

## Вплив обробки поверхні Si на електричні властивості гетероструктур $p$ -NiO/ $n$ -Si

Г.П. Пархоменко, М.М. Солован, П.Д. Мар'янчук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2, 58012 Чернівці,  
Україна

(Одержано 20.02.2017, опубліковано online 30.06.2017)

Виготовлені гетероструктури  $p$ -NiO/ $n$ -Si методом реактивного магнетронного напилення тонких плівок оксиду нікелю на підкладки з кристалів  $n$ -Si. Показано вплив обробки підкладок Si на електричні властивості гетероструктур. Досліджено їх темнові вольт-амперні характеристики при кімнатній температурі. Встановлено, що основними механізмами струмопереносу при прямому зміщенні є багатоступінчатий тунельний механізм струмопереносу за участю поверхневих станів на межі поділу  $p$ -NiO/ $n$ -Si і тунелювання, при зворотних зміщеннях - тунелювання та емісія Френкеля-Пула.

**Ключові слова:** Гетероструктура, Тонка плівка, Механізми струмопереносу, NiO, Si.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03024](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03024)

PACS number: 73.40. - c

### 1. ВСТУП

На сьогодні тонкі плівки оксидів металів викликають значний науковий і практичний інтерес. Прозорі провідні шари широко застосовуються для виготовлення приладів електроніки, оптоелектроніки і сонячної енергетики [1-3].

Вибір кремнію в якості вихідного матеріалу для виготовлення фотоелектричних перетворювачів зумовлений низкою факторів: кремній є найбільш поширеним після кисню елементом на Землі і його промислове виробництво добре освоєно; найбільш оптимальними для перетворення сонячної енергії є напівпровідники з шириною забороненої зони 1,1-1,5 eV; Si дозволяє досягти мінімальних втрат при відбиванні сонячних променів [4, 5].

В даний час ККД кремнієвих фотоелектричних перетворювачів становить в середньому 12-15%. У лабораторних умовах отримані зразки з ККД  $\approx$  25%. Технологія виготовлення кремнієвих сонячних елементів добре відпрацьована і безперервно вдосконалюється. Одним із варіантів вдосконалення перетворювачів сонячної енергії є обробка та модифікації поверхні кремнію [6-9].

Цікавість до плівок оксиду нікелю (NiO) зростає завдяки можливості їх застосування в напівпровідникових приладах. Його широко використовують в якості антиферромагнітного шару, електродів для електрохромних пристроїв, прозорих провідних шарів, газових сенсорів [10, 11]. Оксид нікелю є широкозонним напівпровідниковим матеріалом з шириною забороненої зони 3,5-4,0 eV та володіє  $p$ -типом провідності [12]. Для отримання тонких плівок NiO використовують різноманітні методи: спрей-піроліз, електронно-променево випаровування, хімічне осадження, золь-гель, реактивне магнетронне напилення [13-16].

Оскільки в літературі відсутні детальні дослідження впливу обробки поверхні Si на електричні властивості гетероструктур  $p$ -NiO/ $n$ -Si тому метою нашої роботи було створення гетероструктур на основі оброблених кристалів  $n$ -Si різними способами та тонких плівок NiO, а також дослідження їх електричних властивостей та встановлення основних механізмів струмопереносу при прямому та зворотному зміщенні.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для створення гетеропереходів використовувалися підкладки монокристалічного кремнію  $n$ -типу провідності. Значення питомої електропровідності та концентрація носіїв заряду кристалів при кімнатній температурі (295 K) складали  $\sigma = 1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  і  $n = 4,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  відповідно. Підкладка 1 використовувалася без обробки поверхні. Підкладка 2 протравлювалася в розчині сірчаної кислоти та 30% перекису водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в співвідношенні (3:1) для видалення органічних забруднень протягом 2 хв. Підкладка 3 протравлювалася в 5% розчині HF в бідистильованій воді протягом 2 хв для зняття власного окислу. На підкладці 4 були вирощені нанодототи за допомогою наночасток срібла. Перед вирощуванням нанодототів кремнієві підкладки протравлювалися в розчині сірчаної кислоти та 30% перекису водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в співвідношенні (3:1) для видалення органічних забруднень. Після очистки кремнієві зразки занурювалися у водні розчини 0,02M  $\text{AgNO}_3$  і 5M плавикової кислоти (HF) у співвідношенні (1:1) на 5-10 с для того, щоб наночастки срібла осіли на підкладці. Наступним кроком було травлення кремнієвих підкладок з наночастками срібла в розчині 5M HF і 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  у співвідношенні (10:1) для сворення нанодототів. Останній етап це витравлення наночасток срібла з підкладки за допомогою азотної кислоти.

Нанесення плівок NiO проводилося на вище перераховані підкладки Si (типорозміром  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$ ) в універсальній вакуумній установці Leybold-Heгаeus L560 за допомогою реактивного магнетронного розпилення мішені чистого нікелю в атмосфері суміші аргону і кисню при постійній напрузі.

Підкладки розміщувалися над магнетроном з подальшим обертанням столика для забезпечення однорідності плівок по товщині. Перед початком процесу нанесення вакуумна камера відкачувалася до залишкового тиску  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ .

Для напилення плівок NiO нікелева мішень (99,99) (шайба діаметром 100 мм і товщиною 1 мм) розміщувалася на столику магнетрона з водяним охолодженням на відстані 7 см від підкладок.

Протягом процесу напилення парціальні тиски у

вакуумній камері складали  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  mbar для аргону і  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  mbar для кисню. Встановлена потужність магнетрона  $\sim 100$  Вт. Процес напилення тривав  $\sim 10$  хв. при температурі підкладок  $\sim 373$  К.

Напилені плівки оксиду нікелю володіли р-типом провідності, а концентрація носіїв заряду і електрична провідність при  $T = 295$  К складали:  $p = 4,16 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  та  $\sigma = 0,56$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$  відповідно.

Фронтальний електричний контакт до тонкої плівки NiO формувався за допомогою реактивного магнетронного розпилення нікелю при температурі підкладки 373 К.

Омічні контакти до n-Si були отримані за допомогою попереднього легування фосфором тильної поверхні підкладки, що призвело до утворення n+ - області. Після обробки на поверхню послідовно наносили шари хрому і нікелю шляхом термічного випаровування.

Вольт-амперні характеристики досліджуваних гетероструктур вимірювали за стандартною методикою з використанням точного фемтопіко амперметра Keysight B2985A з вбудованим джерелом ( $\pm 1000$  В), а в якості вольтметра використовували Agilent 34410A.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені вольт-амперні характеристики гетеропереходів p-NiO / n-Si.

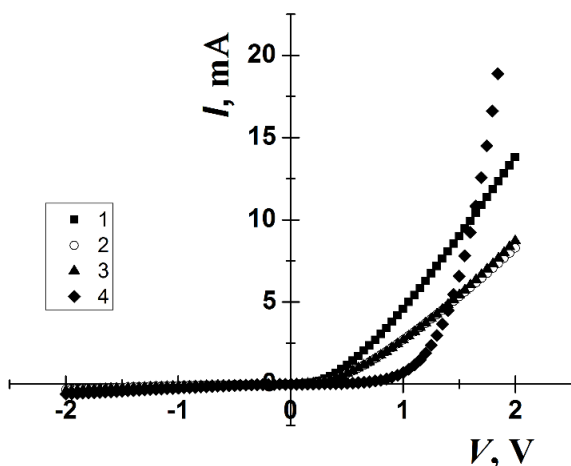


Рис. 1 – Вольт-амперні характеристики гетеропереходів p-NiO/n-Si

У таблиці 1 наведені визначенні з вольт-амперних характеристик основні параметри гетеропереходів: коефіцієнт випрямлення гетеропереходів  $k$ , значення висоти потенціального бар'єру  $\phi_0$  і значення послідовного опору даних гетеропереходів  $R_s$ .

Обробка поверхні підкладки кислотами призводить до зростання послідовного опору гетероструктур p-NiO/n-Si, що разом із зменшенням коефіцієнта випрямлення не є позитивним явищем.

Таблиця 1 – Параметри гетеропереходів p-NiO/n-Si

Зразок	$k$	$\phi_0$ , eВ	$R_s$ , Ом
1	при $U = 1,5$ В, $k = 31$	0,54	108
2	при $U = 1,5$ В, $k = 29$	0,58	175
3	при $U = 1,5$ В, $k = 23$	0,56	163
4	при $U = 1,5$ В, $k = 34$	1,38	24

Висота потенціального бар'єру при цьому майже не змінюється. В свою чергу створення наноструктурованої поверхні на підкладках n-Si призводить до суттєвого зменшення послідовного опору гетероструктур. Також відбувається збільшення висоти потенціального бар'єру.

Для зручності аналізу домінуючих механізмів струмопереносу через гетеропереходи p-NiO/n-Si прями гілки ВАХ були побудовані в напівлогарифмічному масштабі (рис. 2). Залежність  $\ln I = f(V)$  складається з двох прямолінійних ділянок, а це свідчить про експоненційну залежність струму від напруги і про наявність двох домінуючих механізмів переносу заряду в досліджуваному інтервалі напруг. Визначено значення коефіцієнта неідеальності ( $\Delta \ln(I)/\Delta V = e/nkT$ , де  $n$  – коефіцієнт неідеальності) для обох ділянок напруг, які складають:

- для 1  $n \approx 3$  ( $0 < V < 0,5$  В) і  $n > 10$  ( $V > 0,5$  В);
- для 2  $n \approx 3$  ( $0 < V < 0,5$  В) і  $n > 10$  ( $V > 0,5$  В);
- для 3  $n \approx 3$  ( $0 < V < 0,5$  В) і  $n > 10$  ( $V > 0,5$  В);
- для 4  $n \approx 7$  ( $0 < V < 1,5$  В).

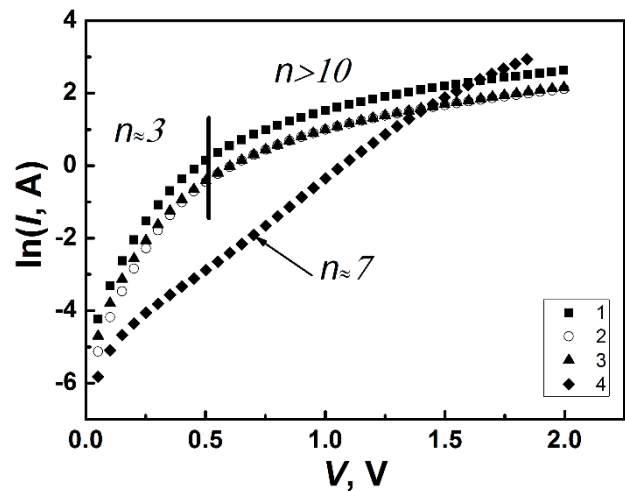


Рис. 2 – Прямі гілки ВАХ гетероструктур p-NiO/n-Si в напівлогарифмічних координатах

При невеликих прямих зміщеннях ( $V < 0,5$ В) таке значення показника не ідеальності для гетероструктур 1,2,3 свідчить про багатоступінчатий тунельний механізм струмопереносу за участю поверхневих станів на межі поділу p-NiO/n-Si, утворених внаслідок розбіжності періодів кристалічних ґраток матеріалів компонент досліджуваного гетеропереходу.

Струм при прямому зміщенні визначається наступним виразом [17,18]:

$$I = B \exp(-\alpha(\phi_0(T) - eV)), \quad (1)$$

де  $B$  – величина, яка слабо залежить від температури і напруги,  $\phi_0$  – висота потенціального бар'єру.

Перепишемо вираз (1) в іншому вигляді:

$$I = B \exp(-\alpha\phi_0(T)) \exp(\alpha eV) = I_0 \exp(\alpha eV), \quad (2)$$

де  $I_0 = B \exp(-\alpha\phi_0(T))$  – струм відсічки, який не залежить від прикладеної напруги.

З виразу (2) випливає, що нахил  $\Delta \ln(I)/\Delta V$  початкових ділянок прямих гілок вольтамперних характе-

ристик (рис. 2) визначає коефіцієнт  $a$ , який приймає значення  $\sim 11,5 \text{ eV}^{-1}$ ,

Оскільки в області напруг  $V > 0,5 \text{ В}$  область просторового заряду досить тонка то стає можливим пряме тунелювання, яке описується формулою Ньюмена для тунельного механізму струмопереносу [17, 18]:

$$I = I_t^0 \exp(\beta T) \exp(\gamma V) = I_t \exp(\gamma V), \quad (3)$$

де  $I_t = I_t^0 \exp(\beta T)$  – струм відсічки,  $\gamma, \beta$  – константи.

З останнього виразу видно, що нахил  $\Delta \ln(I)/\Delta V$  прямих гілок ВАХ визначає коефіцієнт  $\gamma$  (вираз (3)), який приймає значення  $\sim 2,0 \text{ eV}^{-1}$ .

Для гетероструктури 4 показник неідеальності приймає значення  $\approx 7$  і добре описується формулою (3), коефіцієнт  $\gamma$ , приймає значення  $\sim 4,7 \text{ eV}^{-1}$

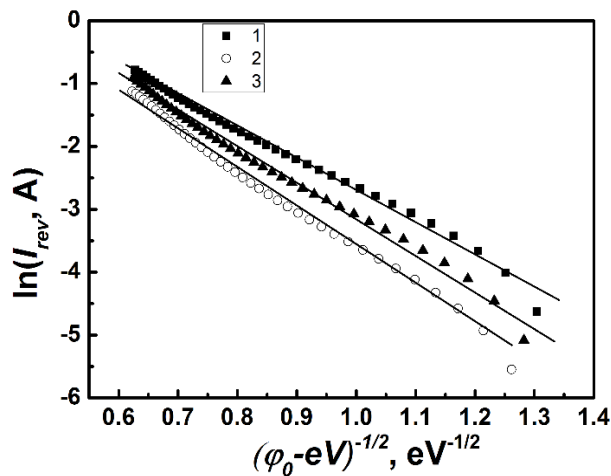


Рис. 3 – Зворотні гілки ВАХ в координатах  $\ln(I_{rev}) = f(\phi_0 e V)^{-1/2}$  гетероструктур  $p\text{-NiO}/n\text{-Si}$

Проведений аналіз механізмів струмопереносу через досліджувані гетероструктур  $p\text{-NiO}/n\text{-Si}$  (1, 2, 3) при зворотному зміщенні показав, що залежність  $I_{3\text{e}}(V)$  добре описується в рамках тунельної моделі струмопереносу внаслідок дуже малих теплових складових.

У разі різкого переходу вираз для тунельного струму при зворотному зміщенні має вигляд [19]:

$$I_{rev} \approx a_0 \exp\left(\frac{b_0}{\sqrt{\phi_0(T) - eV}}\right), \quad (4)$$

де  $a_0$  – це параметр, який визначається ймовірністю заповнення енергетичних рівнів, з яких відбувається тунелювання,  $b_0$  – визначає швидкість зміни струму з напругою. Таким чином, відповідно до рівняння (4), апроксимація зворотних гілок ВАХ прямими лініями в координатах  $\ln(I_{3\text{e}}) = f(\phi_0 - eV)^{-1/2}$  (рис. 3) підтверджує домінування тунельного механізму струмопереносу.

При зворотньому зміщенні в області напруг  $3kT < |V| < 0,65 \text{ В}$  апроксимація прямими лініями ВАХ в координатах  $\ln(I_{rev}) = f(\phi_0 - eV)^{-1/2}$  (рис. 4 вставка) підтверджує домінування тунельного механізму струмопереносу. ВАХ в цьому випадку описується виразом (4).

В області напруг  $|V| > 0,65 \text{ В}$  механізми струмопереносу добре описуються моделлю Френкеля-Пула.

Для даного випадку зворотні гілки ВАХ описуються виразом [20, 21]:

$$I_{rev} \propto |V| \exp\left[2\beta\sqrt{|V|/T}\right], \quad (5)$$

де  $\beta$  – постійна. Прямолінійна залежність зворотного струму від напруги в координатах  $\ln(I_{3\text{e}})$  від  $|V|^{1/2}$  свідчить про переважання даного механізму струмопереносу (рис. 4).

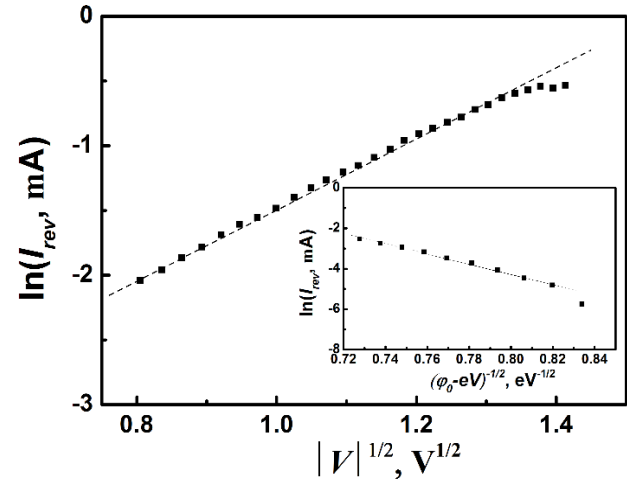


Рис. 4 – Зворотні гілки ( $|V| > 0,65 \text{ В}$ ) ВАХ гетероструктури  $p\text{-NiO}/n\text{-Si}$  (4) координатах  $\ln(I_{rev})$  від  $|V|^{1/2}$ . На вставці зворотні гілки ( $|V| < 0,65 \text{ В}$ ) ВАХ даного гетеропереходу в координатах  $\ln(I_{rev}) = f(\phi_0 - eV)^{-1/2}$

#### 4. ВИСНОВОК

Виготовлені гетероструктури  $p\text{-NiO}/n\text{-Si}$  шляхом осадження тонких плівок NiO на підкладки  $n\text{-Si}$  методом реактивного магнетронного напилення. Проведено дослідження електричних властивостей гетеропереходів  $p\text{-NiO}/n\text{-Si}$  при кімнатній температурі.

Встановлено, що травлення кремнію в кислотах призводить до погіршення електричних властивостей гетероструктур  $p\text{-NiO}/n\text{-Si}$ . В свою чергу створення нанодотів на поверхні кремнію позитивно впливає на електричні властивості гетероструктур. Механізми проходження струму через гетеропереходи майже не змінюються.

Встановлено, що електричний струм через досліджувані гетероструктури при невеликих прямих зміщеннях ( $0 < V < 0,5 \text{ В}$  для гетероструктур 1, 2, 3) зумовлений багатоступінчастим тунельним механізмом струмопереносу за участю поверхневих станів, при більшому прямому зміщенні ( $V > 0,5 \text{ В}$  для гетероструктур 1, 2, 3) основним механізмом струмопереносу є тунелювання через область просторового заряду, яке описується формулою Ньюмена для тунельного струму. Для гетероструктури 4 основним механізмом струмопереносу при прямому зміщенні є тунелювання.

Основним механізмом струмопереносу при зворотних зміщеннях для гетероструктур 1, 2, 3 є тунелювання через область просторового заряду. Для гетероструктури 4 при зворотному зміщенні в області напруг  $3kT < |V| < 0,65 \text{ В}$  основним механізмом струмопереносу є тунелювання, при  $|V| > 0,65 \text{ В}$  ВАХ добре описуються моделлю Френкеля-Пула.

**Влияние обработки поверхности Si на электрические свойства гетероструктур p-NiO/n-Si**

Г.П. Пархоменко, М.Н. Солован, П.Д. Марьянчук

*Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина*

Изготовлены гетероструктуры p-NiO/n-Si методом реактивного магнетронного напыления тонких пленок оксида никеля на подложки из кристаллов n-Si. Показано влияние обработки подложек Si на электрические свойства гетероструктур. Исследованы их темновая вольт-амперные характеристики при комнатной температуре. Установлено, что основными механизмами токопереноса при прямом смещении является многоступенчатый туннельный механизм токопереноса с участием поверхностных состояний на границе раздела p-NiO/n-Si и туннелирования, при обратных смещениях – туннелирование и эмиссия Френкеля-Пула.

**Ключевые слова:** Гетероструктура, Тонкая пленка, Механизмы токопереноса, NiO, Si.

**Influence of Surface Processing Si on the Electrical Properties of Heterostructures p-NiO/n-Si**

H.P. Parkhomenko, M.M. Solovan, P.D. Maryanchuk

*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubynskogo Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine*

Heterostructure p-NiO/n-Si was fabrication by reactive magnetron sputtering thin films nickel oxide on substrates with crystal n-Si. The influence of treatment Si substrate on electrical properties of heterostructures was shown. Studied their dark current-voltage characteristics at room temperature. It was established that the main transfer mechanisms in the forward bias is a multi-step tunneling current transfer mechanism involving surface states at the interface between the p-NiO / n-Si and tunneling, under reverse bias - tunneling and emission of Frenkel-Poole.

**Keywords:** Heterostructure, Thin film, Charge transport mechanisms, NiO, Si.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

- V.V. Brus, L. J. Pidkamin, S.L. Abashin, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, O.M. Chugai, *Opt. Mater.* **34** No 11, 1940 (2012).
- V.V. Brus, P. D. Maryanchuk, *Appl. Phys. Lett.* **104** No 17, 173501 (2014).
- Г.П. Пархоменко, П.Д. Марьянчук, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* 4-5, 29 (2016) (G.P. Parchomenko, P.D. Maryanchuk, *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature*).
- D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** No 5, 676 (1954).
- H. Savin, P. Repo, G. Von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín, R. Alcubilla, *Nat. Nanotechnol.* **10**, No 7, 624 (2015).
- K.Q. Peng, X. Wang, L. Li, Y. Hu, S.T. Lee, *Nano Today* **8** No 1, 75 (2013).
- L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B.A. Korevaar, O. Sulima, Rand, *J. Appl. Phys. Lett.* **91** No 23, 233117 (2007).
- E.C. Garnett, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **130** No 29, 9224 (2008).
- B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, C.M. Lieber, *Nature* **449** No 7164, 885 (2007).
- J.A. Dirksen, K. Duval, T.A. Ring, *Sensor. Actuat. B: Chem.* **80** No 2, 106 (2001).
- X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, *Electrochim. Act.* **53** No 18, 5721 (2008).
- H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Films* **236** No 1-2, 27 (1993).
- P.S. Patil, L.D. Kadam, *Appl. Surf. Sc.* **199** No 1, 211 (2002).
- R.C. Korošec, P. Bukovec, *Acta Chim. Slov.* **53**, 136 (2006).
- J. Tamaki, C. Naruo, Y. Yamamoto, M. Matsuoka, *Sens. Actuat. B: Chem.* **83** No 1, 190 (2002).
- D.Y. Jiang, J.M. Qin, X. Wang, S. Gao, Q.C. Liang, J.X. Zhao, *Vacuum* **86** No 8, 1083 (2012).
- Б.Л. Шарма, П.К. Пурохит, *Полупроводниковые гетеропереходы* (Москва: Сов. Радио: 1979).
- M.M. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, *Semiconductors* **47** No 9, 1174 (2013).
- M.N. Solovan, V.V. Brus, P.D. Maryanchuk, *Semiconductors* **48** No 2, 219 (2014).
- S.M. Sze, K. Kwok, *Physics of semiconductor devices* 3rd ed. (New Jersey: Wiley: 2007).
- V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, V.V. Khomyak, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, K.S. Ulyanytsky, *Semiconductors* **46** No 9, 1152 (2012).