

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

УДК 621.315.592

СТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНИХ КОНТАКТІВ Al I Au НА ТОНКОПЛІВКОВОМУ $Zn_{1-x}Mn_xO$

В. В. Хомяк

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
вул. Коцюбинського 2, semicon@chnu.cv.ua

СТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРИЧНИХ КОНТАКТІВ Al I Au НА ТОНКОПЛІВКОВОМУ $Zn_{1-x}Mn_xO$

В. В. Хомяк

Анотація. Досліджено електричні характеристики контактів металів Au і Al нанесених на вирощені ВЧ-магнетронним розпилюванням тонкі плівки $Zn_{1-x}Mn_xO$. Встановлено, що хімічна обробка поверхні перед металізацією приводить до зменшення питомого контактного опору за рахунок утворення тонкого приповерхневого збагаченого електронами n^+ -шару, а також за рахунок створення на поверхні більшої густини вакансій кисню.

Ключові слова: оксид цинку, тонкі плівки $Zn_{1-x}Mn_xO$, електричний контактний опір

CREATING AND PROPERTIES OF ELECTRICAL CONTACTS OF Al AND Au ON THE $Zn_{1-x}Mn_xO$ THIN FILMS

V. V. Khomyak

Abstract. Electrical characteristics of Au and Al metal contacts on the $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films, grown by high-frequency magnetron sputtering have been investigated. It has been established that chemical treatment before metallization leads to the decrease of specific contact resistance because of the creation of thin near-surface n^+ -layer, enriched by electrons as well as because of larger density of oxygen vacancies on the surface.

Keywords: zinc oxide, $Zn_{1-x}Mn_xO$ thin films, electrical contact resistance

СОЗДАНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ Al И Au
НА ТОНКОПЛЁНОЧНОМ $Zn_{1-x}Mn_xO$

В. В. Хомяк

Аннотация. Исследовано электрические характеристики контактов металлов Au и Al нанесенных на выращенные ВЧ-магнетронным распылением тонкие пленки $Zn_{1-x}Mn_xO$. Установлено, что химическая обработка поверхности перед металлизацией приводит к уменьшению удельного контактного сопротивления за счет образования тонкого приповерхностного обогащенного электронами n^+ -слоя, а также за счет образования на поверхности большей плотности вакансий кислорода.

Ключевые слова: оксид цинка, тонкие пленки $Zn_{1-x}Mn_xO$, электрическое контактное сопротивление

Вступ

Оксид цинку (ZnO) — широкозонна сполука $A^{II} B^{IV}$, яка привертає всезростаючу увагу як потенційний матеріал для оптоелектронних пристроїв, що працюють у видимому та ультрафіолетовому спектральних діапазонах, а також електронних пристроїв для яких потрібна висока оптична прозорість, стійкість до випромінювання і можливість роботи при високих температурах [1–4]. Крім цього, легування, наприклад, марганцем приводить до збільшення ширини забороненої зони, що значно розширює спектральний діапазон роботи приладів. Однак успіх роботи цих пристроїв залежить від уміння виготовляти і розуміти як працюють електричні контакти. Контакти Шотткі потрібні для ультрафіолетових детекторів, транзисторів, тощо. Високоякісні омичні контакти з малим питомим опором контакту і доброю термостабільністю сильно покращують роботу пристроїв із-за зменшення втрат потужності, збільшення ефективності, зменшення шуму, тощо.

Багато дослідників вивчали електричні омичні контакти на ZnO [5–20]. Однак, що стосується досліджень електричних контактів на $Zn_{1-x}Mn_xO$, наскільки нам відомо з літератури, не проводилося.

Мета даної роботи — створення та дослідження характеристики електричних контактів Al і Au на тонких плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,15$), а також вплив на них хімічної і плазмової обробки поверхні.

Експеримент

Тонкі плівки $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,15$) були вирощені на очищених сапфірових і кремнієвих підкладках методом височастотного (ВЧ)

розпилення на установці ВУП — 5М. Для розпилення використовувалися попередньо синтезовані, подрібнені і спресовані порошкові мішені у вигляді дисків круглого перерізу. Частота ВЧ-генератора задавалася на рівні 13,56 МГц. Нанесення плівок проводилося при температурі підкладки $350^\circ C$ і парціальному тиску робочого газу ($Ar = 79\%$ і $O_2 = 21\%$) 6 — 7 мТорр. Товщина плівок визначена з допомогою інтерференційного мікроскопу, становила 200 — 300 нм. Після того як були вирощені плівки $Zn_{1-x}Mn_xO$, одна група зразків з різним вмістом Mn ($x = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15$) була протравлена протягом 5 секунд у водному розчин HCl . Порівняльне дослідження проводилося як на щойно вирощених, так і хімічно оброблених HCl плівках. Металеві плівки Al і Au товщиною 100 нм для утворення омичних контактів, були осаджені з допомогою електронно-променевого випаровування як на щойно вирощені, так і протравлені зразки. Au використовується як покриття для того щоб перешкодити окисленню поверхні після утворення контакту. Контакти на плівки $Zn_{1-x}Mn_xO$ були нанесені у вигляді прямокутних смужок розташованих на однакових відстанях одна від одної з проміжками 2 мм, для можливості вимірювання контактного опору.

Результати та їх обговорення

На щойно вирощених тонких плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$ і нанесених на них алюмінієвих та золотих омичних контактах було проведено вимірювання питомого контактного опору ρ_k . Для Al контактів отримані значення $9,8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $5,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для $x = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15$ відповідно, а для Au — $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для $x =$

0,0 і 0,08 відповідно (див.табл.1). Видно, що зі збільшенням вмісту Mn в $Zn_{1-x}Mn_xO$ питомий контактний опір зростає приблизно на півтора порядки. Зі збільшенням x від 0 до 0,15 зростає також ширина забороненої зони E_g від 3,27 eВ до 3,47 eВ [21]. Зростання ширини забороненої зони повинно приводити до зростання висоти бар'єру на контактах Al — $Zn_{1-x}Mn_xO$. Використовуючи співвідношення $\Delta\Phi_g = \Delta E_g = 2/3 E_g$ [22] ми оцінили збільшення висоти бар'єру для контакту в Al — $Zn_{1-x}Mn_xO$ порівняно з бар'єром Al — ZnO. Наприклад, для $x = 0,04$ і $x = 0,15$ $\Delta\Phi_g = 0,04$ eВ і $\Delta\Phi_g = 0,28$ eВ відповідно. Збільшення висоти бар'єру призводить до зростання питомого контактного опору [23], що вказує на зменшення концентрації носіїв заряду, якщо припустити, що рухливість електронів залишається постійною. Цей факт викликає труднощі створення хороших омичних контактів на плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$ з більшим вмістом Mn. Опір контакту Au — $Zn_{1-x}Mn_xO$ більший ніж Al — $Zn_{1-x}Mn_xO$ і також зростає зі збільшенням E_g . З метою вивчення впливу стану поверхні на питомий контактний опір було проведено хімічне травлення перед нанесенням металевих контактів. Значення питомих контактних опорів після обробки приведені також у табл. 1.

Табл. 1
Значення величин питомого контактного опору для Al і Au на $Zn_{1-x}Mn_xO$

№ п/н	x , моль %	Метал	E_g , eВ при 300 К	Обробка	Питомий контактний опір ρ_k , Ом · см ²
1	0	Al	3,273	без HCl	$9,8 \cdot 10^{-5}$
2	0	Al	3,273	з HCl	$8,5 \cdot 10^{-5}$
3	4	Al	3,32	без HCl	$7,5 \cdot 10^{-4}$
4	4	Al	3,32	з HCl	$1,5 \cdot 10^{-4}$
5	8	Al	3,38	без HCl	$1,7 \cdot 10^{-3}$
6	8	Al	3,38	з HCl	$2,6 \cdot 10^{-4}$
7	15	Al	3,47	без HCl	$5,2 \cdot 10^{-3}$
8	15	Al	3,47	з HCl	$4,3 \cdot 10^{-4}$
9	0	Au	3,27	без HCl	$4,0 \cdot 10^{-3}$
10	0	Au	3,27	з HCl	$6,2 \cdot 10^{-4}$
11	8	Au	3,38	без HCl	$2,7 \cdot 10^{-2}$
12	8	Au	3,38	з HCl	$3,6 \cdot 10^{-3}$

З порівняння експериментальних результатів, приведених у табл.1 видно, що контактний питомий опір омичних контактів Al на ZnO досить малий і практично однаковий як для щойно вирощених, так і для хімічно оброблених HCl плівок, тобто хімічне травлення

слабо впливає на питомий контактний опір Al — ZnO. На відміну Al — ZnO на протравлених, перед нанесенням Al, плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$ величина питомого контактного опору приблизно на порядок менша ніж для контактів, які створювалися на непротравлених поверхнях $Zn_{1-x}Mn_xO$. Питомий контактний опір контакту Au на щойно вирощених і протравлених у HCl плівках ZnO і $Zn_{1-x}Mn_xO$ значно більший ніж для контактів з Al (див.табл.1), тобто Au не є дуже хорошим омичним контактом для цих матеріалів. Крім цього хімічна обробка поверхні ZnO перед нанесенням Au впливає на опір контакту Au — ZnO на відміну від Al — ZnO. При травленні опір зменшується приблизно на порядок як для контакту Au — ZnO, так і для Au — $Zn_{1-x}Mn_xO$. Така відмітність у величинах контактних опорів викликана такими причинами. Більш активний Al значно сильніше взаємодіє з ZnO і $Zn_{1-x}Mn_xO$ ніж Au, в результаті чого на межі Al — ZnO утворюється сильнолегований збагачений електронами тонкий шар n^+ , що призводить до зменшення контактного опору. Висота бар'єру Шоттки для менш активних металів більша ніж для більш активних [24], що також приводить до збільшення контактного опору у випадку менш активних металів. Крім цього, оскільки Cl в ZnO є донором [25] то при хімічній обробці поверхні плівок, перед нанесенням контактів металу, створюється також тонкий приповерхневий збагачений електронами шар n^+ . І ще один факт, який приводить до зменшення опору контакту при хімічному травленні в HCl може бути те, що на поверхні створюються зв'язки Н-О, за рахунок чого порушується співвідношення вмісту атомів (Mn+Zn):O на хімічно оброблених поверхнях у порівнянні з необробленими. Тобто на поверхні збільшується число атомів кисню, зв'язаних у вигляді (Mn або Zn)(O-H)₂ замість (Mn або Zn)-O. Отже травлення HCl приводить до зростання густини вакансій кисню на поверхні плівки, які діють в ZnO як донори [26].

Для дослідження впливу вакансій кисню на питомий контактний опір $Zn_{0,85}Mn_{0,15}O$ проведена обробка плівок у високочастотній реактивній плазмі потужністю 30 Вт протягом 5 хв в атмосфері кисню. Дії плазми кисню піддавалися як щойно вирощені, так і протравлені плівки. Після чого на плівки наносився Al і проводилося вимірювання питомого контактного опору. Для зразків,

які не були оброблені HCl опір змінився від $4,5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см² до $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·см², а для оброблених HCl опір зріс до $9,1 \cdot 10^{-3}$ Ом·см², що вказує на зменшення густини вакансій кисню при обробці в плазмі кисню.

Висновки

На протравлених у HCl плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($0 \leq x \leq 0,15$), вирощених ВЧ-магнетронним розпиленням були створені омичні контакти Al. Встановлено, що обробка поверхні HCl перед металізацією приводить до зменшення питомого контактного опору порівняно з хімічно необробленими плівками $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x > 0$). Зменшення питомого опору контакту зумовлено утворенням, при травленні HCl, на поверхні високопровідної контактної плівки за рахунок створення більшої густини вакансій кисню і введення в поверхню Cl. Обробка травлених HCl зразків перед нанесенням контакту в плазмі кисню призводить до збільшення питомого контактного опору через насичення поверхні киснем і в результаті зменшення густини вакансій кисню.

Робота виконана при частковій підтримці гранту УНТЦ (проект №3098).

Література

1. Look D., Reynolds D, Sizelove J, Jones R., Litton C., Cantwell G., and Harsh W., Electrical properties of bulk ZnO // Solid State Comm. — 1998. — V. 105. — P.399-401.
2. Gorla C., Liang S., Emanetoglu N, Mayo W., Shen H., Wraback M., and Lu, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (012) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition // J. Appl. Phys. — 1999. — V.85. — P. 2595-2602.
3. Look D., Recent advances in ZnO materials and devices // Mater. Sci. Eng. B, — 2001. — V. 80 — P. 383-387.
4. Bagnall D., Chen Y., Shen M., Zhu Z., Goto T, and Yao T., Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE // J Cryst, Growth, — 1998. — V.184/185, — P.605-609.
5. Look D. C. Renlund G. M. Burgener R. H. and J. R. Sizelove, As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process // Appl. Phys. Lett. — 2004. — V.85 — P. 5269-5271.
6. Zhao J.-L., Li X.-M., Bian J.-M., Yu W.-D. and Zhang C.-Y., Growth of nitrogen-doped p-type ZnO films by spray pyrolysis and their electrical and optical properties // J. Cryst. Growth — 2005. — V. 280 — P. 495-501.
7. Norton D. P., Norton D. P., Heo Y. W., Ivill M. P., Ip K., Pearton S. J., Chisholm M. F. and Steiner T., ZnO: growth, doping & processing // Materials Today.— 2004. — V.7 — P. 34-40.
8. Heo Y. W., Park S. J., Ip K., Pearton S. J., and Norton D. P., Transport properties of phosphorus-doped ZnO thin films// Appl. Phys. Lett. —2003. —V.3. — P.1128-1130.
9. Pearton S. J., Norton D. P., Ip K., Heo Y. W. and Steiner T., Recent progress in processing and properties of ZnO // Progress in Materials Science — 2005. — V.50— P.293-340.
10. Kim S.-H. , Kim H.-K. , Seong T.-Y., Effect of hydrogen peroxide treatment on the characteristics of Pt Schottky contact on n-type ZnO// Appl. Phys. Lett. — 2005. —V.86. — P.112101–112103.
11. Polyakov A. Y. , Smirnov N. B. , Kozhukhova E. A. , and Vdovin V. I. , . Ip K. , Heo Y. W. , D. P. Norton, and S. J. Pearton, Electrical characteristics of Au and Ag Schottky contacts on n-ZnO// Appl. Phys. Lett. —2003. —V.83. —P.1575–1577.
12. Wenckstern H. , Kaidashev E. M. , Lorenz M. , Hochmuth H. , Biehne G. , Lenzner J. , Gottschalch V. , Pickenhain R. , and Grundmann M., Lateral homogeneity of Schottky contacts on n-type ZnO// Appl. Phys. Lett. — 2004. — V.84. — P.79–81.
13. Coppa B. J. and Davis R. F. , Nemanich , Gold Schottky contacts on oxygen plasma-treated, n-type ZnO(0001)// Appl. Phys. Lett. —2003. —V.82. — P.400–402.
14. Coppa B. J., Fulton C. C., Kiesel S. M., Davis R. F. , Pandarinath C., Burnette J. E., Nemanich R. J. and Smith D. J. Structural, microstructural, and electrical properties of gold films and Schottky contacts on remote plasma-cleaned, n-type ZnO{0001} surfaces // J. Appl. Phys. — 2005. — V.97 — P. 103517-103530.
15. Kim S.-H., Kim H.-K., Seong T.-Y., Electrical characteristics of Pt Schottky contacts on sulfide-treated n-type ZnO // Appl. Phys. Lett. — 2005. — V. 86 — P. 30.
16. Grossner U., Gabrielsen S., Burseth T. M., Grillenberger J., Kuznetsov A. Yu., and Svensson B.G., Palladium Schottky barrier contacts to hydrothermally grown n-ZnO and shallow electron states // Appl. Phys. Lett. — 2004. — № 20 — P. 2259-2261.
17. Petrie W. T. and Vohs J. M., Interaction of platinum films with the (000) and (0001) surfaces of ZnO // J. Chem. Phys. — 1994. — V. 101 — P. 8098-8107.
18. Liang S., Sheng H., Liu Y., Huo Z., Lu Y. and Shen H., ZnO Schottky ultraviolet photodetectors // J. Cryst. Growth — 2001. — V. 225. — P. 110-113.
19. Ohashi N., Tanaka J., Ohgaki T., Haneda H., Ozawa M., Tsurumi T., Isothermal capacitance transient spectroscopy for deep levels in Co- and Mn-doped

- ZnO single crystals // *J. of Materials Research* — 2002. — V. 17 — P.1529-1535.
20. Neville R. C. and Mead C. A., Surface Barriers on Zinc Oxide // *J. Appl. Phys* —1970. — V.41. — P. 3795-3800.
21. Fukumura T., Jin Zhengwu, Ohtomo A., Koinuma H., and Kawasaki M., An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO // *Appl. Phys. Lett.* — 1999. — V.75.— P.3366-3368.
22. Фаренбрух А., Бьюб Р., Солнечные элементы: Теория и эксперимент / Перев. под. ред. М.М. Колтуна. Москва, Энергоатомиздат.1987.
23. Murphy T.E., Blaszcak J.O., Moazzami K., Bowen W.E., and Phillips J.D., Properties of electrical contacts on bulk and epitaxial n-type ZnO // *J. Elektron. Mater.* — 2005. — V.34 — P. 389-394.
24. Sheng H., Saraf G., Emanetoglu N.W., Hill D.H., and Lu Y., Al ohmic contacts to HCl-treated $Mg_xZn_{1-x}O$ // *J. Elektron. Mater.* — 2005. — V.34 — P.754-757.
25. Hahn B., Heindel G., Pschorr — Skhoberer E., and Gebhardt W., MOCVD layer growth of ZnO using DMZn and tertiary butanol // *Semicond, Sci. Technol.* — 1998. — V.13. — P. 788-791.
26. Mahan C.D., Intrinsic defects in ZnO varistors // *J. Appl. Phys.* — 1983. — V.54,. — P. 3825-3832.