

06

Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния

© Л.В. Григорьев, И.М. Григорьев, М.В. Заморянская,
В.И. Соколов, Л.М. Сорокин

НИИ физики им. В.А. Фока, СПбГУ, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Lev.sorokin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2006 г.

Представлены результаты исследования процессов токопереноса в термически окисленном пористом кремнии. Предложена модель, основанная на совокупности прыжкового и туннельного механизмов переноса заряда. Оценены концентрации центров захвата (ловушек) и подвижность носителей заряда на основе измерений вольт-амперных характеристик при 100 и 300 К.

PACS: 81.05.-t

Введение. Кремниевые нанокompозиты привлекают к себе большой интерес исследователей в связи с тем, что нанокластеры полупроводников приносят в материал совершенно иные оптические и электрофизические свойства по сравнению с гетерогенными композициями на основе микрокристаллических полупроводников и диэлектриков. Уменьшение размеров кристалла полупроводника до размеров нанокластера приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, а также может привести к изменению типа проводимости полупроводника [1]. Кроме того, на межфазной границе нанокластера и окружающего его диэлектрика появляются ловушки с энергией активации, превышающей ширину запрещенной зоны монокристаллического полупроводника. Одним из способов получения кремниевого нанокompозита является термическое окисление пористого кремния [2]. Термически окисленный пористый кремний (ТОПК) представляет собой диэлектрическую матрицу с включениями нанокластеров кремния, размеры которых контролируются условиями окисления. ТОПК совместим с существующей кремниевой технологией, что может обеспечить формирование на поверхности кремниевой пластины в едином технологическом цикле как сенсорных

областей, так и схем усиления и обработки сигнала. Основные параметры сенсорных устройств определяются процессами генерации и рекомбинации носителей заряда, происходящими как в объеме диэлектрика, так и на поверхности раздела диэлектрик–кремниевый кластер [2,3]. В данной работе представлены результаты исследований механизма токового транспорта в нанокompозите, приготовленном термическим окислением нанопористого кремния.

Приготовление экспериментальных образцов. Пластины монокристаллического кремния КДБ-10 ориентации (100) подвергались анодному травлению в растворе 48% HF в горизонтальном реакторе. Анодирование происходило при естественном освещении и плотности тока $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. После промывания в деионизованной воде производилось термическое окисление в парах воды в течение 15 min при температуре 1223 К. После окисления тыльная поверхность образца освобождалась от окисла, и на нее электрохимическим методом наносился слой меди. На поверхность окисленного нанопористого кремния наносились круглые электроды из аквадага (коллоидный углерод). Для снижения поверхностных токов утечки до окисления было проведено скрайбирование поверхности образца. О наличии наночастиц кремния в объеме термического окисла свидетельствовали спектры катодolumинесценции в режиме временного разрешения (рис. 1, *a, b*). Наиболее интенсивная полоса в основном спектре (*a*) имеет максимум 2.1 eV с полушириной 0.45 eV. Эта полоса наблюдается во всех структурах $\text{SiO}_2\text{--Si}$: пленках SiO_2 с включениями нанокластеров кремния, в пленках SiO_x , на интерфейсе $\text{SiO}_2\text{--Si}$. По данным [4], эта полоса связана с присутствием в двуокиси кремния вакансий кислорода. В задержанном спектре (*b*) основной является полоса с максимумом 2.5 eV, что может быть обусловлено излучением двухкоординированного кремния. Наблюдающийся сдвиг этой полосы в красную область (излучение двухкоординированного кремния должно наблюдаться при 2.6 eV [5,6]), по-видимому, связан с особенностями структуры интерфейса $\text{SiO}_2\text{--Si}$ в нанокластерах кремния. В слое ТОПК по результатам электронномикроскопических исследований размеры кремниевых включений лежат в пределах от 70 до 100 nm.

Исследование стационарных вольт-амперных характеристик и кривых релаксации тока. Для установления механизма переноса носителей через нанокompозит исследовались вольт-амперные характеристики (ВАХ), полученные при 100 и 300 К. Для фотостимуляции

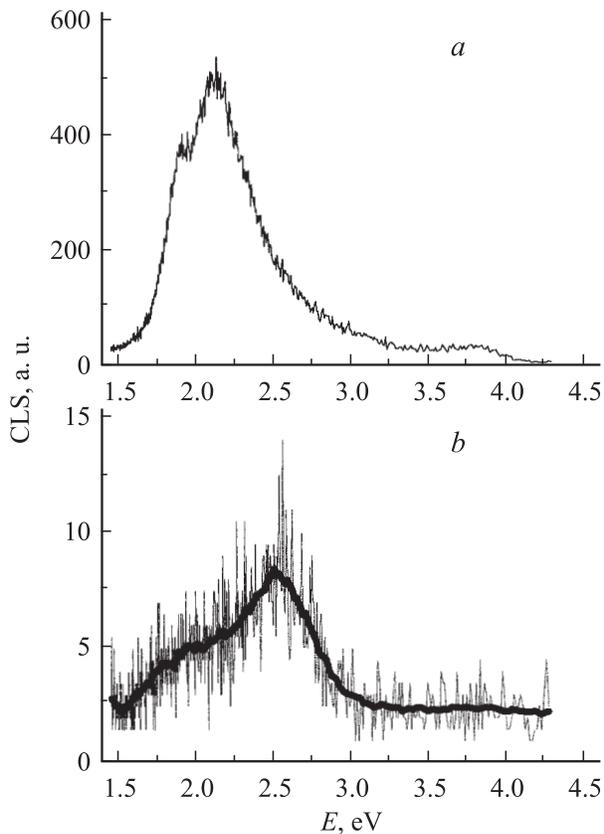


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции термически окисленного пористого кремния в режиме временного разрешения. Спектры (*a*) получены: *a* — при непосредственном возбуждении образца электронами, *b* — через $200\ \mu\text{s}$ после прекращения возбуждения.

приповерхностного слоя нанокластеров кремния образцы подвергались засветке монохроматическим светом с энергией кванта, не превышающей $1.8\ \text{eV}$ (ближний ИК-диапазон). На рис. 2 представлены прямые и обратные ветви ВАХ для обоих случаев. Для сравнения при комнатной температуре были измерены ВАХ пленок термического окисла,

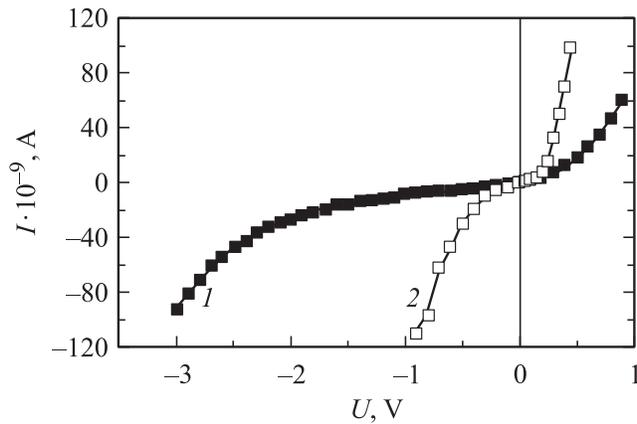


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики термически окисленного пористого кремния: 1 — температура образца 100 К, 2 — температура образца 300 К.

выращенного в том же технологическом цикле на не подвергавшейся анодированию части той же пластины. Начальные участки ВАХ термической SiO_2 хорошо аппроксимируются параболической зависимостью при одном и том же напряжении [7].

Величина тока для случая термической двуокиси кремния составляет 300 fA, а максимальное значение тока для нанокompозита при тех же напряжениях достигает 80 nA, т.е. наблюдаемое сопротивление термической двуокиси кремния на 4–5 порядков превышает сопротивление нанокompозита. Поэтому для описания процесса токопереноса в нанокompозите следует использовать иную модель переноса носителей заряда, отличную от применяемой для описания транспорта носителей в слое термической двуокиси кремния.

Величина энергетического барьера на границе Si– SiO_2 для электронов на основании данных фотоэмиссионных измерений и инжекционных ВАХ составляет около 2.7 eV, при этом величина потенциального барьера для дырок превышает величину потенциального барьера для электронов [8]. Значение напряженности электрического поля на границе сферической проводящей частицы со средним радиусом 40 nm составляет, согласно [9], 5.4 kV/cm. Таким образом, перенос инжектированных носителей заряда может происходить благодаря сумме меха-

Значения концентраций ловушек и эффективной подвижности носителей заряда в термически окисленном пористом кремнии

| Температура, К | Полярность | U_0 , В | b | | n_t , cm^{-3} | μ , $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ |
|-------------------|------------|--------------|-----------|-----------|-----------------------------|--|
| | | | $U < U_0$ | $U > U_0$ | | |
| 300 | + | 0.17 | 0.75 | 1.8 | $3.7 \cdot 10^{19}$ | $4.8 \cdot 10^{-8}$ |
| | - | 0.4 | 0.45 | 1.78 | $8.8 \cdot 10^{19}$ | $3.4 \cdot 10^{-8}$ |
| 100 | + | | | | $3.4 \cdot 10^{19}$ | $2.8 \cdot 10^{-8}$ |
| | - | 1.14 | 0.89 | 1.21 | $3.3 \cdot 10^{19}$ | $1.4 \cdot 10^{-8}$ |

низмов: туннелирования сквозь трапецевидный потенциальный барьер (полупроводник–диэлектрик–полупроводник) и прыжкового транспорта по континууму локализованных состояний [10,11], находящихся вблизи середины запрещенной зоны диэлектрика.

ВАХ измерялись при 100 и 300 К при положительных и отрицательных полярностях подаваемого на верхний электрод напряжения. Во всех случаях функциональная зависимость тока от напряжения описывается выражением $I \sim U^b$, где показатель b скачком увеличивается при превышении некоторого порогового напряжения U_0 , величина которого зависит от температуры и полярности. В таблице приведены экспериментальные значения порогового напряжения U , показателя степени b токовой зависимости, а также значения концентрации ловушек и эффективной подвижности. Значения эффективной подвижности были вычислены по формуле, приведенной в [7]. В этой формуле в качестве толщины диэлектрического слоя взято среднее расстояние между кластерами кремния по данным электронно-микроскопических исследований. Для численного расчета концентрации мелких ловушек n_t формулы, приведенные в [7], были модифицированы путем объединения констант в одну величину к виду (1) и (2):

$$n_t = 2.21 \cdot 10^{20} \cdot U_0, \quad (1)$$

$$n_t = 0.29 \cdot 10^{20} \cdot U_0. \quad (2)$$

Формула для расчета концентрации ловушек (1) использовалась для обработки обеих ветвей вольт-амперной характеристики, измеренной при 300 К, формула (2) — для обработки отрицательной и положительной ветвей вольт-амперной характеристики, полученной при 100 К.

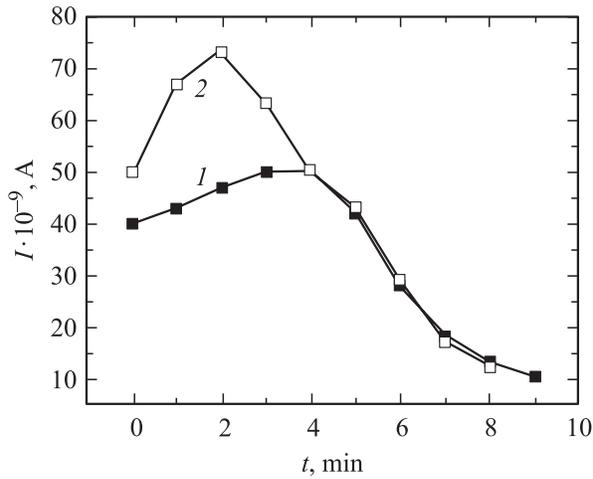


Рис. 3. Временная зависимость переходных инжекционных токов в термически окисленном пористом кремнии: 1 — 100 К, 2 — 300 К.

Для оценки значений подвижности в сравнении с данными, полученными из анализа ВАХ, были проведены исследования временной зависимости инжекционных переходных токов через наноккомпозит [7]. Измерялись токи изотермической релаксации при приложении к структуре скачка напряжения в 1 В. Измерения проводились при 100 и 300 К. Семейство кривых инжекционного переходного тока представлено на рис. 3. На зависимости переходного тока от времени наблюдается максимум, положение которого во времени t_1 позволяет независимым образом оценить величину эффективной подвижности μ_{eff} носителей заряда. Положения максимумов тока соответствуют значениям времен в 120 и 300 с, таким образом, согласно [7], имеем:

$$\mu_{\text{eff}} = 5.9 \cdot 10^{-9} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s) при 100 К;}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ (cm}^2/\text{V} \cdot \text{s) при 300 К.}$$

Полученные значения подвижности носителей заряда незначительно отличаются от значений, полученных из анализа статических ВАХ для аналогичных образцов наноккомпозита.

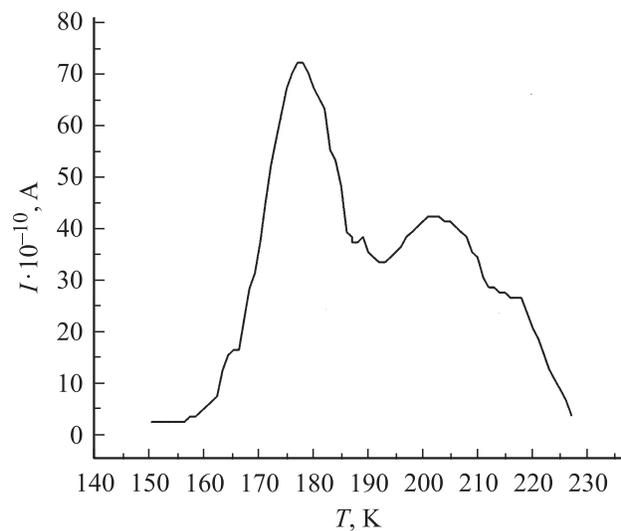


Рис. 4. Температурная зависимость термостимулированного тока проводимости в термически окисленном пористом кремнии. Скорость нагрева 0.2 K/s.

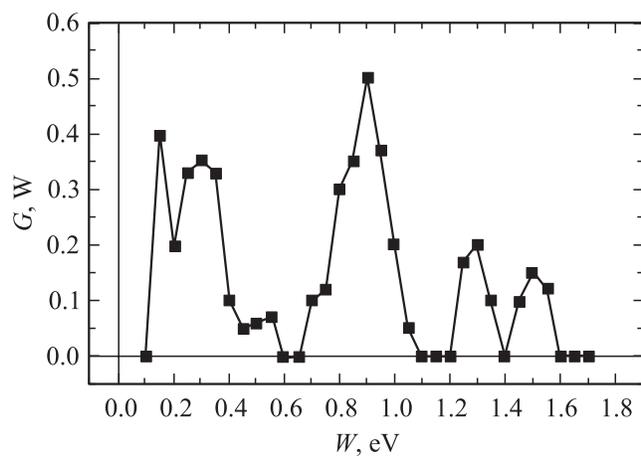


Рис. 5. Функция распределения ловушек $G(W)$ по энергии активации W в термически окисленном пористом кремнии.

В случае неупорядоченных систем, каковой является исследуемый наноккомпозит, центры захвата носителей будут распределены по энергии активации. Знание энергетического распределения ловушек может быть использовано для селективного изменения зарядового состояния отдельных групп ловушек. Для определения энергии активации ловушек, сформированных в термически окисленном пористом кремнии, были проведены измерения термостимулированных токов проводимости (рис. 4). Численное восстановление проводилось с помощью метода регуляризации Тихонова–Лаврентьева [13,14]. Результаты численного восстановления функции энергетического распределения ловушек приведены на рис. 5, из которого видно, что в термически окисленном пористом кремнии (по-видимому, на межфазных границах) присутствуют группы ловушек с энергиями активации W , равными: 0.15, 0.3, 0.9, 1.3 и 1.5 eV.

Выводы. В ТОПК имеются включения нанокластеров Si. Преваляющим механизмом переноса носителей в области комнатных температур является прыжковый 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 оценена подвижность носителей заряда, величина которой не превышает $4.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$. Концентрация мелких ловушек, обуславливающих перезахват носителей заряда, не превышает $3.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Столь малое значение подвижности носителей заряда свидетельствует о наличии сильного перезахвата на ловушки в процессе переноса инжектированных носителей заряда. Значение концентрации ловушек меньше на два порядка величины значений, полученных для аморфной двуокиси кремния [12]. Существенное различие во временах релаксации захваченных на ловушки носителей заряда, для случаев измерений при комнатной температуре и при 100 К, приводит к накоплению заряда в объеме композита.

Работа частично поддержана грантами в рамках программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“, Программы президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] Венгер Е.Ф., Голипей Р.Ю., Матвеева Л.О. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2001. В. 36. С. 199–212.
- [2] Соколов В.И., Сорокин Л.М., Калмыков А.Е. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1316–1322.
- [3] Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Жаркова Э.А. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. В. 4. С. 490–495.
- [4] Гриценко В.А. Структура и электрическая структура аморфных диэлектриков в кремниевых МДП-структурах. Новосибирск: Наука, Сиб. изд. фирма, 1993. 199 с.
- [5] Заморянская М.В., Соколов В.И., Колесникова Е.В. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 6. С. 989–994.
- [6] Zamyanskaya M.V., Sokolov V.I. // Solid State Phenomena. 2005. V. 108–109. P. 649–654.
- [7] Lampert M.A., Mark P. Current Injection in Solids. N.Y.: Academic, 1970. (Moscow: Mir, 1973. 413 p.)
- [8] Skija L.N., Silin A.R. // Phys. Stat. Solidi A. 1982. V. 70. P. 43.
- [9] Сканава Г.И. Физика диэлектриков. М.: Физматлит, 1958. Т. 2. 830 с.
- [10] Hill R.M. // Phil. Mag. 1971. V. 24. N 192. P. 1307.
- [11] Корзо В.Ф., Черняев В.Н. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. М.: Энергия, 1977. 367 с.
- [12] Барабан А.П., Коноров П.П., Кручинин А.А. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1985. В. 7. С. 31.
- [13] Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная спектроскопия высокоомных материалов. М.: Наука, 1991. 320 с.
- [14] Гилязов С.Ф. Методы решения линейных некорректных задач. М.: Изд-во МГУ, 1987. 128 с.