

3. Клето Г. И., Цалый В. З. Рентгеноструктурные исследования тонких пленок PbS, получаемых методом вакуумного напыления // Тезисы докл. Национ. конф. по применению рентгеновского, синхронного излучения нейтронов и электронов для исследования материалов «РСНЭ-2007». — Москва. — 2007. — С. 285.

4. Фрейк Д. М. Особенности явлений переноса в тонких полупроводниковых пленках. — Материалы 11-й Междунар. конф. «Физика и технология тонких пленок». — Ивано-Франковск. — 2007. — С. 92—95.

5. Kumar Sush, Khan M. A., Husai M. J. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Lanthanides. — Mater. Sci. — 2007. — Vol. 42, N 1. — P. 363—367.

6. Скипетров Е. П., Голубев А. В., Слышко В. Е. Резонансный уровень галлия в сплавах // Физика и техника полупроводников. — 2007. — Т. 41, № 2. — С. 149—153.

7. Мургузов М. И., Гуршумов А. П., Гасанов Г. А. Новые неорганические материалы. — Баку: Элм, 1992.

8. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.

9. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. — М.: Радио и связь, 1990.

10. Судзуки Е., Есиага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. — М.: Мир, 1989.

Д. т. н. З. Ю. ГОТРА, проф. Дж. ТЕЙТ, Р. КИКИНЕШИ,  
А. А. ЗАКУТАЕВ, к. т. н. Л. М. РАКОВОВЧУК

Украина, г. Львов, Нац. ун-т «Львовская политехника»;  
США, г. Корваллис, штат Орегон, Гос. ун-т штата Орегон.  
E-mail: larar@svitonline.com; zakutaya@onid.oregonstate.edu

Дата поступления в редакцию  
29.05 2008 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ BaCuTeF ПРОЗРАЧНЫХ КОНТАКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

*Исследованы химический состав и физические свойства тонких пленок BaCuTeF. Показана возможность улучшения электрических параметров пленок путем добавления в них избыточной меди.*

Одной из важных проблем при производстве электронной аппаратуры является изготовление надежных электрических контактов к элементам полупроводниковых приборов. Обеспечение высокого качества контактов — это необходимое условие эффективной работы диодов, транзисторов и других элементов современной полупроводниковой техники. Особенно важным это условие становится для прозрачных полупроводников  $p$ -типа. Эти материалы могут быть использованы в солнечных элементах третьего поколения, голубых и ультрафиолетовых светодиодах, прозрачных транзисторах, электронных цепях и в других приборах современной электроники [1].

Для получения омического контакта к полупроводнику  $p$ -типа необходимо, чтобы работа выхода контактного металла была не меньше энергетического расстояния между уровнем вакуума и максимумом валентной зоны полупроводника. Для прозрачных полупроводников  $p$ -типа это расстояние может быть больше, чем работа выхода любого из известных металлов. Следовательно, изготовление на их основе омических контактов становится невозможным. Альтернативой этому может быть использование в качестве контакта сильно легированных полупроводников  $p$ -типа ( $p^{++}$ -полупроводников). Это дает возможность эффективной инжекции носителей заряда с помощью туннельного эффекта через образовавшийся барьер Шоттки. Доказательством практической реа-

лизации этого подхода к изготовлению контактов для прозрачных полупроводников  $p$ -типа является использование  $p^{++}$ -NiO для изготовления ультрафиолетового светодиода на основе гомоперехода  $p$ -ZnO/ $n$ -ZnO [2]. Наличие  $p^{++}$ -контактов с большой работой выхода также необходимо для снижения рабочего напряжения органических светодиодов. Экспериментально доказано, что замена легированного оловом оксида индия (ITO) на сильно легированный прозрачный полупроводник  $p$ -типа в два раза уменьшает контактный энергетический барьер на границе с N,N'-дифенил-N,N'-бис(1,1'-3,4 бифенил)-4,4'-диамином (NPB) [3].

Необходимым условием получения высококачественного  $p^{++}$ -контакта является большая концентрация дырок в нем (больше  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>), а в оптоэлектронных приборах зачастую  $p^{++}$ -контакт должен быть еще и прозрачным. На сегодняшний день известно несколько классов широкозонных полупроводников с дырочным типом проводимости. Получение необходимой концентрации дырок в легированных оксидах и нитридах (ZnO, GaN, NiO) обычно затруднительно. Сравнительно высокая концентрация дырок может быть достигнута в дельтафосфатах (CuMO<sub>2</sub>, M=Al, Cr, Ga и т. д.), но только за счет уменьшения прозрачности. Наиболее перспективным является использование для этих целей недавно открытых слоистых окси-халькогенидов [4] и халькогено-фторидов [5]. Эти материалы обладают всеми необходимыми свойствами для изготовления прозрачных высокопроводимых  $p^{++}$ -контактов.

BaCuTeF — это один из представителей группы слоистых халькогено-фторидов с шириной запрещенной зоны порядка 3 эВ [6]. Получение тонких пленок

BaCuTeF методом импульсного лазерного напыления дает высокую концентрацию дырок в этом материале ( $\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) без какого-либо специального добавления легирующих примесей [7]. В [8] было показано, что добавление меди в тонкие пленки BaCuTeF простым технологическим методом приводит к значительному улучшению их электропроводности и незначительному изменению их оптических свойств. Возможность использования поликристаллических пленок BaCuTeF с избытком меди в функциональных приборах электронной аппаратуры недавно была доказана на практике [9]. Дальнейшее изготовление прозрачных высококачественных контактов  $p$ -типа из этого материала требует подтверждения полученных ранее результатов с помощью других экспериментальных методов, а также более подробного изучения структурных, химических и электрофизических свойств поликристаллических пленок BaCuTeF.

### Эксперимент

Тонкие пленки BaCuTeF с избытком меди были получены методом импульсного лазерного напыления на стеклянную подложку, подогретую до  $400^\circ\text{C}$ . Для получения пленок с избытком меди проводилось поочередное напыление с мишеней керамического BaCuTeF и металлической меди. Избыток меди в пленках контролировался с помощью изменения количества лазерных импульсов на медную мишень при постоянном количестве импульсов на мишени BaCuTeF. Остальные технологические подробности получения пленок были описаны нами ранее [8].

Химический состав пленок изучался методом рентгеновского микроанализа с помощью электронного микрозонда Cameca SX50, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (EDX). В основе этого метода лежит следующий принцип: ускоренный электронный пучок, попадая в исследуемый образец, выбивает электроны, что вызывает рентгеновское излучение, характерное для химических элементов, из которых состоит вещество. Концентрации элементов определяются по интенсивности этого излучения. Для повышения точности результатов рентгеновского микроанализа тонких пленок эксперименты проводились при трех разных ускоряющих напряжениях электронного пучка (10, 15 и 20 кВ). Во избежание накопления заряда и искажения результатов эксперимента поверхность пленок предварительно покрывалась тонким слоем графита. Результаты обрабатывались с помощью программного обеспечения Probe for Windows и Stratagem.

Структура поверхности тонких пленок BaCuTeF изучалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Zeiss Ultra (Mark II). Для получения высокого качества снимков поверхности пленки эксперименты проводились с помощью детектора вторичных электронов. Зернистость поверхности поликристаллической пленки изучалась с помощью детектора отраженных электронов. Все вышеупомянутые эксперименты проводились при достаточно низком ускоряющем напряжении электронного пучка (3 кВ), чтобы избежать накопления электрического заряда на тонкой пленке и

не допустить снижения разрешения сканирующего электронного микроскопа.

Изучение электрических свойств тонких пленок BaCuTeF проводилось по методу Ван дер Пау на установке Lakeshore 7504. Для обеспечения точности контактов тонкие пленки были нанесены на подложку с помощью маски в форме креста. В качестве контактов к пленке использовался припой на основе индия. Свойства контактов были проверены снятием вольт-амперных характеристик для каждой из пар контактов. Для определения электрофизических свойств пленок, таких как концентрация носителей тока и их подвижность, были измерены удельное сопротивление и коэффициент Холла. Коэффициент Холла измерялся при потоке магнитного поля 2,75 Тл. Толщина пленок измерялась с помощью метода оптической интерференции в видимой области спектра.

### Результаты исследований и их обсуждение

Разработка методов контроля электрических свойств полупроводников — это одна из фундаментальных задач технологии изготовления электронной аппаратуры. Изменение проводимости кремния и германия обычно осуществляется с помощью легирования. В случае многокомпонентных полупроводников электропроводность может также быть изменена за счет изменения стехиометрии материала. При использовании этого метода важно точно знать и контролировать концентрацию химических элементов в составе полупроводника.

На рис. 1 показана зависимость избыточного количества меди в пленке BaCuTeF от количества меди, распыленной с медной мишени. Эта зависимость в исследованном диапазоне описывается формулой  $y=0,12 \ln x-0,6$ . Высокая точность аппроксимации позволяет изготавливать пленки BaCuTeF с избытком меди по заранее заданным требованиям и точно контролировать их параметры, что является важным условием для использования данной технологии при изготовлении высокопроводящих прозрачных  $p^{++}$ -контактов для потребностей полупроводниковой электроники.

Из рис. 1 следует также, что добавление меди в пленки BaCuTeF возможно на уровне 20% относи-

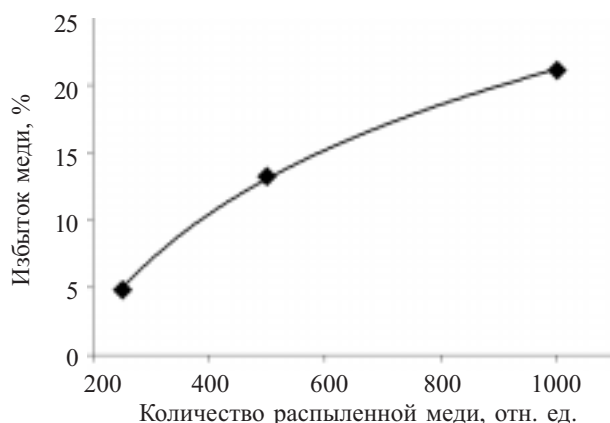


Рис. 1. Зависимость избытка меди в тонкой пленке BaCuTeF от количества меди, распыленной с медной мишени

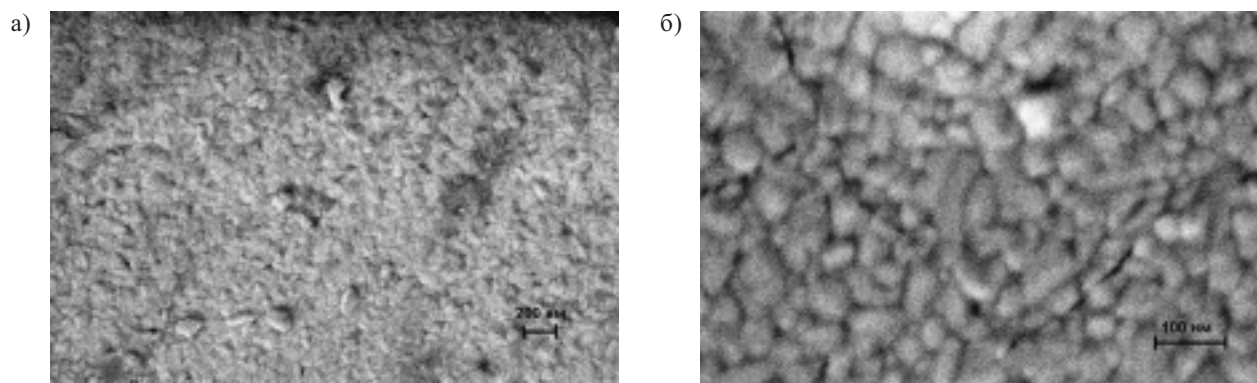


Рис. 2. Изображения поверхности пленок, полученные с помощью детектора рассеянных электронов:  
а — BaCuTeF; б — BaCuTeF с добавлением избыточной меди

тельно ее изначальной концентрации. Это значение является достаточно высоким. Добавление большого количества избыточных атомов одного из химических элементов в тонкую пленку может привести к изменению ее фазового состава.

Результаты проведенного ранее рентгеноструктурного анализа [8] свидетельствуют об отсутствии разделения фаз в пленке на металлическую медь и BaCuTeF. В настоящей работе эти выводы были проверены с использованием сканирующего электронного микроскопа с детектором рассеянных электронов (см. рис. 2). Имеющийся небольшой контраст на границах зерен на поверхности пленки BaCuTeF (рис. 2, а) объясняется наличием неровностей. Аналогичная картина наблюдается и на поверхности пленки BaCuTeF с избытком меди (рис. 2, б). Отсюда можно сделать заключение, что добавление избыточной меди не ведет к сегрегации ее в границы зерен. Эта характеристика также является необходимым условием для использования тонких пленок BaCuTeF с избытком меди.

Одним из важнейших условий надежности измерения электрических свойств материала является качество контактов при проведении эксперимента. Свойства контактов к пленкам BaCuTeF во время измерений электрических параметров определялись снятием вольт-амперных характеристик для каждой из пар контактов. Линейность вольт-амперных характерис-

тик (рис. 3) свидетельствует о том, что результаты экспериментов по определению электрических свойств пленок BaCuTeF можно считать надежными.

Тип проводимости полупроводника определяется знаком коэффициента Холла. Коэффициент Холла для всех пленок был положительным, независимо от количества меди в них, что свидетельствует о дырочной проводимости BaCuTeF. Из вставки на рис. 4 можно сделать заключение, что концентрация дырок в пленках практически не зависит от количества добавленной меди. (Точность определения концентрации дырок в этом эксперименте ограничена точностью измерения толщины пленок.)

С другой стороны, подвижность носителей электрического заряда в материале определяется его внутренними характеристиками и поэтому не зависит от толщины пленки. Подвижность дырок в этом эксперименте определялась отношением коэффициента Холла к удельному сопротивлению материала.

Из рис. 4 видно, что подвижность дырок в пленках BaCuTeF растет линейно с увеличением избытка меди в них и достигает значения  $0,65 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Следует также отметить высокое среднее значение концентрации дырок в пленках ( $3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Вместе эти параметры определяют значение удельной проводимости на уровне  $40 \text{ См/см}$ , что на сегодняшний день является достижением для тонкопленочных поликристаллических прозрачных полупроводников *p*-типа. Та-

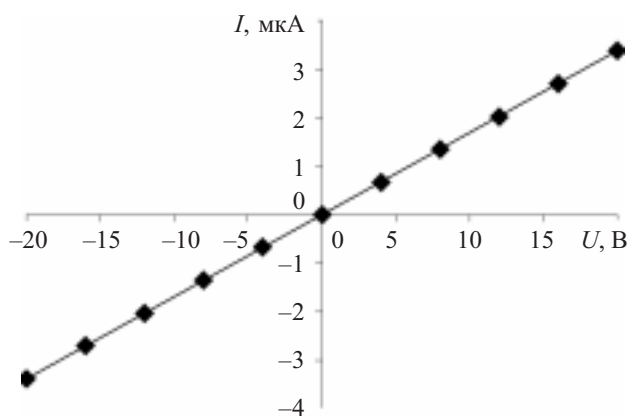


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика контактов к пленкам BaCuTeF

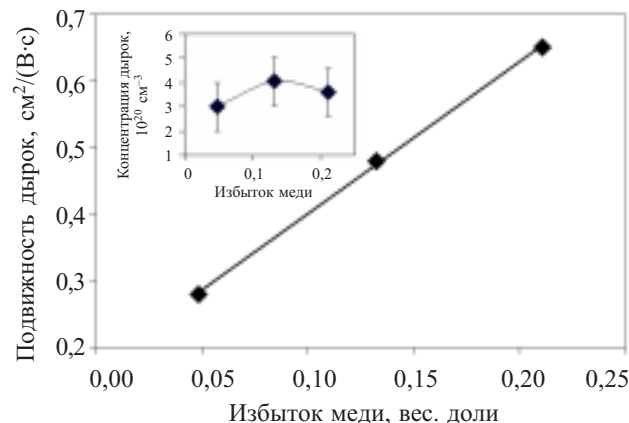


Рис. 4. Зависимость электрофизических свойств пленок BaCuTeF от избытка меди в них

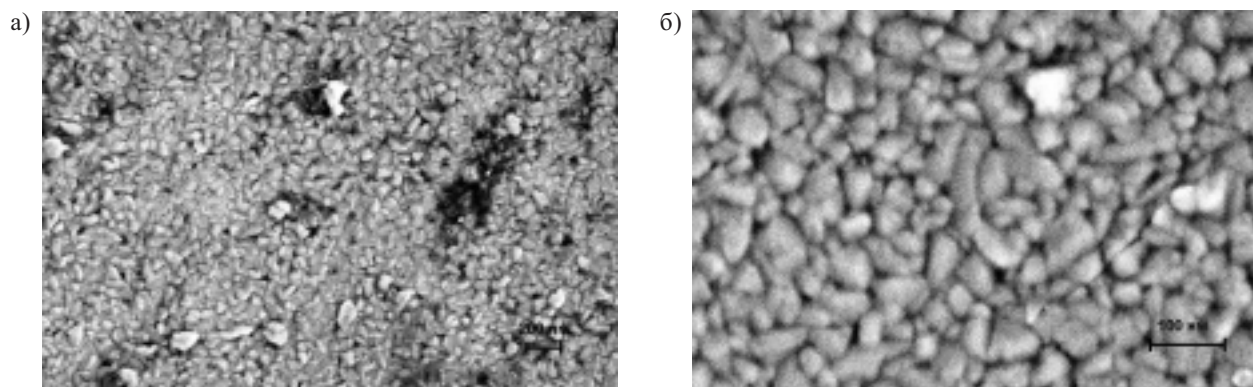


Рис. 5. Изображения поверхности пленок, полученные с помощью детектора вторичных электронов:  
а — BaCuTeF; б — BaCuTeF с добавлением избыточной меди

ким образом, тонкие пленки BaCuTeF могут быть использованы для изготовления прозрачных  $p^{++}$ -контактов к элементам современной электронной техники.

Кроме высокой технологической ценности, полученные результаты представляют большой интерес для физики. Вопрос о механизме повышения подвижности зарядов без существенного изменения их концентрации требует подробного изучения. Как известно, отклонение от номинальной стехиометрии в эпитаксиальных полупроводниковых пленках обычно ведет к уменьшению подвижности носителей заряда за счет создания дефектов в кристаллической структуре пленки. Для поликристаллических пленок наибольшая концентрация дефектов обычно наблюдается возле границ зерен. Соответственно, одной из возможных причин повышения подвижности дырок может быть уменьшение количества дефектов за счет изменения размера зерен в поликристаллических пленках. Вместе с тем, изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с детектированием вторичных электронов (рис. 5) для пленок BaCuTeF и BaCuTeF с избытком меди показывают, что добавление избыточной меди не изменяет размера зерен в поликристаллической пленке BaCuTeF. Следовательно, улучшение проводимости пленок BaCuTeF вследствие добавления в них меди определяется другими факторами.

### Заключение

Проведенные исследования тонких пленок BaCuTeF показали, что добавление избыточной меди в этот материал приводит к улучшению его электрофизических параметров и дает возможность точно контролировать свойства таких пленок без изменения их фазового состава. Установлено, что улучшение электропроводности происходит за счет увеличения подвижности дырок при неизменном размере зерен в структуре пленки. Результаты экспериментов дают ос-

нование утверждать, что тонкие пленки BaCuTeF могут быть использованы в качестве прозрачных  $p^{++}$ -контактов для применения в современных элементах электронной техники.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Wager J. F., Keszler D. A., Presley R. E. Transparent Electronics.— N.-York: Springer, 2008.
2. Chu S., Lim J. H., Mandalapu L. J. et al. Sb-doped  $p$ -ZnO/Ga-doped  $n$ -ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes // Applied Physics Letters.— 2008.— Vol. 92.— P. 152103.
3. Yanagi H., Kikuchi M., Kim K. et al. Low and small resistance hole-injection barrier for NPB realized by wide-gap  $p$ -type degenerate semiconductor, LaCuOSe:Mg // Organic Electronics.— 2008.— In press, doi:10.1016/j.orgel.2008.03.004.
4. Kazushige U., Hidenori H., Masahiro H. et al. Wide-gap layered oxychalcogenide semiconductors: Materials, electronic structures and optoelectronic properties // Thin Solid Films.— 2006.— Vol. 496.— P. 8—15.
5. Tate J., Newhouse P. F., Kykyneshi R. et al. Chalcogen-based transparent conductors // Thin Solid Films.— 2007.— In press, doi:10.1016/j.tsf.2007.10.073.
6. Готра З. Ю., Тейт Дж., Закутаев. А. А. та ін. Структура та оптичні властивості прозорих провідних плівок на основі BaCuTeF // Вісник «Електроніка» НУ «Львівська політехніка».— 2007.— № 592.— С. 13—17.
7. Готра З. Ю., Тейт Дж., Закутаев. А. А. та ін. Дослідження впливу температури відпалу на електричні властивості прозорих плівок на основі BaCuTeF // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.— 2007.— № 5/4(29).— С. 37—40.
8. Zakutayev A. A. High conductivity in transparent polycrystalline BaCu<sub>1+x</sub>TeF thin films // Easter-European Journal of Enterprise Technologies.— 2008.— № 2/3(32).— P. 48—51.
9. Черпак В. В., Стахіра П. Й., Закутаев А. А. Спектральна чутливість анізотипної гетероструктури BaCuTeF/DiMe-PTCDI/Al // XI відкрита наук.-техн. конф. професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки НУ «Львівська політехніка» з проблем електроніки.— Львів.— 2008.— С. 43.