文章编号: 1674-8085 (2021) 04-0076-05

氟掺杂氧化锡薄膜电活性缺陷密度的太赫兹谱探测

郭利桃¹,喻小香²,李真瑞³,*刘宇安¹

(1.井冈山大学电子与信息工程学院,江西,吉安 343009; 2. 江西冶金职业技术学院,江西,新余 338000;3. 江西鑫力华数码科技有限公司,江西,吉安 343401)

摘 要:从理论上分析了电场应力前后氟掺杂氧化锡(FTO)薄膜的能带结构和传导机理,提取了应力前后 FTO 薄膜 的太赫兹电导率。采用 Drude 模型对应力前的 FTO 薄膜太赫兹(THz)电导进行了仿真;采用了 Hopping 模型对应力后的 THz 电导进行了仿真,实验与仿真结果一致。结果表明,应力后 FTO 的电导率提高了 3 个数量级,源于电场作用下的粒子内作用 电导和粒子间作用(陷阱辅助隧穿)电导。通过适合的电导仿真模型,可以清楚地区分出陷阱辅助隧穿电导,从而提取 FTO 薄膜的陷阱密度。研究结果为利用太赫兹光谱提取半导体薄膜缺陷密度提供了一种便捷的新方法。

关键词: FTO; 陷阱密度; THz 电导谱

中图分类号: O472.4 文献识别码: A DOI: 10.3669/j.issn.1674-8085.2021.04.015

DETECTION ON ELECTROACTIVE TRAP DENSITY OF FTO FILM BY THz CONDUCTIVITY SPECTRUM

GUO Li-tao¹, YU Xiao-xiang², LI Zhen-rui³,^{*}LIU Yu-an¹.

(1.School of Electronic and Information Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China;
2. Jiangxi College of Metallurgy, Xinyu, Jiangxi 338000, China;
3. Jiangxi Xinlihua Digital Technology Co. Ltd., Ji' an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: The band structure and conduction mechanism of fluorine-doped tin oxide (FTO) film before and after electric field stress were analyzed theoretically. The terahertz conductivity of FTO film before and after electric field stress was extracted. The THz conductance of FTO film before stress was simulated by the Drude model. Hopping model was adopted to simulate THz conductance after stress. The experiment results agreed with the simulation results very well. The results showed that the conductivity of FTO was increased three orders after stress, which was due to the intra-particle interaction conductance and inter-particle interaction (trap-assisted tunneling) conductance under electric field. Based on the suitable simulation model, the trap assisted tunneling conductance could be clearly distinguished, and the trap density of FTO film could be obtained. The results provide a new and convenient method for extracting the trap density of semiconductor thin filmby terahertz spectrum.

Key words: FTO; trapdensity; THz conductivity spectrum

0 引言

半导体的电活性缺陷,尤其是深能级缺陷,对

其性能有很大影响^[1]。目前,对这种缺陷表征的方 法主要有 TDTS 深能级瞬态光谱法^[2]、低频噪声提取 法^[3]。其本质都是针对封装好的器件进行检测,需 要接电极通电测电流、电压噪声特性或者电容-电压

收稿日期: 2021-05-09; 修改日期: 2021-06-20

基金项目: 江西省教育厅科技计划项目(GJJ160743)

作者简介: 郭利桃(1998-), 男, 江西吉安人, 井冈山大学电子与信息工程学院电子信息科学与技术专业 2018 级本科生(E-mail:2775037191@qq.com); 喻小香(1982-), 女, 江西新余人, 讲师, 硕士, 主要从事数控技术应用研究(E-mail:792089181@qq.com);

李真瑞(1972-),男,江西吉安人,工程师,主要从事柔性线路板等方面的研究(E-mail:mada7228@163.com);

^{*}刘宇安(1980-), 男, 江西吉安人, 讲师, 博士, 主要从事集成电路可靠性等方面的研究(E-mail:danu0012004@163.com).

变化特性。最近,许多学者尝试采用非接触的太赫 兹谱提取材料或器件载流子动态特性,与前两种方 法相比,太赫兹谱方法无需接触样品,可对未封装 的薄膜、圆片直接测量。Zou X 等[4]研究了氧化锡 纳米线薄膜的太赫兹电导率随温度的变化,研究表 明:随着温度的升高,载流子密度和等离子体共振 频率增加, 散射时间减小; 与体 SnO₂相比, 载流 子迁移率降低,表明在这些纳米线中存在载流子局 部化或捕获。Demetra 等^[5]到利用时间分辨太赫兹 光谱研究了 SnO₂纳米线的载流子动力学和电导率, 他们利用 TDTS 研究了 SnO2 纳米线在 THz 区的光 学性质和本征电导率。这些研究都只认识到了载流 子的运动与缺陷的相关性。因此,我们研究提出一 种非接触提取半导体薄膜电活性缺陷密度的方法, 通过检测带电 FTO 的太赫兹电导谱和分析其微观 机理,可以提取 FTO 薄膜的缺陷密度。

1 利用太赫兹光谱提取 FTO 薄膜的 电导率



图 1 太赫兹波在平面样品中的传播示意图^[6] Fig. 1 Schematic diagram of terahertz wave propagation in a planar sample^[6]

如图1所示,如果一个单色平面电磁波入射于 一个平面平行且结构均匀的样品上。根据菲涅耳公 式,电磁波在介质界面的透射系数为^[7]:

$$t_{as}(\omega) = \frac{2n_a(\omega)\cos\theta}{n_a(\omega)\cos\beta + n_s(\omega)\cos\theta}$$
(1)

式中,下标 a,s 分别表示空气和样品。β和θ分别 为折射角和入射角,它们的关系为:

$$n_a(\omega)\sin\theta = n_s(\omega)\sin\beta$$
 (2)

传播一定距离 z 后,太赫兹波的振幅和相位会随着 传播因子的变化而变化为^[8]:

r

$$P(\omega, z) = \exp(\frac{-jn(\omega)\omega z}{c})$$
(3)

首先,测量参考信号 *E_{ref}(t*)的太赫兹时域脉冲 波形。它可以用自由空间的太赫兹波或参考样本来 测量。若太赫兹源到探测器的距离为 x,则参考信 号为:

$$E_{ref}(\omega) = E_0(\omega)P_a(\omega, x) = E_0(\omega)\exp(\frac{-jn(\omega)\omega x}{c})$$
(4)

而通过样本后的太赫兹时域脉冲波形 E_{sam}(t) 是经 过样本内部反射后的第一发射信号与每一发射信 号的叠加。如果样品厚度为 d,则太赫兹波在空气 中的传播距离为 x-d,根据图 1 中的几何关系可知

$$h = 1\cos(\theta - \beta), \theta > \beta \tag{5}$$

$$I = d / \cos \beta \tag{6}$$

 $E_{t0}(\omega)$ 和 $E_{tm}(\omega)$ 的表达式为:

$$E_{t0}(\omega) = E_0(\omega)P_a[\omega, (x-h)]t_{as}P_s(\omega, 1)t_{sa}$$
(7)

 $E_{tm}(\omega) =$

 $E_0(\omega)P_a[\omega,(x-h)]t_{as}P_s(\omega,d)t_{sa}[r_{sa}^2P_s^2(\omega,1)]^m$ (8) 因此, 样本信号为:

$$E_{sam}(\omega) = E_0(\omega) + \sum_{m=1}^{\infty} E_{tm}(\omega) =$$

$$E_0(\omega) P_a[\omega, (x-h)] t_{as} P_s(\omega, 1) t_{sa} \times$$

$$\left\{ 1 + \sum_{m=1}^{\infty} [r_{as}^2 P_s^2(\omega, 1)]^m \right\}$$
(9)

式中,无穷级数项为法布里-珀罗效应产生的 F-P 因子,法布里-珀罗效应是每个反射回波的叠加。M=1,2,3, …表示回波数,表达式为^[9]:

$$FP(\omega) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} [r_{as}^2 P_s^2(\omega, 1)]^2$$
(10)

定义样本的复透射函数为[10]:

$$T(\omega) = E_{sam}(\omega) / E_{ref}(\omega)$$
(11)

$$H = \mathcal{I}(1), \quad (2), \quad (4), \quad (7), \quad (10), \quad (11) \neq j \neq j$$

$$T(\omega) = \frac{4n_a(\omega)n_s(\omega)\cos\theta\cos\theta}{[n_a(\omega)\cos\beta + n_s(\omega)\cos\theta]^2} \times \left(\exp\left\{\frac{-j[\ln_s(\omega) - hn_a(\omega)\omega]}{c}\right\}\right) FP(\omega) \quad (12)$$

在垂直入射情况下, $\cos\theta = \cos\beta = 0$, 1 = h = d, 空气的复折射率 $n_a \approx 1$,样品的复折射率为 n_s ,则复透射函数为:

$$T(\omega) = \frac{4n_s(\omega)}{\left[1 + n_s(\omega)\right]^2} \exp\left\{\frac{-j[n_s(\omega) - 1]\omega d}{c}\right\} \cdot FP(\omega) (13)$$

根据实验测量结果 $T(\omega)$ 和周围介质(如样品和 真空)的已知性质,可以用解析或数值方法求解其理 论表达式 n_s ,得到样品的复介电函数 $\varepsilon_1 = n_s^2$ 。在 FTO 薄膜的情况下,它通常较厚($d > \lambda$ THz;P = 0), 则式(13)可进一步简化,近似如下:

$$\left|\frac{n_s \omega \mathbf{d}}{c} \langle\!\langle 1 \rangle\!\rangle \right| \tag{14}$$

$$FP(\omega) = 1 \tag{15}$$

如果重新排列上面的表达式并替换 $\varepsilon_1 = n_s^2$,得到:

$$\varepsilon_1 = \frac{ic(1+n_s)}{d_1} \left(\frac{1}{T(\omega)} - 1\right) - n_s \tag{16}$$

由此可以计算出样品的有效复介电函数 ε_1 ,一旦确 定 ε_1 ,则代入 $\varepsilon_1 = \varepsilon_{L,1} + i\sigma_1 / \omega \varepsilon_0$ 得到有效电导率 $\sigma_1(\omega)$ 为^[9]:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\varepsilon_0 c(1+n_s)}{d_1} \left(\frac{1}{T(\omega)} - 1\right) +$$

$$i\omega\varepsilon_0(n_s + \varepsilon_{L,1}(\omega)) \tag{17}$$

对于高导电半导体,该方程可近似为:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\varepsilon_0 c(1+n_s)}{d_1} \left(\frac{1}{T(\omega)} - 1\right)$$
(18)

2 利用太赫兹电导率提取薄膜陷阱 密度

金属和半导体最简单的电导率模型是 Drude-Lorentz模型^[11],该模型认为材料在长度尺度 上是均匀的,因此,Drude-Lorentz电导率足以模拟 一些金属和半导体的自由载流子的电导率(角频率 ω下的光学电导率)。

$$\widetilde{\sigma}_{p}(\omega) = \frac{ne^{2}\tau/m^{*}}{1-i\omega\tau} = \frac{\sigma_{DC}}{1-i\omega\tau}$$
(19)

式中, $\sigma_{DC}(\omega) = ne^2 \tau / m^*$ 为 $\omega = 0$ 时的电导率, n 为载流子密度, τ 为散射时间, e 为每个电子的电荷。明确地分开实部和虚部,它变成为:

$$\sigma_{preal}(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 + (\omega\tau)^2}$$
(20)

$$\sigma_{pimag}(\omega) = \sigma_{DC} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$
(21)

Hopping 电导率模型^[12],它把电荷输运看作是 由粒子内部和粒子间的两部分组成。电子通过陷阱 辅助,从价带隧穿到导带,从而增大电导率。该模 型最早用于解释无序固体的热激活电导率,最近用 于半导体纳米颗粒的太赫兹电导率。在 Hopping 电 导模型中,陷阱辅助隧穿产生的电导率可以写成 为:

$$\sigma_h(\omega) = \frac{-\sigma i \omega \tau_t}{\ln(1 - i \omega \tau_t)}$$
(22)

$$\sigma_{hreal}(\omega) = \frac{\sigma_t}{\ln[1 + (\omega\tau_t)^2]}$$
(23)

$$\sigma_{himag}(\omega) = \sigma_t \frac{\omega \sigma_t}{\ln[1 + (\omega \tau_t)^2]}$$
(24)

式中, $\sigma_t = N_t e^2 d^2 / (6k_B T \tau_t)$ 陷阱辅助的隧穿电导 率取决于纳米粒子间距 d、温度 T、陷阱密度 N_t 和 隧 穿 时 间 τ_t 。 假 设 粒 子 间 电 导 率 $\sigma_p(\omega)$ 用 Drude-Lorentz 模型描述, 假设两个通道串联, 可以 得到复合的有效电导率为:

$$\frac{1}{\sigma^*(\omega)} = \frac{f}{\sigma_p} + \frac{1-f}{\sigma_p}$$
(25)

因此,通过将实测数据与 Hopping 电导率模型 进行拟合,可以提取缺陷密度 N_t。

3 结果与讨论

通过实验检测电应力前后 FTO 薄膜的 THz 电 导率,并根据其导电机理选择对应的模型进行仿真 拟合,从而获得其缺陷密度。

3.1 应力前 FTO 的 THz 电导率



Fig. 2 Energy-banddiagram of FTO

应力前,FTO的能带图如图2所示,最大价带 带值为3.8 eV,带隙为Eg3.2 eV^[12]。在太赫兹辐射 下,电子被激发到导带,在价带后面留下一个空位, 称为空穴。吸收带隙以上光子后,会产生电子-空穴 对(激发)。在FTO中有三种载流子产生机制:(A)光 辐射产生自由电子;(B)通过光学声子发射产生自由 电子能量弛豫;(C)通过光学声子发射产生激发和能 量弛豫。只有动能大于声子模能量的电子才能同时 吸收和发射一个声子;只有在动能较低时才会发生 声子吸收。



FTO 的实部电导率如图 3 所示, FTO 样品的电导率随着入射波频率(与能量成正比)显著增加。随着光子能量的增加,光载流子、激子和声子之间的相互作用(如自由载流子发射声子、激子吸收声子、自由载流子发射声子)逐渐增加。样品的实部电导由0提高到 0.2S/cm。在 2.98THz 处有一个明显的反射峰。利用 MATLAB 软件对 Drude 电导率模型进行了式(19)和式(20)的模拟,黑色曲线为实验数据,浅黑色曲线为仿真结果。模拟参数为:体 SnO₂ 载流子

密度 N_t =9.5×10¹⁹ cm⁻³, 散射时间 τ_t =7.5×10⁻¹³s, 有效电子质量 m=0.3 m₀ (m₀ 为裸电子质量)。

4.2 应力后 FTO THz 电导率

应力后,FTO的能带图如图 4 所示,当 k_x=k_y=0 时,存在均匀的静电场 F(平行于 z 轴);"el"是电磁 波函数(艾里函数)。在电场存在的情况下,带中的 能级被电场的扰动势改变(倾斜)。在量子力学图中, 电子波函数(艾里函数)在带隙区^[14]有一个指数尾。 因此,在电场存在的情况下,电子可以穿透带隙, 并且在导带边以下区域的概率不为零。因此,在导 带中的电子被允许通过陷阱辅助隧穿进入带隙。



经过直流 6.6 V 应力后,采用 3.1 中相同的方 法提取 FTO THz 电导率。如图 5 所示。在电场作用 下,FTO 形成的粒子内电导率,粒子间(如自由载 流子)与阱相互作用激发电子形成隧穿电导率(阱辅 助电子隧穿)。因此,FTO 太赫兹电导率包括粒子 内电导率和粒子间电导率。FTO 的 THz 电导率从 0 提高到 1400 S/cm。



根据 Hopping 电导率模型、仿真参数为载流子 密度 N = 9.5×10¹⁹ cm⁻³,散射时间 τ = 7.5×10⁻¹³s 隧 穿时间 τ_t = 5×10⁻¹³s,有效电子质量 *m*= 0.3 *m*₀,(*m*₀ 为电子质量)。应力后 FTO THz 电导率如图 3,利 用 MATLAB 软件对 Hopping 电导率模型进行了式 (23)和式(25)的模拟,黑色曲线为实验数据,浅黑色 曲线为仿真结果。提取的捕集器密度 N_t=5×10¹⁹ cm⁻³。

4 小结

利用太赫兹光谱提取 FTO 薄膜的电活性缺陷 密度,从理论上研究分析了应力前后 FTO 的能带结 构和传导机理。通过测量电应力前后 FTO 的 THz 谱,并对其电导率进行模拟。结果表明,应力前后, FTO 的电导率增加了 3 个数量级。通过仿真,得到 FTO 在应力作用下的电导率分为粒子内和粒子间 (陷阱辅助隧穿)部分,并提取 FTO 薄膜的电活性 缺陷密度。因此,太赫兹电导率谱有望用于非接触 提取半导体中的陷阱密度,为开发陷阱辅助隧穿有 关的先进器件(如超导器件、光电器件、存储器 等^[8,14-15])作贡献。

参考文献:

- Gorai P , Seebauer E G . Kinetic model for electric-field induced point defect redistribution near semiconductor surfaces[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(2):338.
- [2] Chen J , Luo H , Qu H L , et al. Single-trap emission kinetics of vertical β -Ga₂O₃ Schottky diodes by deep-level transient spectroscopy[J]. Semiconductor Science and Technology, 2021, 36(5):055015
- [3] Liang H. The spatial and energy distribution of oxide trap responsible for 1/f noise in 4H-SiC MOSFETs[J]. Journal of Physics Communications, 2021, 5(3):035002.
- [4] Zou X , Luo J , Lee D , et al. Temperature-dependent terahertz conductivity of tin oxide nanowire film[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2012, 45(46):465101-465106(6).

- [5] Demetra, Tsokkou, Andreas. Carrier dynamics and conductivity of SnO₂ nanowires investigated by time-resolved terahertz spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100:133101.
- [6] Ronald Ulbricht, Euan Hendry, Jie Shan, et al. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy[J]. Reviews of Modern Physics, 2011, 83(2):543-586.
- [7] Vahdati A , Viitanen A J . Reflection and transmission fields in tilted wire medium interface[J]. Microwave & Optical Technology Letters, 2010, 51(8):1991-1994.
- [8] Zhao D , Hu H , Haselsberger R , et al. Monitoring electron-phonon interactions in lead-Halide perovskites using time-resolved tHz spectroscopy[J]. ACS Nano, 2019, 13(8):8826-8835.
- [9] Sun Z , Martinez A , Wang F . Optical modulators with 2D layered materials[J].Nature Photonics,2016, 10(4):227-238.
- [10] Muller P O, Alleston S B, Vickers A J, et al. An external electrooptic sampling technique based on the Fabry-Perot effect[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2002, 35(1):7-11.
- [11] Ryen L , Wang X , Helmersson U , et al. Determination of the complex dielectric function of epitaxial SrTiO₃ films using transmission electron energy-loss spectroscopy[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(5):2828-2834.
- [12] Lloyd-Hughes J . Generalized conductivity model for polar semiconductors at terahertz frequencies[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(12):1759.
- [13] Lloyd-Hughes J , Jeon T I . A review of the terahertz conductivity of bulk and Nano-materials[J]. Journal of InfraredMillimeter&TerahertzWaves,2012,33(9):871-925.
- [14] Shimakawa K . Electrical properties of nanocrystalline media: Optical conductivity and non-Drude behavior in the terahertz frequency range 1[J]. Canadian Journal of Physics, 2014, 92(7/8):696-699.
- [15] Xu C, Li C, Jin Y. Programmable organic free negative differential resistance memristor based on plasmonictunnel Junction[J].Small,2020,16(34):202002727.