

Вплив термічного окислення на процеси перенесення носіїв заряду в поруватому кремнії

І.Б. Оленич*

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 11.09.2013; опубліковано online 31.01.2014)

Досліджено температурну залежність електропровідності поруватого кремнію та термічно окисленого поруватого кремнію в режимах постійного і змінного струму в інтервалі 80-370 К. Одержані результати проаналізовано в рамках моделі неупорядкованих напівпровідників та визначено механізми перенесення носіїв заряду. На основі спектрів термостимульованої деполяризації виявлено локалізовані електронні стани, які впливають на електротранспортні властивості поруватого кремнію. Показано, що термічне окислення зумовлює зміну густини заповнення станів в різних енергетичних діапазонах та розширення температурного діапазону, в якому реалізується стрибкоподібний механізм провідності поруватого кремнію.

Ключові слова: Поруватий кремній, Термічне окислення, Механізми електропровідності, Термостимульована деполяризація, Рівні захоплення.

PACS numbers: 73.63. – b, 73.50.Gr

1. ВСТУП

Основні тенденції розвитку напівпровідникової електроніки пов'язані з наноструктурованими матеріалами. Значний інтерес викликає вивчення системи кремнієвих нанокристалів з квантовими властивостями. Найбільш доступним і дешевим способом отримання кремнієвих наноструктур є технологія формування поруватого кремнію (ПК): витравлювання в монокристалі дрібних порожнин, у результаті чого товщина стінок між порами може мати розміри декількох нанометрів [1]. Незважаючи на детальне вивчення структурних і оптичних властивостей ПК [2-4], фізика процесів перенесення носіїв заряду в таких структурах не має однозначного трактування. На перенесення носіїв заряду в ПК може суттєво впливати поверхнєве покриття нанокристалів [5-7], одним з методів контрольованої зміни якого є термічне окислення. Термічно окислений поруватий кремній (ТОПК) можна представити у вигляді діелектричної матриці SiO₂ з вкрапленнями нанокластерів кремнію, розміри яких визначаються умовами окислення [8].

ТОПК сумісний з існуючою кремнієвою технологією, що може забезпечити формування на поверхні кремнієвої пластини в єдиному технологічному циклі різних електронних пристроїв (наприклад, як сенсорів, так і схем підсилення та обробки сигналів). Основні параметри таких пристроїв визначаються процесами генерації і рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, які відбуваються як в об'ємі напівпровідника, так і на поверхні розділу діелектрик – кремнієвий нанокластер [8, 9]. Тому метою роботи було вивчення впливу термічного окислення на електротранспортні властивості ПК.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Формування шару ПК на монокристалічній підкладці відбувалось методом фотоелектрохімічного

травлення кремнієвої пластини електронного типу провідності товщиною 400 мкм, кристалографічної орієнтації (100) з питомим опором 4.5 Ом см в електроді на основі фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням HF : C₂H₅OH = 1 : 1. Густина анодного струму підтримувалась постійною в часі і становила 25 мА/см², тривалість процесу анодизації – 20 хв.

Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі кремнію носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для анодного травлення, робоча поверхня пластини освітлювалась лампою розжарення потужністю 500 Вт [1, 10]. За вказаних технологічних умов на кремнієвій підкладці утворювався шар ПК товщиною близько 40 мкм.

Дослідження структури поруватого кремнію здійснювалось за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) Selmi PEMMA-102. Спостерігалось утворення вузьких пор, які напрямлені вглибину кристалу перпендикулярно до поверхні (Рис. 1). Отримана структура була розділена на окремі зразки розміром 5 × 10 мм.

Частина експериментальних зразків ПК – Si піддавалась термічному окисленню у потоці водяної пари за температури 950 °С протягом 20 хв. Після окислення з тильної поверхні кремнієвої підкладки знімалась оксидна плівка розчином фтористоводневої кислоти.

Як на поруватий шар, так і на кремнієву підкладку експериментальних зразків наносились електричні контакти діаметром ≈ 3 мм за допомогою струмомпровідного лаку на основі колоїдного вуглецю. Таким чином, дослідження електричних властивостей дослідної структури проводились при проходженні струму через структуру, перпендикулярно до поверхні.

Експериментальні зразки розміщувались у кріостаті, де підтримувався вакуум 10⁻³ мм. рт. ст. Температура в кріостаті вимірювалась з точністю ± 1 К і

* iolenych@gmail.com

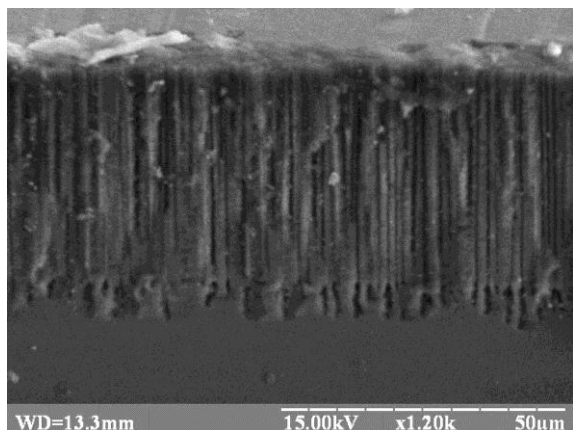


Рис. 1 – СЕМ зображення поперечного перерізу структури ПК – Si

могла змінюватися від 80 К до 370 К. Швидкість нагріву зразка становила 0.1 К/с.

Дослідження температурних залежностей електропровідності оксидокремнієвих композитів на основі ПК проводились в режимах постійного та змінного струмів. У першому випадку напруга поляризації складала 1 В. Електричний струм вимірювався електрометром В7-30. У випадку змінного струму вимірювання проводились за допомогою цифрового *L*-, *C*-, *R*-вимірювача Е7-12 на частоті 1 МГц. Амплітуда тестуючого сигналу складала 250 мВ.

У ході досліджень термостимульованої деполіризації (ТСД) експериментальні зразки були попередньо поляризовані (напруга поляризації складала $U = 5$ В) за кімнатної температури і охолоджені до температури рідкого азоту. Дослідження температурної залежності струму деполіризації проводились за відсутності зовнішнього електричного поля при лінійному нагріві зразків до 350 К.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для встановлення механізмів перенесення носіїв заряду в оксидокремнієвих композитах на основі поруватого кремнію було досліджено температурні залежності провідності ПК та ТОПК в режимах постійного та змінного струмів. Джерелом нерівноважних носіїв заряду в експериментальних структурах на основі ПК були як інжектвані з електродів, так і термостимульовані з рівнів захоплення електрони.

Дослідження температурної залежності високочастотної (1 МГц) провідності в температурному інтервалі 80-370 К виявили збільшення електропровідності G експериментальних зразків з ростом температури (Рис. 2). Термічне окиснення поруватого шару приводило до зменшення електропровідності зразків у порівнянні з вихідним ПК, що свідчить про значне зменшення концентрації вільних носіїв заряду. Також спостерігався монотонний характер залежності $G(T)$ ТОПК.

В режимі постійного струму за напруги поляризації 1 В електропровідність свіжовиготовленого ПК з ростом температури збільшувалась в більшій мірі у порівнянні з ТОПК. За характером зміни $G(T)$ свіжовиготовлених зразків ПК можна виділити три температурних ділянки з наближеними межами

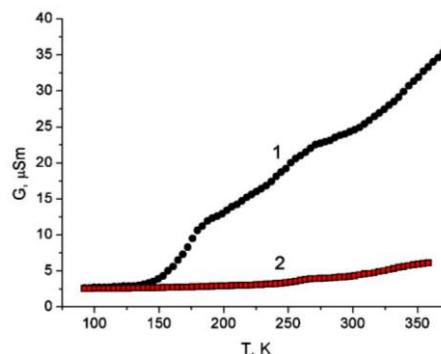


Рис. 2 – Температурні залежності високочастотної (1 МГц) провідності ПК (1) та ТОПК (2)

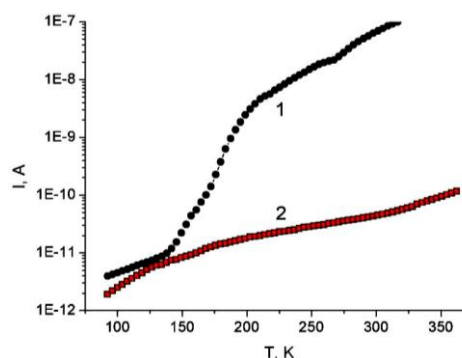


Рис. 3 – Температурні залежності струму провідності ПК (1) та ТОПК (2) за напруги поляризації 1 В

80-140 К, 140-190 К та 190-370 К (Рис. 3).

Аналіз температурних залежностей струму провідності оксидокремнієвих композитів ПК здійснювався на основі моделі неупорядкованих напівпровідників. Згідно моделі Мотта перенесення носіїв заряду в неупорядкованих матеріалах може здійснюватись по системі локалізованих станів, які розміщені поблизу середини забороненої зони напівпровідника чи діелектрика, за допомогою стрибкоподібного механізму [11]. Температурна залежність питомого опору для тримірної стрибкової провідності біля рівня Фермі із змінною довжиною стрибка підпорядковується виразу:

$$\rho(T) \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}},$$

де

$$T_0 = \frac{16}{k g_F l^3},$$

k – стала Больцмана, l – радіус локалізації хвильової функції електрона, g_F – густина локалізованих станів на рівні Фермі.

Температурна залежність опору експериментальних зразків в координатах $\ln R - 1 / T^{1/4}$ приведена на Рис. 4.

Виконання закону Мотта в температурному інтервалі 80-140 К (див. Рис. 4, крива 1) свідчить про те, що в свіжовиготовленому ПК за низьких температур домінує перенесення зарядів шляхом стрибко-

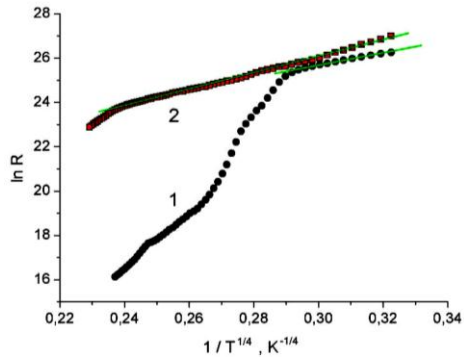


Рис. 4 – Виконання закону Мотта для ПК (1) та ТОПК (2) у низькотемпературній ділянці

вої провідності по локалізованих станах. У роботі [12] спостерігався стрибковий механізм провідності в мезопоруватому кремнії, одержаному на p^+ -Si, в температурному інтервалі 110-200 К. За вищих температур характер електропровідності змінювався на активаційний з двома температурними діапазонами, яким характерні різні енергії активації.

Згідно моделі Мотта-Девіса, у невпорядкованих напівпровідниках можуть реалізовуватися декілька механізмів провідності, роль яких різна в різних температурних інтервалах. У випадку свіжовиготовленого ПК можливі два механізми перенесення носіїв заряду: стрибова провідність із змінною довжиною стрибка за низьких температур і ділянки 140-190 К та 190-370 К з активаційним характером провідності.

Термічне окислення ПК у водяній парі зумовило домінування стрибкоподібного механізму перенесення носіїв заряду у більш широкому температурному діапазоні 80-270 К (див. Рис. 4, крива 2). Це може бути пов'язано із збільшенням концентрації електрично активних дефектів (пасток), які локалізовані поблизу середини забороненої зони аморфного SiO_2 , що утворюється на поверхні кремнієвих нанокристалів ПК в процесі термічного окислення [8].

У випадку невпорядкованих систем, до яких належить ПК, рівні захоплення нерівноважних носіїв заряду будуть розподілені за енергією активації квазінеперервно (згідно розподілу Гауса). Для визначення енергії активації електрично активних дефектів у свіжовиготовленому ПК та ТОПК були проведені вимірювання струмів ТСД.

Спектри ТСД для зразків ПК та ТОПК мали подібний характер: їм властива емісія зарядів у разі термостимулювання від азотних температур, далі простежувалося збільшення струму з ростом температури та виявилася широка смуга наростання струму з наближенням до кімнатних температур (Рис. 5).

У спектрі ТСД ТОПК спостерігались менші значення струму деполізації в температурному діапазоні 120-130 К та зміщення смуги з максимумом струму в область більших температур.

Аналіз спектрів ТСД здійснювався, опираючись на феноменологічну теорію струмів ТСД для невпорядкованих діелектриків [13]. На Рис. 6 приведені результати розрахунку енергетичного розподілу густини заповнення станів $g(E)$, який здійснювався числовим методом на основі регуляризаційного алгоритму Тихонова.

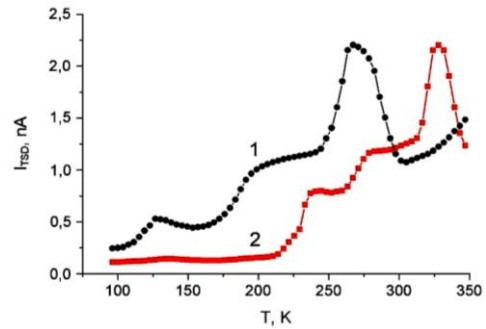
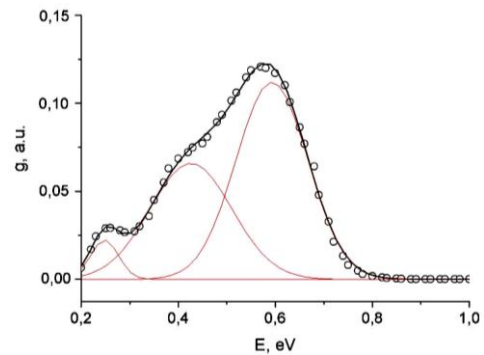
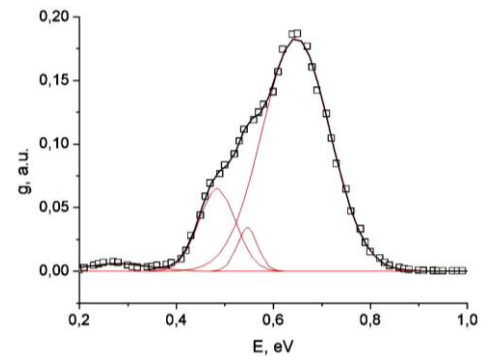


Рис. 5 – Температурні залежності струму деполізації ПК (1) та ТОПК (2)



а



б

Рис. 6 – Енергетичний розподіл густини заповнення станів в ПК (а) та ТОПК (б)

Енергетичний спектр характеризується не дискретними значеннями енергій, а певним розподілом, що пов'язано з невпорядкованістю структури ПК. Апроксимація енергетичного розподілу гаусіанами дозволяє зробити висновок, що у забороненій зоні ПК та ТОПК присутні групи рівнів з енергіями активації в діапазонах 0.2-0.3, 0.4-0.5 та 0.6-0.8 eV.

Внаслідок термічного окислення ПК спостерігалось зменшення густини заповнення станів в діапазоні енергій 0.2-0.3 eV та збільшення в області 0.6-0.8 eV (див. Рис. 6). Проводячи аналогію з SiO_2 можна припустити, що смуга 0.2-0.3 eV відповідає енергіям активації іонів водню H^+ [14]. Імовірно, що смуга 0.6-0.8 eV пов'язана з електрично активними дефектами на інтерфейсі Si – SiO_2 .

Слід зазначити, що одержані результати корелюють з ІЧ спектрами поглинання ПК та ТОПК [15, 16]. Термічне окислення ПК приводило до зме-

нення поглинання ГЧ випромінювання, зумовлене зв'язками Si-H_x (x = 1, 2, 3) та збільшення поглинання, яке пов'язане з Si-O.

4. ВИСНОВКИ

Комплексні дослідження температурних залежностей електропровідності та струму ТСД в широкому діапазоні температур встановили механізми перенесення носіїв заряду в ПК. Аналіз одержаних експериментальних результатів в рамках моделі неупорядкованих напівпровідників засвідчив про реалізацію в ПК за низьких температур (80-140 К) стрибкоподібного механізму електропровідності із змінною довжи-

ною стрибка. Термічне окислення ПК зумовило розширення до 270 К температурного діапазону, в якому домінує стрибковий механізм провідності по локалізованих станах.

Розрахований на підставі спектрів ТСД енергетичний розподіл густини заповнення рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду $g(E)$ володів максимумами в діапазонах енергій 0.2-0.3, 0.4-0.5 та 0.6-0.8 еВ. Під впливом термічного окислення ПК спостерігалась зміна густини заповнення станів в різних енергетичних діапазонах, що можна пов'язати із зміною поверхневого покриття нанокристалів поруватого кремнію.

Влияние термического окисления на процессы переноса носителей заряда в пористом кремнии

І.Б. Оленіч

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина

Исследована температурная зависимость электропроводности пористого кремния и термически окисленного пористого кремния в режимах постоянного и переменного тока в интервале 80-370 К. Полученные результаты проанализированы в рамках модели неупорядоченных полупроводников и определены механизмы переноса носителей заряда. На основе спектров термостимулированной деполаризации обнаружены локализованные электронные состояния, которые влияют на электропроводность пористого кремния. Показано, что термическое окисление приводит к изменению плотности заполнения состояний в различных энергетических диапазонах и расширению температурного диапазона, в котором реализуется прыжковый механизм проводимости пористого кремния.

Ключевые слова: Пористый кремний, Термическое окисление, Механизмы электропроводности, Термостимулированная деполаризация, Уровни захвата.

Influence of Thermal Oxidation on Processes of Charge Carrier Transfer in Porous Silicon

I.B. Olenych

Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

The temperature dependences of the electrical conductivity of porous silicon and thermally oxidized porous silicon in the modes of direct and alternating currents in the temperature range of 80-370 K are investigated. The results are analyzed within the model of disordered semiconductors and the mechanisms of charge transfer are determined. Based on the spectra of thermally stimulated depolarization, the localized electron states which influence the electric transport properties of porous silicon are found. It is shown that thermal oxidation leads to the change in the occupation density of states in different energy ranges and expansion of the temperature range, in which hopping conductivity mechanism of porous silicon is realized.

Keywords: Porous silicon, Thermal oxidation, Mechanisms of conductivity, Thermally Stimulated Depolarization, Charge traps.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
2. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
3. A.A. Filios, S.S. Hefner, R. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3431 (1996).
4. *Properties of porous silicon* (Ed. L. Canham) (London: INSPEC: 1997).
5. B. Urbach, E. Axelrod, A. Sa'ar, *Phys. Rev. B* **75**, 205330 (2007).
6. І.Б. Оленіч, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Б.С. Соколовський, *ФХТТ* **13**, 1011 (2012).
7. E.A. Agafonova, N.M. Martyshov, P.A. Forsh, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, *Semiconductors* **44**, 350 (2010).
8. L.M. Sorokin, L.V. Grigor'ev, A.E. Kalmykov, V.I. Sokolov, *Phys. Solid State* **47**, 1365 (2005).
9. D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaya, E.A. Zharkova, I.B. Mysenko, E.I. Khasina, *Semiconductors* **36**, 466 (2002).
10. L.S. Monastyrskii, T.I. Lesiv, I.B. Olenych, *Thin Solid Films* **343-344**, 335 (1999).
11. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Москва: Мир: 1982).
12. S.P. Zimin, *Semiconductors* **40**, 1350 (2006).
13. Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский, *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Москва: Наука: 1991).
14. Л. Монастирський, М. Панасюк, І. Оленіч, *Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична* **35**, 54 (2002).
15. I.B. Olenych, *Ukr. J. Phys. Opt.* **12**, 54 (2011).
16. M. Niwano, *Surf. Sci.* **427-428**, 199 (1999).