

06

Транспортные свойства гетерогенной композиции — термически окисленного микропорошка Si

© Л.В. Григорьев, А.Е. Калмыков, В.И. Соколов, Л.М. Сорокин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: lev.sorokin@mail.ioffe.ru

НИИ физики им. В.А. Фока, СПб., Ст. Петергоф

Поступило в Редакцию 15 октября 2006 г.

Представлены результаты исследования процессов токопереноса в слое композита — термически окисленного микропорошка Si, нанесенного на кремниевую подложку. Предложена модель, основанная на совокупности прыжкового и туннельного механизмов переноса заряда. На основе измерений ВАХ при 300 и 100 К как при освещении, так и в темноте были оценены концентрации центров захвата (ловушек) и подвижность носителей заряда. Определены энергии активации и частотные факторы центров захвата носителей заряда.

PACS: 81.05.-t

В последнее время возрос интерес к созданию малогабаритных тепловизионных камер и инфракрасных (ИК) приемных устройств, в которых в качестве чувствительного элемента используются матрицы из охлаждаемых тепловых приемников излучения (ТПИ) [1,2]. В [3–6] показано, что неоднородные металлодиэлектрические пленки обладают высоким коэффициентом поглощения в ИК-области и повышенным, по сравнению с металлическими пленками, значением температурного коэффициента сопротивления (ТКС), что позволяет осуществить с помощью одного слоя поглощение ИК-излучения и формирование электрического сигнала.

Однако при использовании металлических и металлодиэлектрических пленок возникает проблема состыковки ТПИ и усилительного модуля, как правило, изготовленного по кремниевой технологии.

В этой связи представляется целесообразной разработка ТПИ на основе композиционных материалов, совместимых с кремнием. В [7] показана возможность создания кремниевого нанокompозита на осно-

ве технологии разложения силана в плазме. Еще одним вариантом создания материала для ТПИ может быть термически окисленный микропорошок Si (ТОМК). Варьируя размеры микрокристаллов Si, можно осуществить резонансное поглощение композицией падающего ИК-излучения за счет доминирующего механизма рассеяния на свободных носителях, локализованных в приповерхностной области микрокристаллов Si. В этом случае возможно создание узкополосных ТПИ или ИК-фильтров.

Настоящая работа посвящена изучению структурных и электрофизических свойств ТОМК. Экспериментальные образцы представляли собой структуры окисленного микропорошка кремния, сформировавшиеся на подложке, в качестве которой служили предварительно окисленные пластины КДБ-10 (100). Толщина окисла составляла 0.3 μm .

Микропорошок кремния приготавливался путем помола навески осколков кремниевых пластин КДБ-10 (100). Путем многократного отмачивания порошка в деионизованной воде выделялась фракция, содержащая наиболее мелкие частицы Si. С помощью микродозатора на поверхность пластины (кремниевой подложки) наносилась суспензия, содержащая частицы Si. Затем подложка помещалась в печь, нагретую до 1273 К, и выдерживалась в воздушной среде около двух часов. После извлечения из печи проводилось нанесение контактов на слой композита и на тыльную сторону очищенной от окисла кремниевой подложки.

Размер частиц контролировался как до, так и после окисления с использованием электронного микроскопа (JEM7A) при ускоряющем напряжении 100 kV. В первом случае образец готовился путем осаждения частиц на углеродную пленку. Непосредственно перед нанесением суспензия подвергалась воздействию ультразвука. Измеренный средний размер частиц составлял 70 nm. Окисленные образцы утонялись до толщины, прозрачной для электронов с энергией 100 keV химико-динамическим методом в растворе CP-8. После окисления средний размер частиц уменьшился до 40 nm за счет образования окисла на их поверхности.

Для исследования процессов токопереноса в слое ТОМК проводились измерения его вольт-амперных характеристик (ВАХ) (рис. 1). Для разделения вклада компонентов, ответственных за процессы фото- и тепловой генерации неравновесных носителей, измерения проводились при освещении и в темноте, как при комнатной температуре, так и

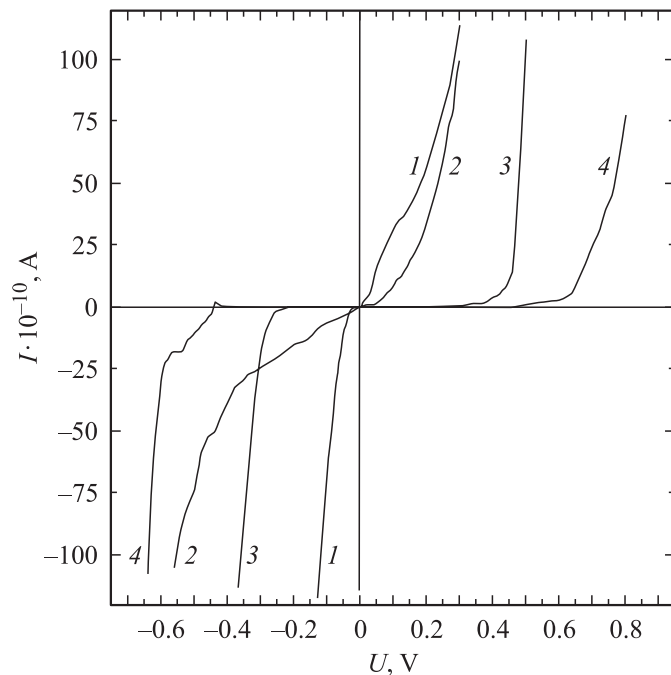


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики термически окисленного микропорошка кремния: 1 — температура образца 300 К, образец освещен; 2 — температура образца 300 К, образец в темноте; 3 — температура образца 100 К, образец освещен; 4 — температура образца 100 К, образец в темноте.

при температуре жидкого азота, с последующими оценками величины подвижности носителей и концентрации ловушек.

В наших экспериментах максимальное прикладываемое к структуре напряжение не превышало 3 В, толщина слоя нанокompозита не превышала $1 \mu\text{m}$. Кроме того, как показали электронно-микроскопические исследования, доля частиц с линейными размерами меньше 5 нм пренебрежимо мала. В этой связи напряженность электрического поля на поверхности нанокластера [8] не превышала $E_m = 38 \text{ kV/cm}$. Однако высота барьера Si-SiO₂ для электронов, по данным фотоэмиссионных измерений аморфного SiO₂ и инжекционных ВАХ [9,10], составляет

Значения концентраций ловушек и эффективной подвижности носителей заряда в композите — термически окисленном порошке кремния на поверхности кремниевой пластины

График ВАХ	U_0	Концентрация ловушек n_t , cm^{-3}	Эффективная подвижность μ_{eff} , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
1(-)	-35 mV	$0.77 \cdot 10^{19}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$
2(+)	+45 mV	$0.98 \cdot 10^{19}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$
2(-)	-360 mV	$7.97 \cdot 10^{19}$	$6.3 \cdot 10^{-7}$

более 2.7 eV. Указанное обстоятельство дает нам право исключить эмиссию по Фаулеру–Нортгейму (из-за малого значения величины F_m) и надбарьерный перенос (эмиссию Шоттки), из-за наличия высокого барьера на границе Si–SiO₂ и отсутствия облучения образца коротковолновым излучением, из рассмотрения механизмов токового транспорта в объеме диэлектрика нанокompозита.

Во всех случаях функциональная зависимость тока от напряжения (графики ВАХ) описывается выражением $I \sim U^b$, где показатель b скачком увеличивается при превышении некоторого порогового напряжения U_0 , величина которого зависит от температуры измерения и полярности прилагаемого напряжения. В таблице суммированы экспериментальные данные и приведены вычисленные по ним значения концентраций ловушек (n_t) и эффективной дрейфовой подвижности носителей (μ_{eff}) согласно формулам [11]:

$$n_t = 2.32 \cdot 10^{20} \cdot U_0, \quad (1)$$

$$n_t = 0.37 \cdot 10^{20} \cdot U_0. \quad (2)$$

Формула (1) для расчета концентрации ловушек использовалась для обработки обеих ветвей ВАХ, измеренной при 300 К, формула (2) — для обеих ветвей ВАХ при 100 К.

Сравнение между собой значений n_t для ТОМК (см. таблицу) и аморфной двуокиси кремния (n_t в диапазоне от 10^{19} до 10^{21} cm^{-3} [12]) показывает, что по порядку величины они совпадают. Тогда как величина эффективной подвижности для электронов в аморфной двуокиси кремния $\sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ почти на четыре порядка величины меньше μ_{eff} для ТОМК ($6.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$). Такое различие в значениях μ_{eff}

может быть обусловлено механизмом прыжкового транспорта в межкластерных диэлектрических прослойках композита ТОМК. Тем не менее столь малое значение эффективной подвижности носителей заряда, полученное нами для ТОМК, может быть объяснено переносом носителей заряда в условиях сильного перезахвата на неглубокие ловушки и изменением зарядового состояния глубоких ловушек, которые напрямую не участвуют в транспорте носителей заряда. Существенно большее значение эффективной подвижности (относительно SiO_2) обусловлено участием как ловушек, локализованных в приповерхностном слое диэлектрика около частиц кремния, так и ловушек в глубине диэлектрических межкластерных промежутков. Высокая концентрация ловушек свидетельствует о том, что они могут быть обусловлены дефектами в двуокиси кремния, образующимися вследствие разрывов связей Si–O [12]. Тот факт, что концентрация ловушек для диэлектрического слоя исследуемого композита лежит в том же интервале, что и для слоя термического SiO_2 , свидетельствует о том, что природа ловушек, возможно, обусловлена разрывом тех же связей.

Согласно [10,13], перенос носителей заряда в области слабых полей может происходить не по разрешенным зонам диэлектрика, а по системе локализованных состояний, расположенных в пределах запрещенной зоны диэлектрика. В этой связи можно допустить, что перенос носителей заряда в слое композита происходит посредством суперпозиции двух механизмов: прыжкового механизма [13] и туннельного транспорта [10]. Причем в области низких температур и в не слишком сильных электрических полях, приложенных к структуре, преобладает туннельный механизм переноса инжектированных носителей заряда. С повышением температуры начинает доминировать прыжковый механизм переноса с переменной длиной прыжка.

Для независимой оценки значений подвижности в сравнении с данными, полученными из анализа ВАХ, были проведены исследования временной зависимости инжекционных переходных токов через нанокompозит. Измерения проводились при 100 и 300 К. Семейство кривых инжекционного переходного тока представлено на рис. 2. На зависимости переходного тока от времени наблюдается максимум, положение которого во времени позволяет независимым образом оценить величину эффективной дрейфовой подвижности μ_{eff} носителей заряда [11].

При приложении скачка напряжения в 1 В положения максимумов тока соответствуют значениям времени, равным 180 и 300 с, для температур образца 300 и 100 К соответственно. Таким образом, значения

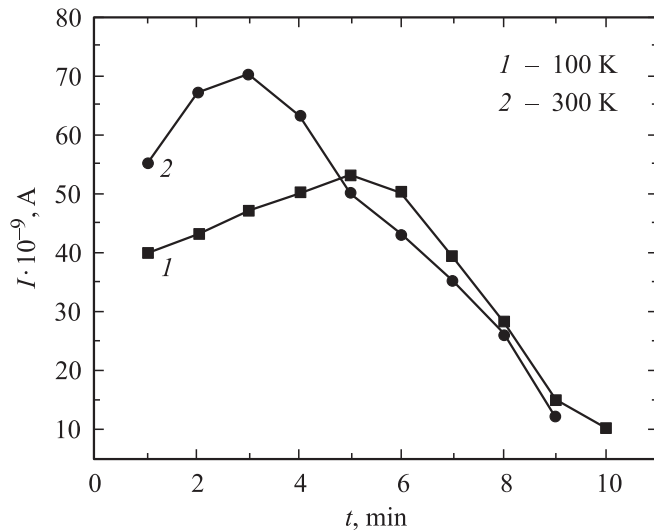


Рис. 2. Переходные инжекционные токи в термически окисленном микропорошке кремния: 1 — 100 К, 2 — 300 К.

подвижности носителей заряда будут равны:

$$\mu_{eff} = 4.3 \cdot 10^{-7} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s) при 300 К,}$$

$$\mu_{eff} = 2.62 \cdot 10^{-7} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s) при 100 К.}$$

Полученные значения подвижности носителей заряда совпадают по порядку величины со значениями подвижности, полученными нами из анализа статических ВАХ нанокompозита (см. таблицу).

Для оценки энергии активации и частотного фактора ловушек (частота попыток преодолеть потенциальный барьер) проводились измерения термостимулированного тока проводимости в диапазоне температур от 100 до 310 К при скорости нагревания образца не выше чем 0.6 К/с.

Для исследуемой структуры наблюдается несколько частично перекрывающихся пиков тока термостимулированной проводимости (рис. 3). Высокотемпературная часть кривой тока термостимулированной проводимости имеет вид широкого максимума, состоящего из перекрывающихся пиков. Низкотемпературная часть кривой тока представляет

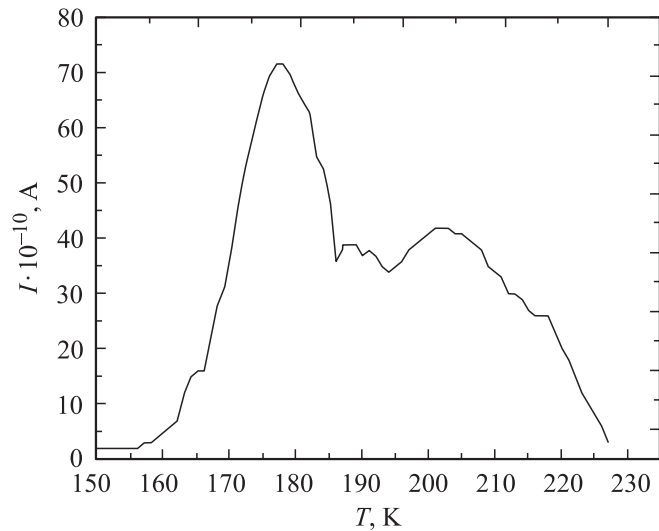


Рис. 3. Термостимулированный ток проводимости в термически окисленном микропорошке кремния. Скорость нагревания 0.2 K/s.

собой больший по высоте максимум, который может быть рассмотрен как суперпозиция, по крайней мере, четырех перекрывающихся пиков.

С ростом скорости нагревания образца происходит рост величины пиков тока термостимулированной проводимости как в низко-, так и в высокотемпературной частях графика. Наличие зависимости величины тока на начальном участке кривой тока от скорости нагревания свидетельствует о реализации в структуре прыжкового механизма переноса заряда [14]. При этом высокотемпературный пик растет быстрее, чем остальные низкотемпературные пики. Выше температуры 310 K измерения тока термостимулированной проводимости не удается провести, так как резко нарастает ток утечки исследуемой структуры.

В [7] сделана оценка величины энергии активации ловушек в аналогичном композите, которая составила 0.14 eV. Однако методика оценки энергии активации ловушек, приведенная в [7], не подходит для композиционных и неупорядоченных материалов, так как применима только для моноэнергетических ловушек и не учитывает наличия распределения ловушек по энергии активации либо по частотному

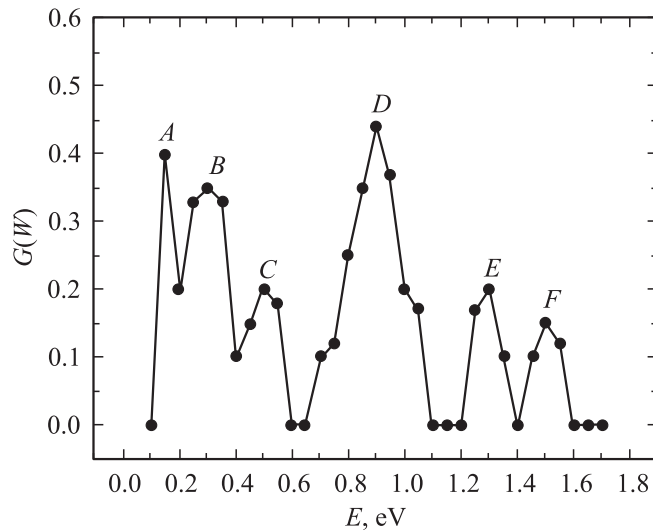


Рис. 4. Вид восстановленной кривой распределения $G(W)$ электрически активных дефектов по энергии активации для термически окисленного кремниевого микропорошка.

фактору [14]. Поэтому величина энергии активации 0.14 eV в [7] соответствует совокупности ловушек, меняющей свое зарядовое состояние только на начальном участке температурной зависимости тока.

Численная обработка кривых термостимулированного тока гибридным методом [15], основанным на регуляризации Тихонова–Лаврентьева [14,15], позволила определить как вид энергетического распределения $G(W)$ ловушек (рис. 4), так и наиболее вероятные значения энергии активации и частотного фактора. Значения энергии активации для ловушек составили 0.15, 0.3, 0.5, 0.9, 1.3, 1.5 eV. Наиболее вероятные значения частотного фактора равны $6.0 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, $4.0 \cdot 10^8$, $1.0 \cdot 10^7$, $1.0 \cdot 10^6$, $5.0 \cdot 10^5$, $3.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ для ловушек типа A, B, C, D, E и F соответственно (рис. 4). Различие в значениях энергии активации и частотного фактора для каждого континуума ловушек позволяет утверждать, что физическая природа ловушек разная. Наличие в композиции ловушек (E и F) с энергией активации 1.3 и 1.5 eV и близкими значениями частотного фактора (и $5.0 \cdot 10^5$, $3.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ соответствен-

но) позволяет предположить, что они соответствуют внутризонным переходам в нанокластере Si, поскольку ширина запрещенной зоны нанокластера кремния из-за квантово-размерного эффекта [16] составляет не менее 1.5 eV для размера частиц, определенного в данном эксперименте (ширина запрещенной зоны для монокристалла Si не превышает 1.16 eV). Независимо от данных термоактивационного анализа наличие таких ловушек подтверждается данными катодолюминесценции в нанокластерах кремния [17].

В заключение полученные результаты можно резюмировать следующим образом.

Превалирующим механизмом переноса носителей в объеме композита в области комнатных температур и выше является прыжковый механизм переноса с переменной длиной прыжка. В области низких температур доминирует туннельный перенос носителей заряда через диэлектрические прослойки между кремниевыми кластерами. Из совместного анализа статических ВАХ и переходных инжекционных токов была оценена подвижность носителей заряда, величина которой не превышала $6.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Значение концентрации мелких ловушек, обуславливающих перезахват носителей заряда, составляет $0.8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Столь малое значение подвижности носителей заряда свидетельствует о наличии сильного перезахвата на ловушки в процессе переноса инжектированных носителей заряда. Экспериментальные значения концентрации ловушек по данным ВАХ для полученного композита по порядку величины равны полученным для аморфной двуокиси кремния.

Анализ данных термостимулированных токов показал наличие нескольких групп дефектов с сильно различающимися значениями энергии активации и частотного фактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке подпрограммой Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“ и программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

Список литературы

- [1] Хребтов И.А., Маляров В.Г. // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 6. С. 3–17.
- [2] Liddiard K.C. // Infrared Phys. 1996. V. 26. N 1. P. 3–49.

- [3] *Liddiard K.C., Unewiesse M.H., Reinhold O.* // Proc. SPIE. 1994. V. 2225. P. 62–71.
- [4] *Shepeliavyi P.E., Michailovskaya K.V., Indutnyi I.Z.* // Intern. Conferences „Advanced Materials“. Kiev, 1999. P. 92.
- [5] *Михайловская Е.В., Индутный И.З., Шепелявый П.Е.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 2. С. 129–132.
- [6] *Михеева О.П., Сидоров А.И.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 5. С. 79–83.
- [7] *Rafiq M.A., Tsuchiya Y., Mizuta H., Oda S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. 182101.
- [8] *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков. М.: Гослитиздат, 1958. Т. 2. 830 с.
- [9] *Skija L.N., Silin A.R.* // Phys. Stat. Sol. A. 1982. V. 70. P. 43–45.
- [10] *Корзо В.Ф., Черняев В.Н.* Диэлектрические пленки в микроэлектронике. М.: Энергия, 1977. 367 с.
- [11] *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 413 с.
- [12] *Барабан А.П., Коноров П.П., Кручинин А.А.* // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1985. Т. 7. С. 31.
- [13] *Hill R.M.* // Phil. Mag. 1971. V. 24. N 192. P. 1307.
- [14] *Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А.* Термоактивационная спектроскопия высокоомных материалов. М.: Наука, 1991. 320 с.
- [15] *Гороховатский Ю.А., Григорьев Л.В.* // Мат. Международной науч.-техн. конференции по электрической релаксации в высокоомных материалах „Релаксация-94“. СПб., 1994. С. 60–61.
- [16] *Вентер Е.Ф., Голупей Р.Ю., Матвеева Л.О.* // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2001. В. 36. С. 199–212.
- [17] *Kolesnikova E.V., Sitnikova A.A., Sokolov V.I., Zamoryanskaya M.V.* // Solid state Phenomena. 2005. V. 108–109. P. 729–734.