

MZOS 结构的电学性质及退火效应

亢效虎

何山虎 桑保生

(兰州医学院物理教研室 兰州 730000)

(兰州大学物理系 兰州 730000)

摘要 本文研究了 MZOS 结构的电学性质及热处理效应,并进行了 X 线衍射分析和电子能谱分析,发现适当温度下的氧退火处理对改善 ZnO 膜的 C 轴对称性、降低 Si 表面有效电荷密度有显著效果.

EEACC: 2530F, 2530, 7320C, 0950, 2550E

1 引言

ZnO 薄膜是一种具有高的机电耦合系数、低介电常数的压电薄膜.因其能淀积在各种单晶或非压电性基片(如玻璃、兰宝石等)上构成多种用途的单片器件;有较高的声电转换效率;适用频带宽;制备简单,便于大规模生产,因而得到了迅速发展.在各种声体波、表面波器件、声光器件及微压力传感器等领域显示出优越的性能.制造这些器件的基片,选用硅单晶片较为普遍,用 MZOS(金属-ZnO 膜-SiO₂-Si)结构已制成了多种器件.近年来,人们把 ZnO 膜与半导体器件或集成电路相结合,研制出更高灵敏度的功能块,展示出广阔的发展前景和应用价值.因此,深入地研究 MZOS 结构的电学性质及热处理效应,对促进以 ZnO 薄膜为功能材料的传感器集成化和提高声表面波等器件的性能是很必要的.

2 实验

2.1 样品制备

(1)硅基片:n 型(100)单晶抛光片,电阻率 $6\sim 8\Omega\cdot\text{cm}$,厚度 $380\mu\text{m}$.

(2)硅片氧化:在 1150°C 干氧加三氯乙烯氧化,氧化层厚 200nm 左右.将硅片正面氧化层仔细保护好,去除背面的氧化层.经严格化学清洗、干燥后再淀积 ZnO 膜.

(3)ZnO 薄膜的淀积:以高纯(99.99%)锌圆板为阴极靶,以铝合金、可加热基座为阳极,采用直流二极反应溅射法制备 ZnO 膜.典型的工艺条件为:靶距 5cm ;溅射电压

亢效虎 男,1945 年生,副教授,从事物理学教学和半导体功能材料,敏感与传感器件及其医学应用的研究工作

何山虎 男,1945 年生,副教授,从事微电子学和半导体功能材料、敏感与传感器件及 SIT 器件方面的教学与研究工
作

桑保生 男,1966 年生,讲师,理学博士生,从事微电子学和半导体功能薄膜,非晶半导体材料与器件及 SIT 器件方
面的教学与研究工
作

1996 年 10 月 24 日收到初稿,1997 年 2 月 28 日收到修改稿

1. 32kV;衬底温度 180℃;反应气体 O₂、Ar₂ 的流量比为 1:1,真空度 0.1333kPa. 成膜速率约 0.1μm/h.

2.2 退火处理和测试

为减小样品间参数的分散性,将同一硅圆片的相邻样片配对. 溅射后一片做退火处理,另一片不退火作对照片,然后在相同条件下进行实验测试,由结果进行分析比较. 膜厚的测量用干涉显微镜和激光偏偏仪;硅表面有效电荷密度的测试用高频 C-V 测试法;X 射线衍射分析用 RIGAKN DLMAX RB X 射线衍射仪;能谱分析用 PHI550 型多功能电子能谱仪. 文中 Q_s 由 C-V 曲线测算,δ、m 由 X 衍射回摆线测算, D 由 X 衍射线形的真实宽化度测算.

3 结果和讨论

3.1 ZnO 膜的 X 射线衍射分析

图 1 给出 ZOS 结构样品(SiO₂ 厚 240nm,ZnO 厚 400nm)未退火与经不同温度下退火处理后 X 射线衍射峰的变化. 表 1 是 ZnO 膜 C 轴对称性的分散度 δ, 偏离度 m 及平均粒度 D 的测试值. 可以看出,经氧气氛中退火处理后,(002)面的衍射强度明显增大了,且退火温度越高,增加的幅度越大. 由表 1 还可以看出,高温氧退火使分散度、偏离度显著减小,但结晶粒度却增大了. 这是由于热处理提供的能量使 ZnO 膜中的晶粒互相合并,且合并后晶体的(002)面更趋向平行排列于衬底表面.

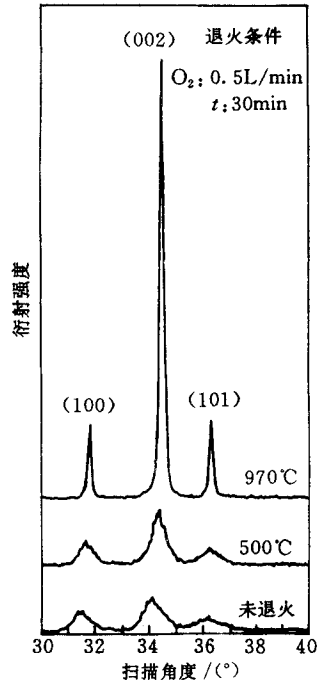


图 1 ZOS 结构的 X 射线衍射图最高峰 100%

表 1 ZnO 膜的 δ、m 和 D 测试值/(°)

样品	δ _x	δ _y	m _x	m _y	D/nm
2-1#	4.45	3.95	0.60	0.40	8.8
2-3#	4.00	3.55	0.40	0.35	19.3
2-4#	2.00	2.10	0.10	0.30	50.2

退火条件: 2-1# 未退火;2-3# 735℃, O₂ 气氛, 30 分钟;2-4# 970℃, O₂ 气氛, 30 分钟.

3.2 能谱分析

(1)ZnO 膜的表面 XPS 全谱. 如图 2,该样品 ZnO 膜厚 400nm,未退火处理. 可以看出,膜的主要组分是锌和氧,其原子的含量不是严格的 1:1,而是 Zn 原子过剩. 还有很少量的碳,该碳成分来自污染.

(2)ZOS 结构组分的 AES 剖面分析. 图 3 为经 540℃氧气氛 30 分钟退火样品的各组分剖面分布图. 在 SiO₂ 层和 SiO₂/Si 界面区域有一定量的 Zn,而在未退火样品及经 930℃氧气氛 30 分钟退火样品的 AES 谱图中并未发现. 显然,在较低退火温度下,过剩的 Zn 的扩散是

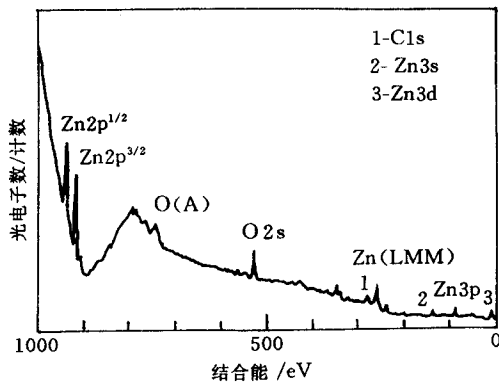


图 2 未退火 ZnO 膜的表面 XPS 全谱

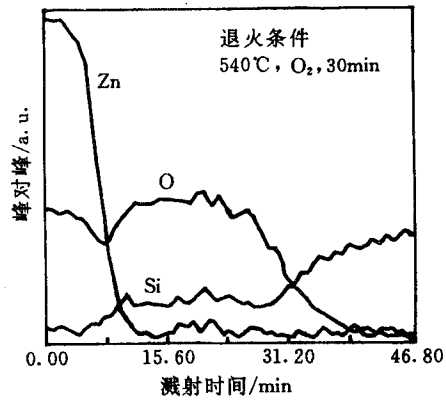


图 3 ZOS 结构样品各组
剖面分布的 AES 谱

主要的,而在较高退火温度下,过剩的 Zn 与 O₂ 的反应则是主要的,两种机制对应于不同的激活能.

3.3 MZOS 结构的电学性质

(1)Si 表面有效电荷密度 Q_s. MZOS 样品的金属电极为 Hg 极(水银探针);ZnO 膜厚度 100nm;SiO₂ 厚度 200nm.

对实验测得的 MZOS 和 MOS 结构的高频 C-V 曲线进行比较,看到 MZOS 结构的 C-V 曲线发生了畸变,负偏压段尾部上翘,最大耗尽时的最小电容增大了.这表明淀积 ZnO 膜时在 SiO₂/Si 界面处感生了一些快界面态(其密度 > 5 × 10¹⁰/cm²)^[1],导致高频 C-V 曲线的畸变,这与 MNS(金属-Si₃N₄-Si)及 MNOS 结构中的情形非常相似^[2].

为简便地研究这样一个多层膜中的电荷对硅表面电学性质的影响,我们用“硅表面有效电荷”来等价系统内所有电荷的作用.这不可避免地会带来一些误差,但不影响我们所要得出的 Q_s 随退火处理条件的变化规律.表 2 给出了一组 MZOS 和 MOS 结构未退火样品的 Q_s 的典型值.可以看出,MZOS 结构的 Q_s 要比 MOS 结构的低.尽管在溅射过程中,由于辉光放电在 SiO₂ 层中产生电离陷阱、激活了沾污的 Na⁺ 离子有使 Si 表面正电荷密度增加的趋势;然而基片所处辉光区有大量低能慢电子,当它们与 O₂ 碰撞时形成 O⁻ 离子^[3],通过辉光区而被衬底吸收,形成 ZnO 膜中的负离子.据报道^[4],在反应溅射所形成的 SiO₂、Al₂O₃ 膜中也存在这种氧负离子.这些氧负离子提供的负电荷抵消了 MZOS 结构中 Si 表面的部分正电荷,致使 MZOS 结构比 MOS 结构有较低的 Q_s.另外,表 2 中数据的分散性反映出 MZOS 结构的 Q_s 与 ZnO 膜制备条件有很强的依赖关系.

表 2 MZOS 和 MOS 结构硅表面有效电荷密度 Q_s 的典型值

样品编号	O*	5-1 [#]	5-2 ³	5-3 [#]	5-4 [#]	5-5 [#]	5-6 [#]	5-7 [#]
Q _s /(×10 ¹⁰ e·cm ⁻²)	6.06	2.73	4.42	4.64	3.56	4.22	2.86	2.85

注:O* 号为 MOS 结构样品编号.5-1[#]~5-7[#] 为 MZOS 结构样片,均未退火处理.

(2)氧退火处理对 Q_s 的影响.退火后相对于退火前 MZOS 结构 Q_s 的变化 ΔQ_s 与氧退火温度 T 的关系如图 4 所示.可以看出,退火后 Q_s 都有不同程度的增加.从 500°C 至 620°C 左右,ΔQ_s 都有较大数值,然后 ΔQ_s 随温度的进一步升高而下降.

在氧气氛中进行退火处理时,氧化锌膜中的氧负离子与过剩锌原子结合,使膜中负电荷减少;同时,退火的结果也使溅射过程中产生的缺陷趋于消失;而使 ΔQ_s 随退火温度发生变化的主要原因是氧在 SiO_2/Si 界面区域的作用. 在低温时扩散到达 SiO_2/Si 界面的氧没有足够的能量与 Si 反应形成 O-Si 键,而发生聚集,以 O_2^- 形式与界面结构缺陷(如悬挂键)形成络合体. 在较高温度下,这种络合体发生解离,致使界面态密度和固定氧化物电荷增多,从而出现了图 4 中曲线的 Q_s 高数值阶段. 当温度进一步升高时,由 O^- 转化成的 O^{2-} 离子与各种 Si 中心($\text{Si}^i, i=1,2,3$)反应形成稳定的 O-Si 键,使 Si 表面有效电荷密度减小. 这两种相反的作用在 620°C 左右达到平衡. 此后,随着温度的升高氧在 SiO_2/Si 界面区域的反应加强,界面缺陷减少,从而 Q_s 随之降低.

从能谱分析中得知,低温退火后 Zn 扩入到 SiO_2 层以至 SiO_2/Si 界面处. 由于 Zn 在 Si 中的扩散系数非常小^[5],也在界面处发生锌的富集,加之 Zn 在 Si 中起深能级受主作用,也必然会影响界面结构和 Q_s 的大小. 关于 Zn 在 SiO_2/Si 界面的性质还有待进一步的研究.

图 5 给出了两种不同温度下 ΔQ_s 与氧退火时间的关系. 两者相比较,曲线达到平缓段高温退火比低温退火需要较长的时间;且高温退火时,约在 12 分钟内, Q_s 比起退火前要低. 无论是高温还是低温退火,曲线都为“铃形”,表明氧与界面缺陷的相互作用是一个反应限制过程. 但是,氧只有通过 ZnO- SiO_2 层到达 SiO_2/Si 界面才能参与反应,不同时间的退火处理,到达界面处的氧浓度就不同. 在高温下,有足够的能量使氧与 ZnO 膜中的过剩 Zn 原子反应,薄膜结构变得致密,使达到 SiO_2/Si 界面处的氧浓度减少,只有经过较长时间才能给界面提供足量的氧,这就造成曲线峰值的滞后.

(3)MZOS 结构的 J - V 特性. 图 6 给出不同温度氧退火后 MZOS 样品的电流密度-电压特性. 这实际上测到的是 MZOS 结构的漏电流. 对未退火样品,正、反向电流的产生都需要一个阈值电场. 说明溅射过程在 SiO_2 层和 SiO_2/Si 界面感生了大量的陷阱态,降低了电子的有效势垒高度,产生了隧道电流. 经 500°C 30 分钟退火后,阈值电场几乎

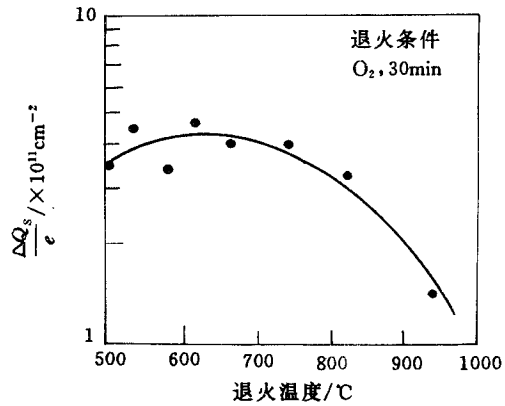


图 4 ΔQ_s 与退火温度的关系

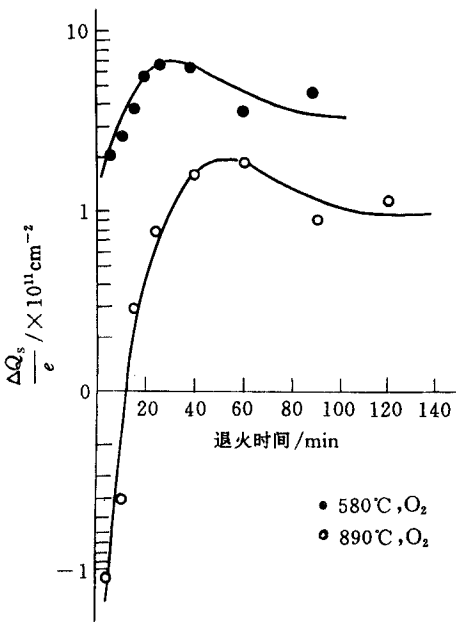


图 5 ΔQ_s 与退火时间、温度的关系

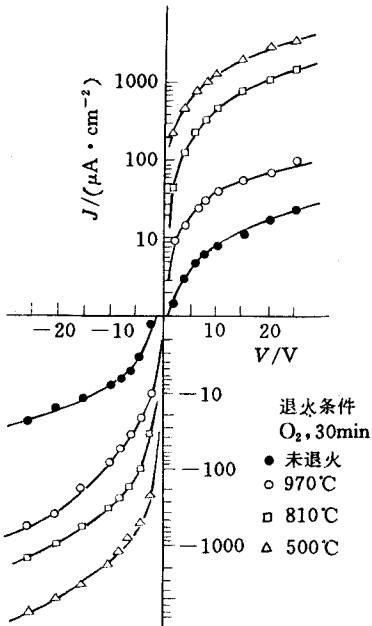


图6 MZOS结构的 J - V 特性

消失,正、反向电流相对于退火前都有所增大, J - V 特性接近电阻特性,这正是前面提到的 Zn 扩入 SiO_2 层及 SiO_2/Si 界面产生的结果. 高温(970°C)退火后曲线的形状与未退火时相似,显示出氧与锌的反应是主要的.

4 结论

综上所述,可以得出如下结论:

(1)经氧气氛中退火处理后,ZnO 膜(002)面的择优取向排列加强了,且退火温度越高,择优取向越好. 与此同时,晶粒度也相应地增大了.

(2)对 ZOS 结构,低温氧退火时 Zn 的扩散过程是主要的,而高温氧退火时则主要是氧与锌的反应过程.

(3)氧气氛退火对 ZOS 结构中 Si 表面有效电荷密度的影响主要来源于氧在 SiO_2/Si 界面处的作用.

参 考 文 献

- [1] A. S. Grove *et al.*, *Solid State Electronics*, 1965, **8**:145.
- [2] B. E. Deal *et al.*, *J. Electrochem. Sci. Solid State Science*, 1968, **115**: 300.
- [3] L. M. Chanin *et al.*, *Phys. Rev.*, 1962, **128**:219.
- [4] S. Y. Wu and N. P. Formi-Goni, *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**: 5613.
- [5] H. Wolf, *Semiconductors.*, 1971, **155**: 155.

Electrical Properties and Annealing Effects of MZOS Structure

Kang Xiaohu

(Physics Division, Lanzhou Medical Academy, Lanzhou 730000)

He Shanhu and Sang Baosheng

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Received 24 October 1996, revised manuscript received 28 February 1997

Abstract The electrical properties and annealing effects of MZOS structure are experimentally studied, and the X-ray diffraction diagram and the electron spectrum are presented. It is found that the annealing treatment at appropriate temperature results in good effects in improving the c-axis symmetry of ZnO, as well as in decreasing the surface charge density.

EEACC: 2530F, 2530, 7320C, 0950, 2550E