по порядку величины. Различия в конкретных значениях D_{it} объясняются разными моделями, использованными для расчета.

При освещении светом с $\lambda = 400$ нм структур, прошедших отжиг при 500 °C, при больших отрицательных потенциалах на затворе (режим слабой инверсии) емкость и проводимость увеличиваются (рис. 3, 4). В этом диапазоне отрицательных напряжений при воздействии света с оптической мощностью $P = 0.4$ мВт емкость возрастает в 5.7 раз, а проводимость – в 50 раз (рис. 3, 4, вставки). После выключения излучения C и G возвращаются к исходным значениям безынерционно.

Таблица 2

Значения диэлектрической проницаемости, плотности заряда в диэлектрике, минимального значения емкости и энергетической плотности поверхностных состояний

Режим отжига	ε	Q_f , Кл/м ²	$C_{\min}$, пФ	D_{it} , (эВ·см ²) ⁻¹	
				$b \cdot D_{it}$	ф-ла Хилла
Без отжига	34	$-3,89 \cdot 10^{-3}$	39	$2,8 \cdot 10^{12}$	$1,04 \cdot 10^{12}$
Отжиг 500 °С	46	$1,05 \cdot 10^{-3}$	27	$7,64 \cdot 10^{12}$	$1,35 \cdot 10^{12}$
Отжиг 750 °С	44	$-5,48 \cdot 10^{-3}$	29	$1,2 \cdot 10^{12}$	$3,46 \cdot 10^{12}$

Совершенно иное поведение емкости и проводимости после выключения излучения наблюдается при небольших положительных потенциалах, например 0.4 В (режим слабого обеднения). После выключения света емкость сначала возрастает до максимального значения (рис. 3, кривая 3), а затем медленно снижается (рис. 3, показано стрелкой); абсолютное значение U_{FB} увеличивается до -0.67 В, а затем возвращается к исходному значению (-0.06 В). Аналогичные эффекты наблюдаются для проводимости (рис. 4).

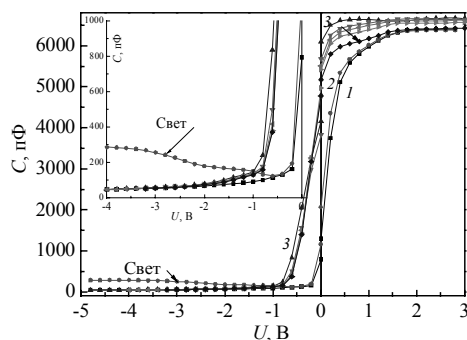


Рис. 3. ВФХ после отжига при 500 °С без и при воздействии излучения с $\lambda = 400$ нм

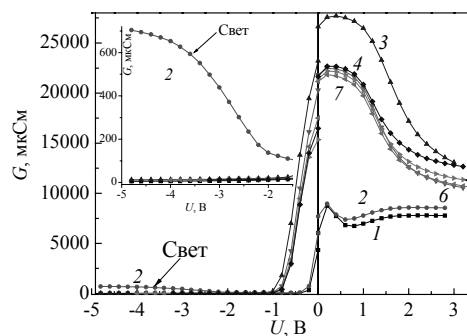


Рис. 4. ВСХ после отжига при 500 °С без и при воздействии излучения с $\lambda = 400$ нм

Повторные измерения характеристик через месяц показали, что за это время ВФХ и ВСХ успевают вернуться в исходное состояние. Так как эффекты имеют место при напряжении, превышающем U_{FB} , то предполагается, что они связаны с процессами в диэлектрике. Рост емкости и проводимости при отрицательных потенциалах на затворе во время действия излучения объясняется генерацией электронно-дырочных пар в области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника.

Электроны в зоне проводимости «уносятся» полем в объем полупроводника, а дырки «прижимаются» к границе Si-TiO₂ и захватываются на ПС. Возникает пространственное разделение зарядов, появляется поверхностно-барьерная фотоэдс. Созданное внутреннее электрическое поле, имеет направление противоположное внешней разности потенциалов. Результирующее поле снижается, что вызывает уменьшение ширины ОПЗ в кремнии и, как следствие, увеличение C и G .

При освещении структур, отожженных при 750 °С, изменения ВФХ и ВСХ наблюдаются только при обедняющих потенциалах: емкость возрастает в 2.7 раза, а проводимость – в 17 раз (рис. 5, 6, вставки). Возвращение к темновым значениям емкости и проводимости после выключения света происходит безынерционно.

Фотоэлектрические характеристики структур после отжига объясняются генерацией электронно-дырочных пар в ОПЗ кремния и в пленке TiO₂. Меньшие изменения C и G после отжига при 750 °С частично можно связать с захватом генерированных носителей заряда на локальные центры на границе n -Si-TiO₂, расположенные в нижней половине запрещенной зоны.

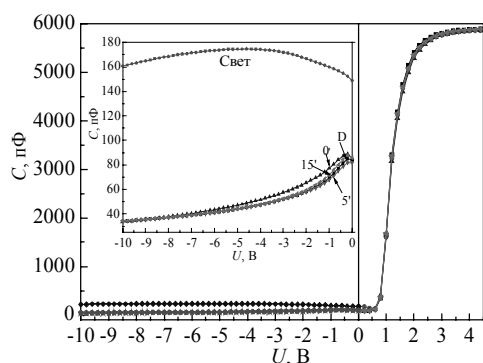


Рис. 5. Влияние излучения с $\lambda = 400$ нм на ВФХ после отжига при 750 °С

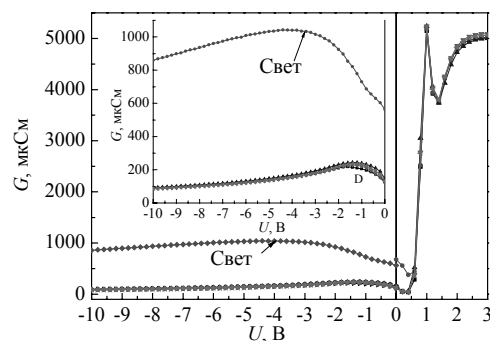


Рис. 6. Влияние излучения с $\lambda = 400$ нм на ВСХ после отжига при 750 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г а м а н В. И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 112 с.
2. Shubham K., Khan R. U. // J. Electron Devices. – 2013. – V. 17. – P. 1439–1446.
3. Myung - Hwan An. // J. Korean Phys. Soc. – 2005. – V. 47. – No. 5. – P. 847–851.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: Kalygina@ngs.ru

Поступила в редакцию 27.08.15.

Калыгина Вера Михайловна, к.ф.-м.н., доцент;
Макаров Владимир Анатольевич, студент;
Прудаев Илья Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент;
Толбанов Олег Петрович, д.ф.-м.н., профессор.

V.M. KALYGINA, V.A. MAKAROV, I.A. PRUDADEV, O.P. TOLBANOV

ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF METALL-TiO₂-SI STRUCTURES ON AN ALTERNATING SIGNAL

Ni/V–TiO₂–*n*-Si–V/Ni structures with titanium oxide film prepared by magnetron sputtering were investigated. It has been found that annealing of samples at 500 °C leads to the forming of crystallites of anatase and rutile in amorphous matrix; after anneal at 750 °C rutile crystallites are grown. The measurements of photoelectric characteristics show low transmittance of TiO₂ films under exposure to light with wavelength $\lambda = 400$ nm.

Keywords: titanium oxide films, capacitance-voltage characteristic, conductance-voltage characteristic, surface states, charge carrier generation.

REFERENCES

1. G a m a n V. I. *Fizika poluprovodnikovyh gazovykh sensorov*. Tomsk, NTL Publ., 2012, 112 p. (In Russ.)
2. Shubham K., Khan R. U. Annealing effect on fabrication and characterization of MIS structure using TiO₂-SiO₂ thin film as insulator layer deposited by low temperature arc vapor deposition process. *J. of Electron Devices*, 2013, vol. 17, pp. 1439–1446.
3. Myung - Hwan An. Composition, Structural, and Electrical Investigations on DC-Magnetron-Sputtered TiO₂ Thin Films. *J. of the Korean Physical Society*, 2005, vol. 47, no. 5, pp. 847–851.

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia
E-mail: Kalygina@ngs.ru

Kalygina Vera Mikhailovna, Ass. Prof., Ph.D.;
Markov Vladimir Anatolyevich, Student;
Prudaeu Ilya Anatilyevich, Ass. Prof., Ph.D.;
Tolbanov Oleg Petrovich, Prof., Dr.Sc.