

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЕМКОСТЬ В ДИОДАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© *Е.В.Астрова, С.В.Белов, А.А.Лебедев*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 18 мая 1995 г.)

Исследованы вольт-фарадные характеристики и спектры термостимулированной емкости в светоизлучающих диодах на основе пористого кремния. Обнаружен ряд особенностей, отличающих эти характеристики и спектры от МДП-структур и диодов Шоттки. Полученные результаты интерпретируются как перезарядка глубоких ловушек в структуре. Сделана оценка их параметров и концентрации:  $E_t \approx 0.5 \dots 0.7$  eV,  $N_t \approx 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>.

Открытие эффективной видимой фотолюминесценции пористого кремния (ПК) и кремний-водородных пленок (КВП) вызвало большой интерес к этим материалам [1-4]. Этот интерес возрос после создания электролюминесцентных диодов на базе ПК и КВП [5-7]. Спектры излучения и некоторые другие свойства диодов были изучены достаточно подробно, однако электрические свойства структур металл-ПК (или КВП)-Si исследованы еще явно недостаточно. В частности, почти не изучены свойства локальных центров как в объеме, так и на поверхности кристаллитов, хотя в своих работах Кох с соавторами [8] развивает модель излучательной рекомбинации именно через поверхностные состояния. В настоящей работе мы для исследования упомянутых выше структур применили известный метод — термостимулированную емкость (ТСЕ) [9-11].

### 1. Образцы и методы измерения

Для изготовления слоев ПК или КВП исходный полированный *p*-Si с удельным сопротивлением  $2.5 \Omega \cdot \text{cm}$  травили в растворах на основе HF. Для изготовления контрольных диодов Шоттки поверхность кремния очищали в травителе CP-4. Толщина пористого слоя составляла  $\sim 0.05 \mu\text{m}$  как в случае химической пленки, так и в случае слоя, полученного электрохимическим анодированием. Металлический электрод диаметром 1 mm формировали путем напыления в вакууме Al или Ag. Все исследованные структуры имели хорошую выпрямляющую вольт-амперную характеристику (ВАХ), причем пропускное направление было при положительном напряжении на подложке  $V_s > 0$ .

Измерение емкости проводилось мостовым методом с автоматической компенсацией проводимости на частоте  $f = 100$  kHz в диапазоне

температур 77–350 К. Прямое напряжение, подаваемое на структуру, ограничивалось протекающим через нее током  $\leq 100 \mu\text{A}$  и составляло 0.6–4.0 V для разных образцов. Обратное смещение ограничивалось возможностями измерительной установки и не превышало 10 V. Скорость нагрева образца при измерении ТСЕ составляла 20 K/min.

## 2. Результаты измерений и обсуждение

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структур Me-KBП-Si при 300 К имели резкую ступеньку в области напряжений  $V_s$ , близких к нулю (рис. 1). Небольшие изменения  $V_s$  в этой области приводили к сильному изменению емкости: в 3.5 раза при изменении напряжения  $\Delta V_s = 1.5 \text{ V}$ . В этой области напряжений при 300 К значение емкости  $C$  при изменении  $V_s$  устанавливается не сразу и скорость релаксации  $C$  зависит от температуры. Значения постоянной времени релаксации емкости одной из структур приведены в табл. 1. Вычисленная из этих данных (табл. 1) энергия активации процесса релаксации емкости составляет порядка 0.78 eV, и ее физическая природа не совсем ясна. Как показали предварительные измерения [12,13], удельное сопротивление KBП порядка  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ , и формирование в исследуемых диодах ВФХ типа МДП-структур вполне возможно. Однако, как было сказано выше, рассматриваемые структуры имеют довольно хорошую выпрямляющую ВАХ с прямым током порядка  $I = 100 \mu\text{A}$  при  $V_s = +1 \text{ V}$  приложенного напряжения при диаметре 1 mm и  $T = 300 \text{ K}$ . Зависимость  $I(T)$  в интервале температур 150–310 К сравнительно слабая:  $I \sim \exp(-0.072 \text{ eV}/kT)$ . Противоречие между ВФХ (схожей с характеристикой МДП структуры) и ВАХ (схожей с диодной характеристикой) связано, по-видимому, не столько с токами утечки по поверхности,

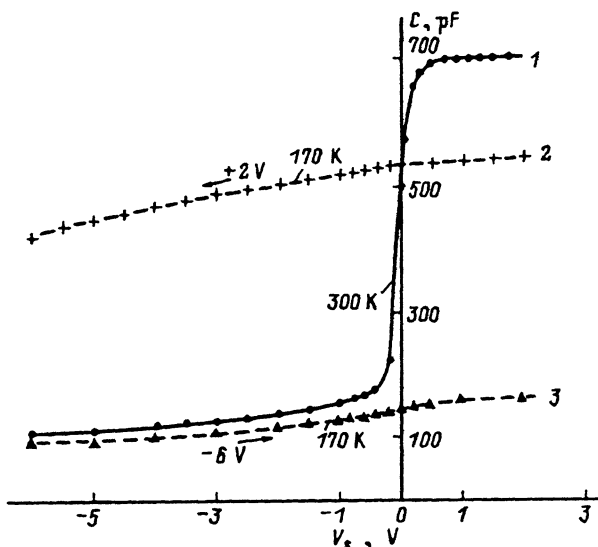


Рис. 1. Стационарные вольт-фарадные зависимости емкости структуры металл-KBП-Si при разных температурах и условиях охлаждения. 1 — при  $T = 300 \text{ K}$ , 2 — охлаждение проведено при прямом смещении +2 V, 3 — охлаждение при обратном напряжении -6 V.

Постоянная времени релаксации емкости  $\Theta$   
при переключении напряжения с  $V_s > 0$  на  $V_s < 0$

T, K	$\Theta$ , s	
	$V_s$ от +0.9 до -0.2 V	$V_s$ от +0.6 до -0.8 V
320	15	—
297	242	21
270	2840	700

сколько с неоднородной структурой КВП, которая, возможно, представляет собой нанокристаллы кремния, распределенные в некоторой субстанции, причем разные составляющие пленки могут иметь разную ширину запрещенной зоны. Таким образом, ток протекает только в незначительной части площади поверхности пленки, а остальная ее часть является хорошим диэлектриком. В результате структура в целом имеет ВФХ, аналогичную характеристике МДП.

Проведенные ранее измерения ВАХ диодов в КВП показали, что их можно вполне удовлетворительно объяснить теорией токов, ограниченных пространственным зарядом при наличии центров с глубокими уровнями в диэлектрике [14,15]. Оценка эффективной концентрации глубоких уровней из участка быстрого роста тока дала значение  $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Предварительные импульсные измерения показали, что постоянная времени опустошения этих глубоких уровней при 300 К составляет не более нескольких десятков миллисекунд.

Из значений емкости в области обогащения можно оценить толщину слоя диэлектрика  $d$  по формуле плоского конденсатора. Ранее была определена относительная диэлектрическая постоянная КВП, равная 3.9 [12]. Тогда  $d \approx 0.032 \mu\text{m}$ , что неплохо согласуется с толщиной КВП. Типичное напряжение плоских зон [16] в исследуемых структурах  $V_{FB} \approx -0.05 \text{ V}$ , что свидетельствует об отсутствии встроенного заряда в диэлектрике.

При низких температурах релаксация емкости значительно замедляется, и в формировании ВФХ большую роль играют глубокие центры. На рис. 1 приведены ВФХ, полученные в результате охлаждения структуры до 170 К при прямом смещении +2 В и при обратном напряжении  $V_s = -6 \text{ V}$ . Состояния с большой и малой емкостью «замораживаются», и переход из одного состояния в другое за реальный промежуток времени возможен только при повышении температуры.

На рис. 2,а показан спектр ТСЕ, записанный при разных напряжениях обратного смещения. Диод охлаждался при  $V_s = +1 \text{ V}$ , затем производилось переключение  $V_s$  и записывалась зависимость  $C(T)$ . Из этого рисунка видно, что ступенчатое уменьшение емкости происходит в диапазоне  $T = 250 - 300 \text{ K}$ , а сама ступенька сдвигается в сторону меньших температур по мере роста обратного смещения. В соответствии с традиционными представлениями емкостной спектроскопии глубоких центров [10] уменьшение емкости при нагреве интерпретируется как термостимулированное освобождение ловушек неосновных носителей тока, т. е. уровней в верхней половине запрещенной зоны для полупроводника  $p$ -типа проводимости, как в нашем случае. Обычно предвари-

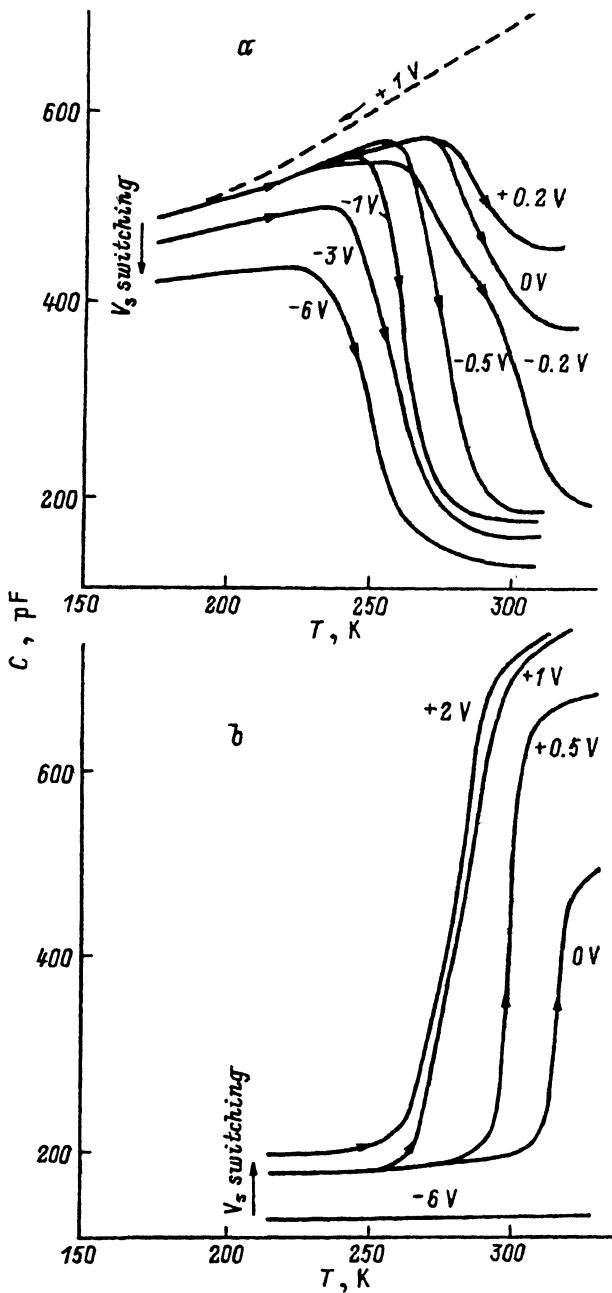


Рис. 2. Спектр термостимулированной емкости структуры металл-КВП-Si, записанный после охлаждения при прямом смещении  $V_s = +1$  V во время нагрева при разных напряжениях, указанных на кривых (a) и после охлаждения при обратном напряжении  $V_s = -6$  V при разных  $V_s > 0$  (b).

Параметры глубокого центра  
 в диоде с химической пленкой (КВП)

$V_s, V$	$T_{1/2}, K$	$E_t, eV$ $\sigma_n, 10^{-15} \text{ cm}^2$	$N_t/N_a$	$N_t, \text{ cm}^{-3}$
-6	251	0.476	3.63	$2.90 \cdot 10^{16}$
-3	259	0.491	3.67	$2.93 \cdot 10^{16}$
-1	262	0.498	3.75	$3.00 \cdot 10^{16}$
-0.5	275	0.523	3.68	$2.94 \cdot 10^{16}$
0	288	0.549	0.85	$0.68 \cdot 10^{16}$

тельное заполнение ловушек производят путем инжекции неосновных носителей при пропускании прямого тока через диод. Кинетика этого процесса заполнения слабо зависит от температуры. В исследованных же диодах на КВП заполнить ловушки электронами при низкой температуре не удается.

Этот эффект может быть связан с несколькими причинами. В частности, контакт Me-КВП является, по сути дела, барьером Шоттки, и возможно, что инжекция неосновных носителей через него резко уменьшается с понижением температуры. Другой причиной крайне медленного захвата электронов на глубокие уровни может быть потенциальный барьер вокруг этих центров. Барьер может быть связан с отталкивающим потенциалом многозарядного локального центра или же группы близко расположенных однозарядных центров.

Еще одно предположение основано на том, что в КВП существуют наноструктуры с разной шириной запрещенной зоны и возникают своеобразные гетеропереходы. Преодоление энергетического барьера на границе гетероперехода и перезарядка областей возможны только при относительно высокой температуре. Возможно также, что такой барьер существует на поверхности в ПК.

Из ВФХ была сделана оценка энергии активации процесса перезарядки в КВП. Согласно обычной модели, развиваемой для локального центра, его энергию активации  $E_t$  можно вычислить из формулы

$$\frac{E_t}{kT_{1/2}} = \ln \left( \frac{\sigma_n V_n N_c T_{1/2}}{\beta \ln 2} \right) - \ln \left( \frac{E_t}{kT_{1/2}} \right), \quad (1)$$

где  $T_{1/2}$  — температура, соответствующая половине высоты ступеньки,  $\sigma_n$  — сечение захвата электронов на центр,  $V_n$  — средняя тепловая скорость электронов,  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $\beta = 20 \text{ K/min}$  — скорость нагрева образца. Величины  $\sigma_n$ ,  $V_n$  и  $N_c$  нам практически неизвестны. Если принять значения, типичные для кремния ( $V_n = 1.5 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ ,  $N_c = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\sigma_n \approx 1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ ), то для разных напряжений смещения  $V_s$  получаются разные значения  $E_t$  (табл. 2).

Определение средней объемной концентрации центров производилось по формуле

$$N_t = N_a \left[ \left( \frac{C_0}{C_\infty} \right)^2 - 1 \right], \quad (2)$$

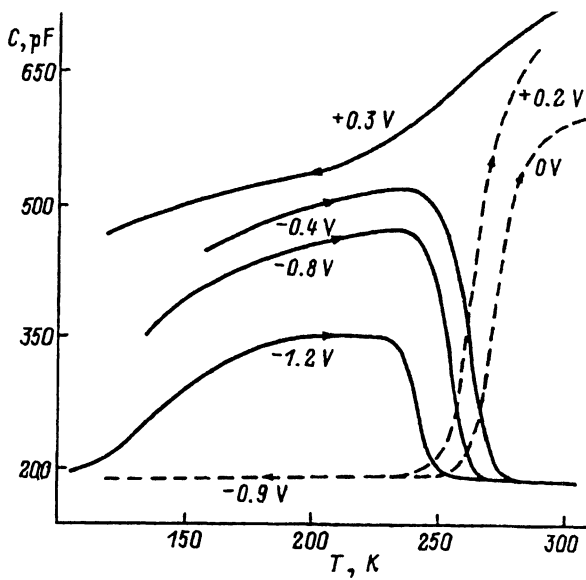


Рис. 3. Спектры ТСЕ диода с анодным ПК.

Сплошные линии — охлаждение при  $V_s > 0$ , нагрев при  $V_s < 0$ , пунктир — наоборот.

где  $N_a = 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  — концентрация мелких акцепторов,  $C_0$  и  $C_\infty$  — емкость структуры до и после перезарядки глубоких уровней. Результаты расчета сведены в табл. 2, из которой видно, что концентрация перезаряжающихся глубоких центров велика: в три с лишним раза больше, чем концентрация основной легирующей примеси, и составляет  $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

Спектры ТСЕ были обработаны также по методу Изваряна [17]. При этом учитывалось, что максимальная скорость изменения емкости  $dC_n/dT = 12 \text{ pF/K}$  и она имеет место при  $T = T_{1/2}$ . В результате установлено, что для  $V_s = -6 \text{ V}$  энергия ионизации  $E_t = 0.53 \text{ V}$ ,  $\sigma_n = 5.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$ , для  $V_s = -0.5 \text{ V}$   $E_t = 0.64 \text{ eV}$ ,  $\sigma_n = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2$ . Эти значения удовлетворительно согласуются с данными табл. 2, но тем не менее не позволяют однозначно определить параметры глубокого уровня, исходя из предпосылки, что это дискретный объемный глубокий центр.

Ступенька в ТСЕ наблюдается и в случае, если диод охлаждается при обратном смещении, а затем нагревается (рис. 2, b). Быстрый рост емкости в этом случае наблюдается в том же температурном интервале, что и при обратном смещении. Создается впечатление, что

Таблица 3

Концентрация глубоких центров в диоде с анодным ПК

$V_s, \text{ V}$	$N_t/N_a$	$N_t, \text{ cm}^{-3}$
-1.2	1.44	$1.5 \cdot 10^{16}$
-0.8	3.39	$2.71 \cdot 10^{16}$
-0.4	4.31	$3.44 \cdot 10^{16}$

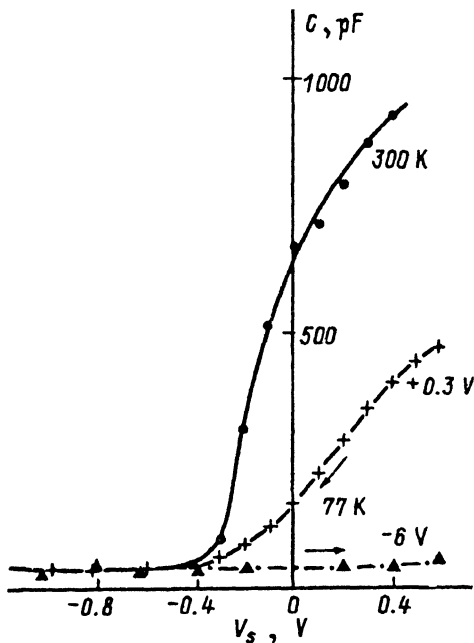


Рис. 4. ВФХ диода с анодной пленкой ПК при комнатной температуре и  $T = 77$  К (в разных режимах охлаждения).

неосновные носители тока при  $T \leq 250$  К находятся в «замороженном» состоянии и не могут образовать инверсный слой. Природа этого «замороженного» состояния неясна и связана, скорее всего, с потенциальными барьерами на гетерограницах в КВП.

Рассмотрим теперь спектры ТСЕ диодов, содержащих анодный ПК (рис. 3). Картина очень похожа на вышеописанную для КВП. Перезарядка уровней происходит примерно в том же температурном интервале, а их концентрация (табл. 3) близка к значениям, полученным для КВП. На ВФХ (рис. 4) исследованных структур с анодным ПК ступенька емкости не такая резкая, как в структурах с КВП при 300 К (рис. 1). Такая же картина с более пологой ступенькой наблюдалась в структурах с КВП при промежуточных температурах  $70 < T < 300$  К. В контрольных диодах с барьерами Шоттки, изготовленных на том же кремнии, ВФХ имеют вид, типичный для таких диодов. Емкость  $C(T)$  хорошо воспроизводится как при нагреве, так и при охлаждении диода, т. е. какие-либо ступеньки ТСЕ отсутствуют. Следовательно, все отмеченные выше особенности ВФХ и ТСЕ обусловлены слоем ПК или КВП.

Таким образом, в структурах Me-ПК-Si или Me-КВП-Si заполнение глубоких центров является термоактивируемым процессом. Такой характер заполнения глубоких центров, по-видимому, обусловил наблюдавшуюся нами ранее зависимость высоты пика DLTS в аналогичных структурах на основе *n*-Si [12]: за фиксированное время импульса заполнения основными носителями тока при низкой температуре успевала заполниться только часть центров, и высота соответствующего пика уменьшалась с понижением температуры.

Трудно объяснить в рамках традиционных представлений емкостной спектроскопии глубоких центров и зависимость скорости эмиссии электронов от напряжения. Зависимость такого рода наблюдалась ранее в некоторых работах, например в [18], для МДП-структур на GaAs со слоем диэлектрика  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В этой работе предполагается, что на границе с диэлектриком в полупроводнике имеется слой, компенсированный глубокими центрами дефектов. Поскольку концентрация дефектов велика, то уровень Ферми оказывается «закрепленным» вблизи середины запрещенной зоны. Изменение внешнего напряжения обуславливает смещение квазиуровня Ферми относительно глубокого уровня (или полосы уровней с высокой плотностью состояний) и приводит к перезарядке уровней. Очень схожие с нашими экспериментальные результаты были получены в [19] на границах зерен в кремнии. Автор приводит данные о «замораживании» носителей на глубоких состояниях границы и об изменении скорости эмиссии при изменении напряжения обратного смещения при записи спектра DLTS.

Интересно, что в предлагаемой в [19] модели заполнение ловушек происходит при подаче большого смещения на структуру, а эмиссия с них носителей происходит при уменьшении этого напряжения. При этом в сплошной энергетической полосе состояний на границе при большем напряжении заполняются основными носителями уровни вплоть до более мелких. В результате пик DLTS смещается в низкотемпературную область, указывая на эмиссию с более мелких уровней.

Такой подход не противоречит и нашим экспериментальным данным, если считать, что мы тоже имеем дело с полосой глубоких состояний: чем больше напряжение обратного смещения, тем более мелкие ловушки мы перезаряжаем, заполняя их при этом основными носителями (дырками). Соответственно скорость эмиссии с мелких уровней оказывается выше, и ступенька TSE сдвигается вниз по температуре. К сожалению, кинетика перезарядки ловушек в слое объемного заряда при изменении внешнего смещения на структуре остается не вполне понятной. Можно предположить, что в нашем случае эта перезарядка состояний, расположенных вблизи середины запрещенной зоны Si, обусловлена генерационно-рекомбинационным обменом носителями заряда с обеими разрешенными зонами. Представить себе это можно следующим образом. Изменение напряжения в сторону  $V_s < 0$ , что соответствует росту обратного смещения на структуре, приводит к расширению слоя объемного заряда в переходном слое, где  $E_F \approx E_t$  — стационарное заполнение ловушек происходит со скоростью  $e_p \approx C_p$ , где  $e_p$  и  $C_p$  — скорость эмиссии и захвата дырок на глубокие центры соответственно. Поскольку концентрация ловушек велика, то это приводит к сильному изменению емкости. Температура сильно меняет скорость установления стационарного состояния.

В результате проведенных измерений было установлено, что формирование слоя ПК на поверхности монокристалла приводит к появлению области, содержащей глубокие ловушки электронов. Энергия ионизации обнаруженных центров, скорее всего, расположена в полосе состояний и близка к середине зоны Si, а их концентрация составляет  $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Эти параметры неплохо согласуются с параметрами уровней, приписываемых оборванным связям в ПК и наблюдаемых с помощью ЭПР [8].



Таким образом, структуры Me-ПК(КВП)-Si имеют ВФХ, хотя и сходные с характеристиками МДП-структур, но имеющие в то же время существенные отличия, которые плохо согласуются с традиционными представлениями емкостной спектроскопии. К таким особенностям относятся отсутствие захвата, вернее очень медленный захват, носителей на глубокие уровни и «замораживание» емкости в режиме обогащения при низкой температуре. Необычным является также смещение ступеньки ТСЕ по температуре при изменении приложенного к структуре напряжения, сравнительно большой сквозной ток через структуру при ВФХ, характерной для МДП-приборов. Все эти особенности показывают, что ПК и, особенно, КВП являются сложными структурами, которые, вероятно, содержат области с разной шириной запрещенной зоны.

### Список литературы

- [1] Canham L.T. MRS, Proc. **283** (1992).
- [2] Koyama H., Araki M., Yamamoto Y., Koshida N. J. Appl. Phys. **30**, 3606 (1991).
- [3] Fathauer R.W., George T., Kswndzov A., Vasquez R.P. Appl. Phys. Lett. **60**, 995 (1992).
- [4] Старухин А.Н., Лебедев А.А., Разбирин Б.С., Капитонова Л.М. Письма в ЖТФ **18**, **16**, 60 (1992).
- [5] Halimaovi A., Oules C., Bomchil G. Appl. Phys. Lett. **59**, **3**, 304 (1991).
- [6] Koshida N., Koyama H. Appl. Phys. Lett. **60**, 347 (1992).
- [7] Белов С.В. Письма в ЖТФ **18**, **24**, 16 (1992).
- [8] Koch F., Petrova-Koch V., Muschik T., Nikolov A., Gavrilenko V. MRS, Proc. **283**, 197 (1992).
- [9] Sah C.T. Sol. Stat. Electron. **19**, **12**, 975 (1976).
- [10] Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л. (1981). 176 с.
- [11] Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М. (1985). 264 с.
- [12] Астрова Е.В., Белов С.В., Лебедев А.А. ФТП **28**, **2**, 332 (1994).
- [13] Астрова Е.В., Лебедев А.А., Ременюк А.Д., Рудь Ю.В. ФТП **28**, **3**, 494 (1994).
- [14] Ламперт М., Марк П.Л. Инжекционные токи в твердых телах. Пер. с англ. М. (1973). 416 с.
- [15] Белов С.В., Зайцев О.А., Лебедев А.А. Письма в ЖТФ **21**, **3**, 30 (1995).
- [16] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М. (1984). Кн. 1. 456 с.
- [17] Изворян А.А. ФТП **21**, **1**, 160 (1987).
- [18] Сальман Е.Г., Коршунов А.Н., Вертопрахов В.Н. Препринт Ин-та неорганической химии СО АН СССР № 90-07. Новосибирск (1990).
- [19] Broniatowski A. Phys. Rev. **B36**, **11**, 5895 (1987).