

p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的制备与电学特性

董国波¹, 张 铭², 李杨超², 王 玫¹, 李英姿¹, 李朝荣¹, 黄安平¹, 严 辉²

(1. 北京航空航天大学 物理科学与核能工程学院, 北京 100191;

2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 利用射频磁控溅射制备 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si 异质结。XRD 结果表明所制备的纯相 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜具有(012)取向生长特点, 正的霍尔系数确定薄膜的 p 型特性; 电流—电压特性测试结果显示 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si 异质结具有明显的整流特性, 结的开启电压约为 1.0 V, 在-5.0~5.0 V 的电压范围内正向电压与反向方向电压比约为 8.2。基于 p-n⁺单边突变结理论, 对 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si 异质结的电流曲线进行模拟, 模拟结果表明界面状态和串联电阻是影响结整流特性性质的重要因素。

关键词: CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜; 整流特性; 串联电阻; 合成; 电学特征

中图分类号: TN304

文献标志码: A

Synthesis and electrical properties of p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n junction

DONG Guo-bo¹, ZHANG Ming², LI Yang-chao², WANG Mei¹,
LI Ying-zi¹, LI Chao-rong¹, HUANG An-ping¹, YAN Hui²

(1. School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n heterogenous junction was synthesized by the radio-frequency magnetron sputtering. The XRD results show that the p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ thin film tends to be oriented on the (012) plane, the positive Hall coefficient confirms p-type nature of the film. The current—voltage characteristic test results show that p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si heterogenous junction is of obvious rectifying, the ratio of forward current to the reverse current is about 8.2 within the applied voltage range of -5.0 – 5.0 V and the turn-on voltage is about 1.0 V. The p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n heterogenous junction can be fitted by the theory of p-n⁺ one-sided step junction, the simulated results indicate that the effects of the interface state and series resistance are important factors for the rectifying property of the junction.

Key words: CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ thin film; rectifying characteristic; series resistance; synthesis; electrical properties

透明导电氧化物(Transparent conducting oxide, TCO)薄膜是一种在可见光区域同时具有良好透光性和导电性的薄膜材料, 已广泛应用于太阳能电池、发光二极管、平面显示器以及现代巡航导弹的窗口等光电器件领域^[1]。p 型铜铁矿薄膜的出现, 突破了长期以来 p 型 TCO 薄膜难以逾越的科学界限, 为制备透明

p-n 结和透明场效应晶体管奠定了坚实的基础, 使得 TCO 的应用功能从透明导电电极进一步扩展到透明电子器件^[2]。作为较早被报道的 p 型铜铁矿薄膜, CuCrO₂ 的结构和性能得到了比较广泛的研究, 除 p 型透明导电性外^[3-4], 还具有高温热电特性^[5]、反铁磁性^[6]、臭氧气敏特性^[7]和稀磁半导体特性^[8]等, 已逐渐

发展成为一种多功能半导体材料。p-n 结是集成电路中最基本的结构单元之一, 其研究是半导体应用迈向器件化不可或缺的一步。现阶段, p 型 CuCrO₂ 基 p-n 结的研究主要集中在与 n 型透明导电氧化物构成异质结, 如 TONOOKA 和 KIKUCHI^[9]使用脉冲激光沉积技术在玻璃衬底上制备了 n⁺-ZnO/n-ZnO/p-CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O₂/ITO 结构的透明 p-n 结, 该结显示了较好的整流特性。RASTOGI 等^[10]制备的 p-CuCr_{0.93}Mg_{0.07}O₂/n-ZnO p-n 结的开启电压低于 1.4 V。对于器件的应用, 研究薄膜与电子工业广泛应用的 Si 材料的集成符合当今电子行业发展的趋势, 然而, 目前有关将 CuCrO₂ 薄膜与 Si 结合构成 p-n 结的报道很少。

在本文作者的前期工作中, 主要致力于提高 p 型铜铁矿结构的光电性能^[11-14], 实现了 Mg²⁺离子替代 CuCrO₂ 中 Cr³⁺位的受主掺杂, 发现 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜的电导率在 Mg 掺杂系列样品中最高^[12]。在此基础上进一步研究 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜所构成的 p-n 结的特性, 这将是 CuCrO₂ 薄膜今后应用于电子器件领域的重要内容。因此, 本文作者选择 n-Si 作为 n 型半导体层, 再在 n 型 Si 衬底上沉积 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜, 制备 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结, 对结的电流-电压特性进行深入研究。

1 实验

使用 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 陶瓷靶材, 利用磁控溅射技术制备 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜^[12], 衬底使用 n 型 Si, 在放入沉积腔前, Si 衬底先用稀释的氢氟酸(*V*(HF):*V*(H₂O)=1:4)腐蚀 1 h, 除去表面的氧化层并放入沉积腔中, 再预溅射 30 min。由于溅射过程中没有引入 O₂ 参与反应, 所以避免了 Si 表面被氧化。溅射参数见表 1。为使薄膜结晶, 将 500 °C 下沉积的薄膜在高纯 N₂

表1 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂薄膜溅射沉积参数

Table 1 Sputtering Deposition parameters of CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ thin film

Parameter	Value
Back vacuum/Pa	4×10^{-3}
Sputtering power/W	100
Work pressure/Pa	1.0
Substrate temperature/°C	500
Deposition time/h	2
Electrode distance/mm	40
Ar flow/(mL·min ⁻¹)	20

气氛保护下, 经 900 °C 异位退火 5 h。薄膜制备完成后, 制作 Ni 电极, 使用圆型电极模版溅射金属 Ni 电极, 在 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜与 n-Si 衬底上各有两个电极, 溅射过程中背底真空度为 7×10^{-3} Pa, 溅射功率为 100 W, 高纯 Ar 作为溅射气体, 压强为 5 Pa, 衬底温度为 200 °C, 溅射 15 min, 然后于 400 °C 真空退火 30 min 进行合金化处理。

采用 BRUKER-AXS D8 ADVANCE X 射线衍射仪(Cu K_α, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, 40 kV, 40 mA)分析 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的结构。CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜厚度使用表面粗糙度分析仪 Surfcom 480A 测量。电学测量在由 Agilent E5273 Lakeshore340 组装的电脑自动控制变温电压电流测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜的结构和性质

图 1 所示为在 n-Si 衬底上制备的 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 原位 500 °C 沉积的薄膜为非晶状态, 该薄膜在 N₂ 保护下经 900 °C 退火后出现(012)衍射峰, 说明该条件下薄膜已经结晶, 且具有较优的(012)取向生长特征。CuCrO₂ 为铜铁矿结构, 具有六角层状结构特征, 属于 $R\bar{3}m$ 空间群, 其结构为哑铃 O—Cu—O 层和包含一个三价阳离子的共棱氧八面体层(CrO₂)交替地、沿 *c* 轴堆垛排列而成。所制备 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜的厚度约为 400 nm, 其室温霍尔效应测试表明, 载流子浓度约为 $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$, 霍尔系数为 $1.80\ \text{cm}^3/\text{C}$, 霍尔系数为正, 证明 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜具有 p 型导电特性。

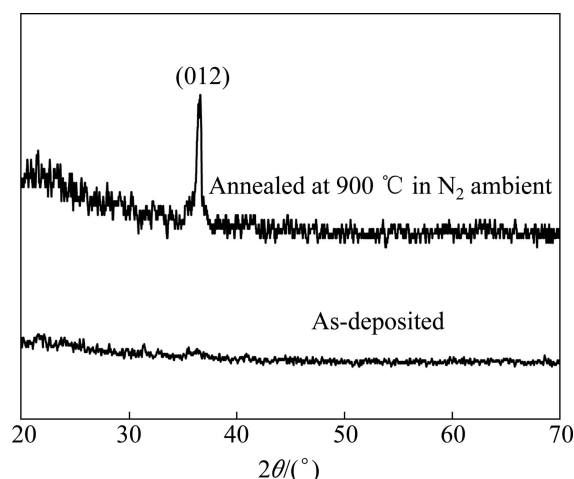


图1 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ thin film

2.2 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的电流—电压特性

为了测试 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的电学特性, 必须保证 Ni 电极与 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 和 n-Si 之间形成欧姆接触, 消除其间可能形成的肖特基势垒所引起的整流假象。由图 2 的电流—电压特性曲线可以看出, Ni 电极与 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜之间基本形成欧姆接触, 而且 Ni 电极与 Si 衬底之间也形成了非常好的欧姆接触, 此结果说明肖特基势垒对后面得到的 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结整流特性的影响很小。

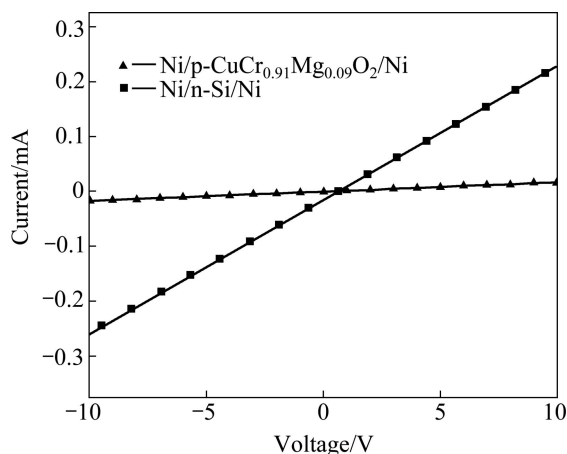


图 2 Ni/p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/Ni 和 Ni/n-Si/Ni 的电流—电压特性曲线

Fig. 2 Current—voltage characteristic curves of Ni/p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/Ni and Ni/n-Si/Ni

在保证欧姆接触的基础上, 图 3 所示为室温下测得的 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的电流—电压特性曲线。从图 3 可清晰地看到, 该电流—电压特性曲线在正向电压和反向电压下是不对称的, p-n 结呈现出

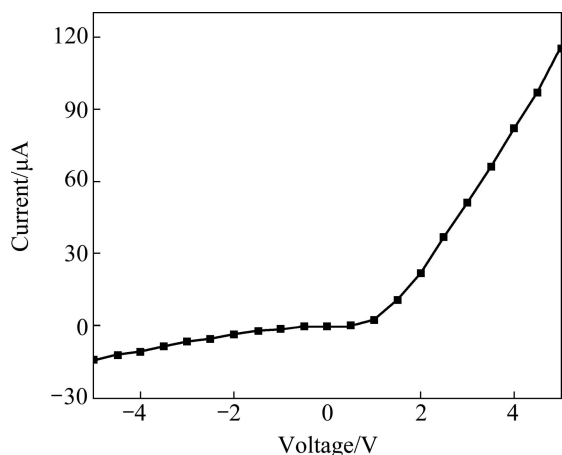


图 3 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的电流—电压特性曲线

Fig. 3 Current—voltage characteristic curves of p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si junction

明显的整流特性。在开启电压前, 电流随电压的增加缓慢增加, 当到达开启电压 1.0 V 左右时, 电流急剧增加; 当反向电压低于 -1.0 V 时, 漏电流的增加开始逐渐加快; 当电压为 5.0 V 时, 正向与反向电流之比约为 8.2。

2.3 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的整流特性

上述结果表明, p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结具有明显的整流特性, 已知 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜的载流子浓度为 10^{18} cm^{-3} 数量级, 所用低阻 n-Si 衬底载流子浓度高于 10^{19} cm^{-3} , 所以, 由 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 和 n-Si 形成了 p-n⁺ 单边突变结。根据传统半导体理论, 电流密度—电压关系满足如下公式:

$$J_F \approx \frac{q(2D_n)n_i}{L_n} \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) \quad (1)$$

式中: L_n 和 D_n 分别是 n 型半导体材料中空穴的扩散长度和扩散系数; J_F 为电流密度; n_i 为载流子浓度; q 为电荷电量; k 为波尔兹曼常数; T 为温度。如果考虑界面效应、表面效应以及载流子在势垒区中产生和复合等因素的影响, 正向电流密度—电压关系应该修正为

$$\begin{cases} J_F = J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \\ J_s = \frac{q(2D_n)n_i}{L_n} = \frac{q(2\mu_n)n_i}{kTL_n} \end{cases} \quad (2)$$

式中: J_s 为饱和电流密度, 与样品的制备条件有关; μ_n 为载流子迁移率。

随着电压的增大, 由于引线电阻及 p 区和 n 区体电阻的存在分担了部分电压, 当此电压不可忽略时, 体电阻将与 p-n⁺ 结组成串联结构, 并且随着电压的增加, 正向电流增大, 串联电阻上的分压也同时增大。此时, 式(2)可以进一步修正^[15-17]为

$$J_F = J_s \exp\left(\frac{qV - qRJ_F S}{nkT}\right) \quad (3)$$

式中: n 是理想因子; R 为串联电阻。需要强调的是, n 的理想值为 1, 但实际情况经常偏离 1, 这主要是因为界面态的存在。p-n 结界面出现界面态, 电子空穴可以通过此界面态进行复合, 在空间电荷区内此界面态密度的增加, 导致以此为中心的电子空穴复合增大, 从而使理想因子 n 偏离理想值 1。

根据上述 p-n 结的理论分析, 所制备的 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结必须考虑界面效应, 因为 CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 与 Si 之间具有一定的晶格失配, 同时制

备过程会引入其他缺陷,这些缺陷将影响 p-n 结的整流特性。在此基础上,再考虑引入串联电阻效应。使用式(2)和(3)分别对图 3 中 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结电流—电压特性的正向电流曲线进行拟合,得到电流密度—电压(J_F — V)曲线,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在仅考虑界面效应而不考虑串联电阻效应的情况下,拟合曲线与实际测量曲线有较大差别,说明仅仅考虑界面效应不能全面、真实地反映实际制备的 p-n 结的电学特性。用式(3)拟合的结果与实验曲线吻合较好,说明考虑串联电阻影响的结果比较接近 p-n 结的实际情况,且该 p-n 结中串联电阻的影响是不可忽略的。根据公式拟合得到的理想因子 n 、串联电阻 R 和饱和电流密度 J_s 分别为 7.6、56 Ω 和 0.31 mA/cm²。可以看出,理想因子相对较大,因此,对于如何改进工艺以减小界面效应和串联电阻对 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的影响,还需进行进一步研究。

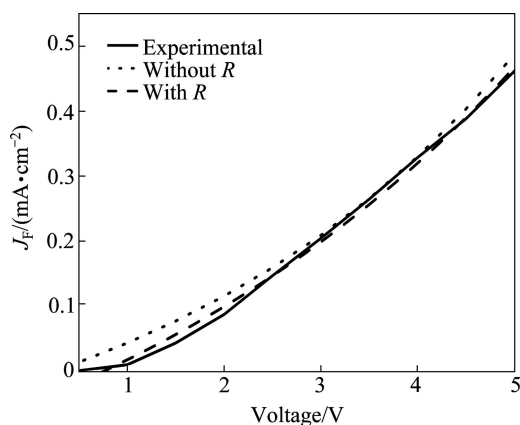


图4 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n结的整流特性

Fig. 4 Simulated rectifying curves of p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n junction

3 结论

1) 采用射频磁控溅射法在 n-Si 衬底上制备 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜,得到 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结;采用两探针法测试了 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结的电流—电压特性。

2) 制备的 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂ 薄膜为纯相铜铁矿结构,室温下测得 p-n 结的电流—电压特性,开启电压为 1.0 V、电压为 5.0 V 的正向电流与反向电流的比值约为 8.2,呈现出明显的整流特性。

3) 对 p-CuCr_{0.91}Mg_{0.09}O₂/n-Si p-n 结进行拟合,发现同时考虑界面效应和串联电阻效应的拟合曲线与实验曲线比较接近。

REFERENCES

- [1] KAWAZOE H, YASUKAWA M, HYODO H, HOSONO H. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂[J]. Nature, 1997, 389: 939–942.
- [2] LING B, ZHAO J L, SUN X W, TAN S T, KYAWAK K, DIVAYANA Y, DONG Z L. Color tunable light-emitting diodes based on p⁺-Si/p-CuAlO₂/n-ZnO nanorod array heterojunctions [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(1): 013101-1–013101-3.
- [3] 邓赞红, 李 达, 朱雪斌, 陶汝华, 董伟伟, 方晓东. 铜铁矿基 p-TCO 材料的制备与物性研究[J]. 发光学报, 2007, 28(2): 273–276.
- [4] DENG Zan-hong, LI Da, ZHU Xue-bin, TAO Ru-hua, DONG Wei-wei, FANG Xiao-dong. Synthesis and properties of delafossite structured p-type transparent conductive oxides[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2007, 28(2): 273–276.
- [4] 吴历斌, 江 莞, 黄富强. p 型含铜透明导电材料的新进展[J]. 无机材料学报. 2007, 22(1): 7–14.
- [5] WU Li-bin, JIANG Wan, HUANG Fu-qiang. Recent research of Cu-based transparent conducting materials with p-type[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(1): 7–14.
- [5] HAYASHI K, SATO K, NOZAKI T, KAJITANI T. Effect of doping on thermoelectric properties of delafossite type oxide CuCrO₂[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(1): 59–63.
- [6] OKUDA T, JUFUKU N, HIDAKA S, TERADA N. Magnetic, transport, and thermoelectric properties of the delafossite oxides CuCr_{1-x}Mg_xO₂ (0≤x≤0.04)[J]. Physical Review B, 2005, 72(14): 144403-1–144403-6.
- [7] DENG Z, FANG X, LI D, ZHOU S, TAO R, DONG W, WANG T, MENG G, ZHU X. Room temperature ozone sensing properties of p-type transparent oxide CuCrO₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484(1/2): 619–621.
- [8] LI D, FANG X, DONG W, DENG Z, TAO R, ZHOU S, WANG J, WANG T, ZHAO Y, ZHU X. Magnetic and electrical properties of p-type Mn-doped CuCrO₂ semiconductors [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(5): 055009-1–055009-6.
- [9] TONOOKA K, KIKUCHI N. Preparation of transparent CuCrO₂:Mg/ZnO p-n junctions by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2415–2418.
- [10] RASTOGI A C, LIM S H, DESU S B. Structure and optoelectronic properties of spray deposited Mg doped p-CuCrO₂ semiconductor oxide thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104: 023712-1–023712-11.
- [11] DONG G B, ZHANG M, ZHAO X P, YAN H, TIAN C Y, REN Y G. Improving the electrical conductivity of CuCrO₂ thin film by N doping[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 4121–4124.

- [12] 李杨超, 张 铭, 董国波, 赵学平, 严 辉. $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.09$) 薄膜的光电性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 898–902.
- LI Yang-chao, ZHANG Ming, DONG Guo-bo, ZHAO Xue-ping, YAN Hui. Optical and electrical properties of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.09$) thin films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 898–902.
- [13] DONG G B, ZHANG M, Li T X, YAN H. Co-doping effect of Ca and N on the structure and properties of CuAlO_2 thin film[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157: H127–H131.
- [14] 董国波, 张 铭, 兰 伟, 朱满康, 严 辉. Cu_xAlO_2 ($0.92 \leq x \leq 1.0$) 陶瓷电输运性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1470–1474.
- DONG Guo-bo, ZHANG Ming, LAN Wei, ZHU Man-kang, YAN Hui. Electrical transport properties of Cu_xAlO_2 ($0.92 \leq x \leq 1.0$) ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(9): 1470–1474.
- [15] NORDE H. A modified forward I – V plot for Schottky diodes with high series resistance[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50: 5052–5053.
- [16] AUBRY V, MEYER F. Schottky diodes with high series resistance: Limitations of forward I – V methods[J]. Journal of Applied Physics, 1994, 76: 7973–7984.
- [17] CHEUNG S K, CHEUNG N W. Extraction of Schottky diode parameters from forward current–voltage characteristics[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 49: 85–87.

(编辑 陈卫萍)