

Твердотельная электроника

УДК 621.315.592+621.384.2

Н.В. Ярошенко¹, Т.В. Семикина, канд. техн. наук¹, Ю.Н. Бобренко, канд. техн. наук¹,
W. Paszkowicz, Dr.hab.², R. Minikayev, Ph.D.², Л.Н. Шмырева, канд. техн. наук³,
В.Н. Комащенко, д-р физ.-мат. наук¹

Получение тонкопленочных гетероструктур методом горячих стенок и исследование механизмов токопереноса

Представлены результаты исследования влияния технологических параметров на тип кристаллической структуры и размер зерен пленок материалов группы II-VI, выращенных методом «горячей стенки». Измерение спектров рентгеновской дифракции позволило обнаружить, что формирующиеся микрокристаллиты состоят из наноблоков, размер которых не зависит от изменения исследуемых технологических параметров. С помощью оптической микроскопии изучена закономерность изменения размеров растущих микрокристаллитов от температуры испарителя и камеры. Результаты расчетов, сделанных на основе вольт-амперных характеристик, позволили выявить основной механизм токопереноса в гетероструктурах, выращенных на основе пленок II-VI. Делается прогноз о возможности создания резонансных туннельных структур на основе исследуемых пленок.

We present the results of structural investigation by XRD and optical microscopy methods of films II-VI as a dependence on technological parameters. The presented films consist of microcrystallites from nanosized blocks. It is elucidated that sizes of blocks do not depend on technological factors. The dependences between size of microcrystallites and temperatures of chamber and evaporated cell are presented. The results of calculation of current-voltage characteristics show that the main mechanism of current charge is multi step tunneling. This result makes a forecast of development of resonance – tunneling structure on the base of films of group II-VI.

Ключевые слова: метод «горячей стенки», кристаллическая структура пленок II-VI, туннельный механизм токопереноса, коэффициент неидеальности.

Введение

Расширение функциональных потребностей электроники обуславливает необходимость поиска новых материалов и структур. В частности,

большое внимание уделяется разработке новых технологических методов и оборудования для получения тонкопленочных структур нанометровых толщин. Однако и традиционные методы также могут быть использованы для этих целей.

В представленной работе рассматриваются особенности метода «горячих стенок», позволяющего получать высококачественные гетероструктуры (ГС) на основе пленок различной толщины материалов группы II-VI.

Тонкие пленки материалов II-VI, а именно CdSe, CdS, ZnSe, ZnS и других используются при создании разных типов солнечных элементов (CdS/CdTe, CuIn(Ga)S(Se)), устройств записи информации, сенсоров излучения. Создание компонентной базы электроники, выполненной на материалах II-VI, возможно при комплексном изучении свойств материалов в зависимости от технологических условий получения. Информация о механизмах прохождения тока в тонкопленочных ГС важна для создания новых типов различных сенсоров, быстродействующих диодов, транзисторов для терагерцового диапазона и т.д. Поэтому результаты, представленные в данной работе, касаются вопросов управления кристаллической структурой и толщиной пленок за счет изменения определенных технологических режимов. Изучены механизмы протекания тока на основе вольт-амперных характеристик (ВАХ) гетероструктур, сформированных на материалах группы II-VI (CdS, CdSe, ZnS).

1. Особенности метода «горячих стенок»

Разновидностью методов физического вакуумного осаждения является метод «горячих стенок» (the Hot Wall Technique) [1]. В основе метода лежит термическое испарение материала с последующей конденсацией его на более холодной подложке и ростом пленки. Принципиальная схема реакционной камеры, нагревателей и подложки представлена на рис.1. Держатель подложки выполнен в виде крышки, закрывающей сверху рабочий объем камеры (объекты 1 и 2 на рис.1). Поэтому процесс осаждения пленок в подобной реакционной камере

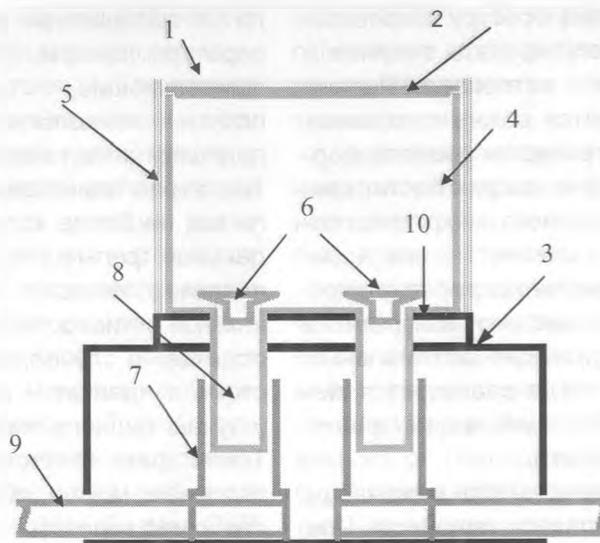


Рис. 1. Схематическое изображение рабочей камеры, где: 1 – подложка; 2 - маска и держатель маски; 3 – корпус – держатель для кварцевого стакана; 4 - кварцевый стакан с ячейками-отростками; 5 - молибденовые экраны (одеваются на стакан); 6 - молибденовые экраны (на дно стакана сверху отростков); 7 - спиральные графитовые нагреватели; 8 – ячейки – отростки для размещения порошков рабочих материалов; 9 - танталовые контакты; 10 – нагреватель реакционной камеры (кварцевого стакана)

еще называют методом квазизамкнутого объема [2]. Особенностью метода «горячей стенки» является наличие нагревателей стенок рабочей камеры (объект 10 на рис.1). Это позволяет минимизировать градиент температуры вдоль реакционной камеры, обеспечивая термодинамическое квазиравновесие паров осаждаемого материала, а также уменьшить количество осаждаемого материала на стенках камеры. Выполнение условия термодинамического равновесия позволяет выращивать текстурированные, а в некоторых случаях даже эпитаксиальные пленки. Особенностью каждой установки, работающей по данному методу, является конструкция и геометрические размеры реакционной камеры. Поэтому технологические режимы и физические свойства получаемых пленок являются уникальными для конкретной установки. В этом состоит новизна проводимых исследований: изменение геометрии реакционной камеры требует нового подбора технологических режимов с последующим комплексным изучением свойств пленок; получение пленок разного химического состава требует соответственно комплексного исследования технологических параметров и изучения их влияния на свойства пленок и структур.

2. Изучение зависимости кристаллической структуры пленок от технологических параметров

Кристаллическая структура пленок, а именно, тип кристаллической решетки, направление

роста кристаллов, размер зерен, количество аморфной и кристаллической фазы, количество и тип дефектов, определяют физические и электрические свойства пленок и устройств на их основе. Поэтому первым шагом при разработке микроэлектронных устройств является исследование структурных свойств, влияния на них технологических режимов получения и нахождение оптимальных технологических параметров, позволяющих получать пленки с заданными свойствами.

Нами было изучено влияние температуры камеры, температуры нагревателей ячеек, в которых находились испаряемые порошки, а также температуры подложки на кристаллическую структуру пленок CdS и CdSe. Данные пленки осаждались на полированную ситалловую подложку, металлизированную молибденом, и на молибденовую фольгу.

Морфология пленок (текстура поверхности, размер кристаллов) были изучены с помощью оптического микроскопа Olympus Optical Co. Кристаллическая структура пленок (тип кристаллической решетки, фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния) были рассчитаны на основе рентгеновских дифракционных спектров, измеренных на дифрактометре X'Pert MPD в угловом диапазоне 20° - 100° . Толщина пленок измерялась на оптическом приборе NanoCalc2000 spectrometer "Micropack".

Температура нагревателя $T_{нагр}$ ячейки, в которую помещается испаряемый порошок, является одним из основных технологических параметров, влияющих на размер растущих микро-

кристаллитов. Изменяя температуру нагревателя испарителя можно регулировать энергию и давление паров рабочего материала. Размер микрокристаллитов является важным параметром с точки зрения электрических свойств формируемой пленки. Степень дефектности кристаллической структуры самого микрокристаллита будет определять величину потерь носителей заряда, проходящих через зерно и межзеренную границу. Для каждого конкретного приборного применения находят оптимальный размер растущих зерен, когда реализуется механизм токопереноса, обеспечивающий лучшие электрические характеристики.

Нами получено, что зависимость между $T_{\text{нагр}}$ и размером зерен не является линейной. При достижении $T_{\text{нагр}}$ некоторого критического значения начинает идти процесс реиспарения формирующейся пленки с уменьшением размера микрокристаллитов и толщины пленки. Значение температуры камеры, близкое к температуре испарителя, обеспечивает условия термодинамического равновесия. Высокая температура камеры необходима для уменьшения вероятности осаждения рабочих паров на ее стенки. Было получено, что именно температура камеры сильнее всего изменяет температуру подложки. В большинстве известных технологических методов (мокрое химическое осаждение, газофазное химическое осаждение, в.ч плазмохимическое осаждение и др.) температура подложки влияет на структуру растущей пленки и является одним из самых важных технологических параметров. В проведенных нами исследованиях подложка специально не охлаждалась и не нагревалась. Температура подложки зависе-

ла от температуры нагревателя ячейки и температуры камеры. Нами получены результаты, показывающие, что процесс формирования пленки в технологии «горячих стенок» от типа подложки и ее температуры не зависит (рис.2). Так, зерна одинаковых размеров и формы росли как на более холодной подложке из молибденовой фольги, так и на горячей ситалловой подложке. Известно, что подложка не проявляет никакой активности в процессе образования зародышей в случае, когда контактный угол в системе конденсат – пар – подложка равен 180° (случай полного несмачивания подложки) [3]. Также факт отсутствия влияния температуры подложки можно объяснить на основе существующей гипотезы «горячих адатомов» [3], которая говорит о том, что при высоком пересыщении паров рабочего материала у поверхности подложки адатомы (атомы из паровой фазы, попадающие в физически адсорбированное состояние на поверхности подложки) при адсорбции остаются «горячими». Поэтому при рассмотрении пересыщения с последующей конденсацией необходимо отталкиваться от эффективной температуры адатомов, а не от значительно более низкой равновесной температуры подложки. В связи с этим мы можем сделать предположение, что механизм зародышеобразования в первую очередь зависит от энергии и насыщенности паров рабочего материала. Скорее всего, именно диффузия горячих адатомов по поверхности подложки способствует образованию зародышей и энергией подложки в этом случае можно пренебречь. Отсутствие влияния подложки на механизм роста пленок исследуемых материалов является новым результатом.

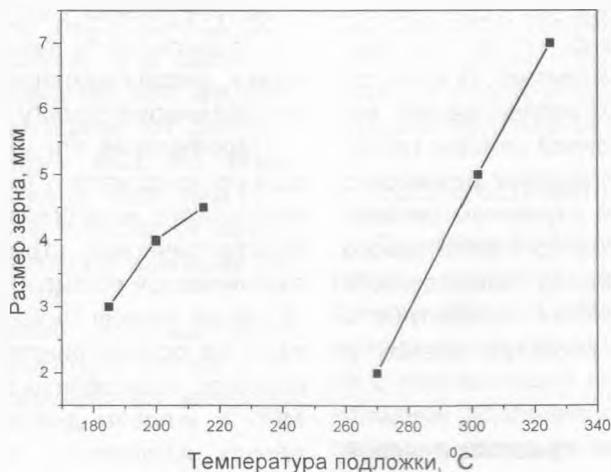


Рис.2. Зависимость размера зерен пленки CdSe от температуры подложки. Левая кривая – пленка CdSe осаждена на молибденовой фольге, прямая справа соответствует пленке CdSe на ситалловой подложке

Анализ спектров рентгеновской дифракции также позволил получить новые результаты относительно процесса роста пленок. Так пленки CdS и CdSe росли текстурированными с преимущественной гексагональной фазой роста в плоскости (002) независимо от технологических условий (не рассматриваются условия роста аморфных пленок). Идентификация материалов проходила при сравнении пиков полученных рентгеновских спектров с базой данных. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проходил по пикам с максимальной интенсивностью. Рассматривались образцы, полученные при разных технологических условиях. Для CdSe это были пики возле рефлекса $2\theta = 25.354$ град в плоскости (002). Размер ОКР составил 490 - 1103 Å. Для CdS расчет был сделан возле рефлексов $2\theta = 26.507$ град в плоскости (002), размер ОКР составил 552 - 736 Å. Результаты расчета показали, что большие по размеру микрокристаллиты, которые мы видим на оптическом микроскопе, на самом деле состоят из наноразмерных блоков. Размер блоков не показал корреляции с изменяемыми технологическими условиями.

Таким образом, можно сделать вывод, что в разработанной нами конструкции реакционной камеры, изменение основных технологических параметров, таких как температура нагревателя испаряемого материала, температура камеры и подложки влияет на скорость роста микрокристаллитов, но слабо влияет на механизм зародышеобразования и тип формируемой кристаллической решетки (не рассматриваются условия роста аморфных пленок).

3. Исследование механизмов токопереноса гетероструктур

Описанным выше методом были изготовлены тонкопленочные гетероструктуры (ГС) типа $p\text{-Cu}_{1.8}\text{S}/n\text{-ZnS}/n\text{-CdSe}/\text{Mo}$, работающие как датчики ультрафиолетового излучения [4]. С целью определения механизмов прохождения тока измерялись темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) в обоих направлениях смещения в температурном диапазоне - 50 - + 30 °C с точностью стабилизации температуры $\pm 0,5$ °C. Измерения ВАХ проводились на разработанном автоматизированном комплексе.

Известно, что в диффузионной, эмиссионной и эмиссионно-рекомбинационной моделях прямые ветви ВАХ описываются соотношением вида:

$$I \sim I_0 \exp(eU / nkT), \quad (1)$$

где n - коэффициент неидеальности - пара-

метр, связанный с различными физическими свойствами гетероперехода. В этих моделях он принимает значение $1 \leq n \leq 2$ и не зависит от температуры.

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании ВАХ, имели ряд особенностей, которые не присущи упомянутым моделям. Кратко остановимся на них.

На рис.3 представлены типичные изотермические прямые ветви характеристик ГС, построенные в координатах $(\lg I_{np}; U)$. Видно, что прямой ток имеет экспоненциальную зависимость от напряжения. Однако наклон ВАХ очень слабо зависит от температуры. Кроме того, при фиксированном напряжении смещения экспериментальная зависимость тока от обратной температуры ($1/T$) не экспоненциальная, как следует ожидать из (1), а значительно более слабая (рис.4).

Указанные особенности хорошо описываются функциональной зависимостью, характерной для туннельного тока:

$$I \sim I_0 \exp(AU), \quad (2)$$

где $A = d(\ln I)/dU$ и практически не зависит от температуры. Для различных исследованных образцов $A \cong 10 - 18$.

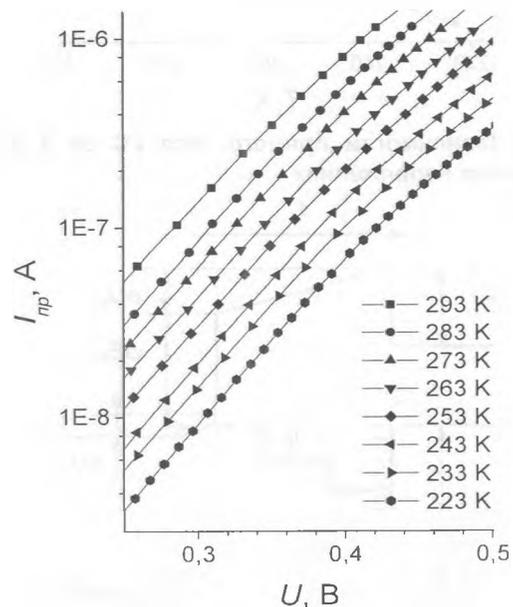


Рис. 3. Прямые ветви вольтамперных характеристик ГС

Описанные свойства прямого тока (экспоненциальная зависимость тока от напряжения, слабая температурная зависимость тока, постоянство $d(\ln I)/dU$ при изменении температуры, линейная связь $\ln I$ с T) типичны для механизма туннелирование-рекомбинация носителей заря-

да в области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи границы раздела.

Для обратного тока исследованных структур характерно следующее: 1) «мягкий» характер пробы, 2) отрицательный температурный коэффициент напряжения пробы, 3) отсутствие тока насыщения, 4) степенная зависимость тока от величины приложенного напряжения ($I_{обп} = f(U^m)$, где $m \approx 2 + 5$ для разных образцов) 5) температурная зависимость обратного тока $I_{обп} = f(T)$ подчиняется экспоненциальному закону ($I_{обп} \sim \exp T$) следовательно, процессы термической генерации носителей не являются определяющими в механизмах прохождения обратного тока.

Анализ обратных ветвей ВАХ исследованных структур в рамках модели зинеровского туннелирования, предложенной в [5], показывает удовлетворительное согласие теории с экспериментом.

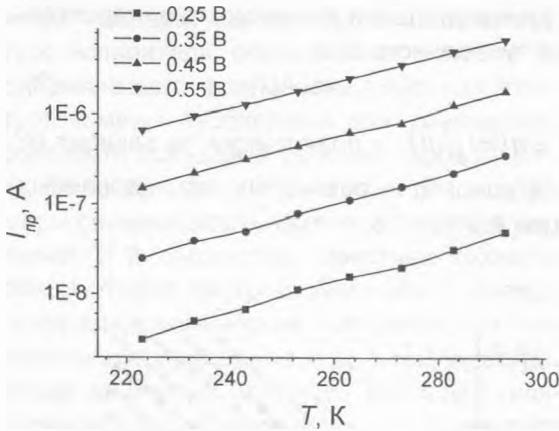


Рис.4. Зависимости прямого тока ГС от T при различных напряжениях

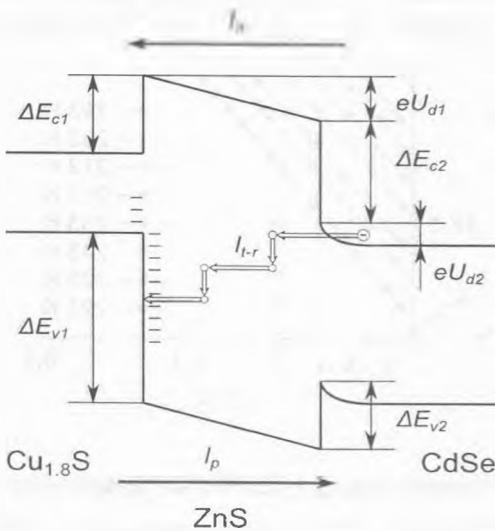


Рис.5. Энергетическая зонная диаграмма ГС p-Cu_{1,8}S/n-ZnS/n-CdSe в равновесии при 300 К. **Cu_{1,8}S**: E_g = 0,85 эВ; энергия электронного сродства χ = 4,35 эВ. **ZnS**: E_g = 3,6 эВ; χ = 3,5 эВ. **CdSe**: E_g = 1,7 эВ; χ = 4,6 эВ. Энергии, эВ: eU_{d1} = 0,5; ΔE_{c1} = 0,85; ΔE_{v1} = 1,9; eU_{d2} = 0,3; ΔE_{c2} = 1,1; ΔE_{v2} = 0,8

Рассмотрим энергетическую диаграмму многослойной гетероструктуры p-Cu_{1,8}S/n-ZnS/n-CdSe (рис.5). Она построена с использованием как литературных данных, так и собственных экспериментальных результатов. Поскольку сульфид меди Cu_{1,8}S является вырожденным материалом ($p \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [4], то ОПЗ гетероструктуры практически полностью сосредоточена в ZnS и CdSe. Диффузионные потенциалы также приходится на эти слои.

Обратим внимание на то, что концентрация дырок в слое Cu_{1,8}S, способных преодолеть энергетический барьер $\Delta E_{v1} + eU_{d1} \approx 2,5$ эВ и попасть в валентную зону ZnS (I_p на рис 5), на несколько порядков меньше, чем электронов, которые могут перейти из зоны проводимости ZnS в зону проводимости Cu_{1,8}S (I_n на рис.5). Но и для электронов энергетический барьер, который они должны преодолеть, чтобы попасть из CdSe в ZnS, также является достаточно высоким ($\Delta E_{c2} + eU_{d2} \approx 0,9$ эВ). Поэтому наиболее вероятным механизмом переноса заряда при прямом смещении является туннелирование электронов из зоны проводимости CdSe и последующая их рекомбинация через примесные центры с дырками валентной зоны Cu_{1,8}S вблизи границы раздела (I_{t-p} на рис.5). Однако следует обратить внимание на следующее противоречие. Туннельные процессы эффективны для расстояний $\leq 100 \text{ \AA}$, а толщина слоя ZnS составляет несколько сотен ангстрем. Это несоответствие может отражать многоступенчатый характер процессов туннелирования или наличие в ОПЗ структуры узких каналов туннелирования с повышенной напряженностью электрического поля. Неоднородности могут быть обусловлены неравномерным распределением примесей в ОПЗ и поверхностными зарядами на границе гетероструктуры.

При обратном смещении также преобладающими оказываются туннельные процессы. Зинеровское туннелирование электронов происходит из валентной зоны Cu_{1,8}S в зону проводимости CdSe. Указанный механизм будет преобладать вплоть до напряжений, при которых происходит лавинное размножение носителей.

Полученный результат позволяет сделать прогноз, что структуры на основе материалов группы II-VI (CdSe, CdS, ZnSe, ZnS) могут представлять интерес для создания туннельных и резонансно-туннельных диодов и транзисторов, работающих в терагерцовом диапазоне. Технология получения представленных материалов является дешевой и простой, что может привести к созданию новых типов быстродействующих

щих электронных устройств, производство которых до сих пор сдерживалось из-за дороговизны технологических процессов.

Выводы

Проанализирована технология получения пленок материалов II-VI методом «горячей стенки». В результате проведенных структурных исследований обнаружено, что в разработанной конструкции реакционной камеры, растут текстурированные пленки с преимущественной гексагональной фазой роста. Наблюдаемые микрокристаллиты состоят из наноблоков (нанозерен), размер которых не коррелировал с меняющимися технологическими параметрами. Основные технологические параметры (температура камеры, нагревателя ячейки) влияли на размер растущих микрокристаллитов, но не меняли преимущественную фазу роста. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что осевшими в механизмах прохождения тока как при прямом, так и при обратном смещениях, являются туннельные процессы. Наилучшими ВАХ обладали гетероструктуры с пленками CdSe, имеющими размер зерен 2-3 мкм. Полученный результат позволяет оптимизировать

технологические режимы роста. Преобладание туннелирования в механизмах токопереноса позволяет сделать прогноз, что структуры на основе материалов группы II-VI (CdSe, CdS, ZnSe, ZnS) могут представлять интерес для создания туннельных и резонансно-туннельных диодов и транзисторов.

Литература

1. Lopez – Otero A. Hot wall epitaxy // Thin solid films – 1978. – N.49. – p.3-57
2. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.Б. Эпитаксиальные пленки A^{II}B^{VI}. –Л ЛГУ,- 1978. -310 с.
3. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках // Изд. «Мир», М. -1972,- 432 с.
4. Бобренко Ю.Н., Ярошенко Н.В., Шереметова Г.И., Семикина Т.В., Агдаев Б.С. Фотоприемники ультрафиолетового излучения на основе тонких пленок ZnS// ТКЭА. - 2009. -№5(83) - С. 29-31.
5. Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы: Пер. с англ. / Под ред. Д.В. Гуляева. – М : Сов радио, - 1979, - 230 с.

V E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics
Institute of physics PAS, Warsaw, Poland

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»