

Электрические и фотоэлектрические характеристики диодных структур *n*-Si/пористый кремний/Pd и влияние на них газообразного водорода

© С.В. Слободчиков, Д.Н. Горячев, Х.М. Салихов, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 июня 1998 г. Принята к печати 25 июня 1998 г.)

Исследованы вольт-амперные характеристики и фотоэдс диодных структур Pd/*por*-Si/*n*-Si в интервале температур 106–300 К. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики при комнатной температуре экспоненциальна с коэффициентом неидеальности $n \gtrsim 12$. При низкой температуре и высоком уровне инжекции зависимость тока от напряжения носит степенной характер с показателем степени, равным 4.1. Обнаружено усиление фототока при увеличении обратного смещения; коэффициент усиления достигал значения 10^3 при смещении более 10 В и при 106 К. Сделан вывод о преобладании механизма двойной инжекции носителей заряда в процессе переноса тока через пористый слой. При воздействии газообразного водорода фотоэдс уменьшается по величине на 3, а темновые токи — на 1 порядок. Исследованные структуры характеризуются значительными релаксационными временами как нарастания токов, так и восстановления токов и фотоэдс — после воздействия водорода. Влияние водорода на фотоэлектрические характеристики связывается с образованием дополнительного дипольного слоя на границе Pd/*por*-Si, понижающего барьер Шоттки.

Введение

Основное внимание исследователей пористого кремния (*por*-Si) и диодных структур на его основе уделяется явлениям фото- и электролюминесценции, их зависимости от условий получения и структуры пористых слоев. Меньше изучались электрические и фотоэлектрические характеристики таких структур и, в частности, структур металл/*por*-Si. Эти исследования, однако, представляют интерес как в отношении механизма токопереноса в таких диодных структурах, так и в связи с возможными практическими применениями. В работе [1] были изложены результаты исследования МОП структур с палладиевым контактом на основе монокристаллического *p*- и *n*-Si и было показано, что могут быть созданы высокочувствительные детекторы водорода.

В этом сообщении мы излагаем результаты измерений вольт-амперных характеристик, фотоэдс и фототока в структурах Pd/*por*-Si/*n*-Si и влияния на них газообразного водорода.

Методика эксперимента

Слои *por*-Si изготавливались путем анодирования поверхности *n*-Si (100) с $\rho = 2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ в смеси 48%-й плавиковой кислоты с этанолом (1 : 1) в течение 10 мин при плотности тока 10 мА/см^2 с платиновым контр-электродом. Предварительно на обратной стороне кремниевой пластины создавался омический контакт путем сплавления алюминия и последующего напыления золота. Во время электролиза на образец фокусировался свет 100-Ваттной лампы накаливания, снабженной светофильтром, прозрачным в области инфракрасного (ИК) излучения. Такая интенсивность света была достаточна для полного распрямления зон у поверхности кремния.

Металлизация поверхности *por*-Si производилась путем катодного осаждения палладия из аминохлоридного электролита $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ при плотности тока 1 мА/см^2 в течение 10 мин. Расчетная толщина слоя палладия составляла 100 нм.

При измерениях электрических и фотоэлектрических характеристик применялись стандартные методики с использованием монохроматора SPM-2 и графитового источника излучения. Импульсная подача H_2 осуществлялась по методике работы [1].

Электрические характеристики

На рис. 1 представлены прямые ветви (отрицательный потенциал на подложке) вольт-амперных характеристик (ВАХ), снятых при $T = 106$ и 300 К. При обеих температурах в интервале токов до $I \simeq 10^{-6} \text{ А}$ характерна зависимость $I \sim \exp(qV/nkT)$ с $n \gtrsim 12$. При более высоких уровнях инжекции при $T = 106 \text{ К}$ экспоненциальный ход сменяется степенной зависимостью $I \sim V^{4.1}$.

Высокие значения коэффициента неидеальности ВАХ (n) типичны для структур Шоттки на *por*-Si, причем, если в структурах Al/*por*-Si/*p*-Si значения n не превышают 10 [2], то для структуры Au/*por*-Si/*p*-Si в работах [3,4] приводятся значения $55 \div 60$. На подложках *n*-типа и при электрохимическом или химическом нанесении металлического контакта параметры диодов улучшаются, поэтому полученные значения n можно считать нормальными для контактов Шоттки из благородных металлов. Переход к степенной зависимости тока от напряжения при высоких напряжениях и низких температурах

$$I \sim V^m \quad (1)$$

позволяет объяснить механизм токопереноса двойной инжекцией носителей в пористый слой — инжекцией

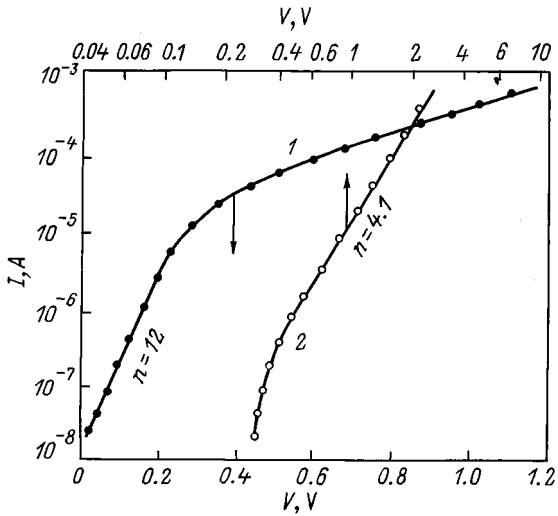


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики (пропускное направление) структур Pd/*por*-Si/*n*-Si. Температура, К: 1 — 300 (нижняя шкала), 2 — 106 (верхняя шкала).

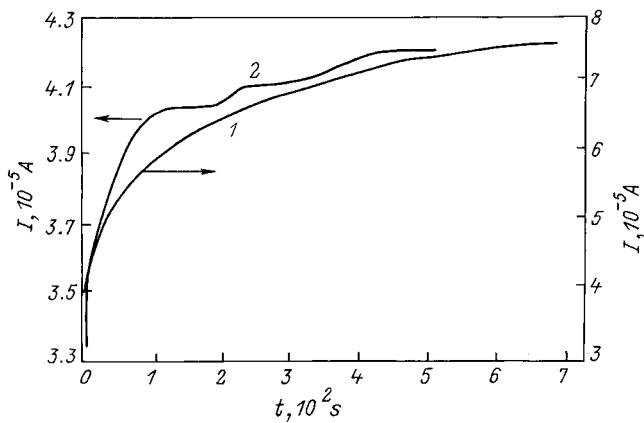


Рис. 2. Кривые нарастания прямого тока при ступенчатом включении напряжения для образцов Pd/*por*-Si/*n*-Si.

электронов из подложки *n*-Si через гетерограницу Si/*por*-Si и дырок через барьер Шоттки. Очевидно, что при любой полярности приложенного напряжения коэффициенты инжекции электронов и дырок не будут идеальными, т. е. отношения I_n/I и I_p/I будут меньше 1. Однако прямое направление тока будет характеризоваться более высоким коэффициентом инжекции электронов в пористый слой по сравнению с инжекцией дырок. При монотонном распределении инжектированных в *por*-Si носителей и при наличии активных центров захвата коэффициент неидеальности n пропорционален $\text{ch}(W/L)$, где W — толщина пористого слоя, а L — длина диффузионного смещения [5]. При $W \gg L$ коэффициент n может достигать больших значений, что и наблюдается в наших структурах.

При росте уровня инжекции возрастает рекомбинация в приповерхностных областях *por*-Si как на границе

с Pd, так и на гетерогранице с подложкой. Распределение инжектированных носителей в слое *por*-Si становится немонотонным, что приводит к изменению вида ВАХ от экспоненциального к степенному типу (1). Показатель степени m при $W > L$ и неидеальности инжектируемых контактов равен 4 [5], что соответствует экспериментальным данным.

Характерными для прямых ВАХ являются большие времена нарастания прямого тока при ступенчатом приложении напряжения (рис. 2). Наличие "ступенек" на некоторых кривых (рис. 2, кривая 2) свидетельствует об участии в процессах захвата и рекомбинации нескольких уровней с разными характеристическими временами. Оценивая их глубину по времени теплового освобождения, получаем интервал энергий $E_{ti} \approx 0.80-0.90$ эВ.

Фотоэлектрические характеристики

Переходя к рассмотрению результатов измерения фотоэффекта в этих структурах, отметим, прежде всего, что спектральные характеристики как фотоэдс, так и фототока не обнаруживают в коротковолновой части спектра особенностей, соответствующих широкозонному *por*-Si и наблюдавшихся, например, в работе [6]. На длинноволновом участке наблюдается фаулеровский "хвост", соответствующий величине барьера, равной 0.32 эВ.

Зависимость фототока от обратного смещения исследована при близком к монохроматическому освещении с $\lambda = 1.0$ мкм (рис. 3). При больших напряжениях эта зависимость переходит от сублинейной к сверхлинейной с показателем степени m , равным 4.2. При $T = 106$ К коэффициент усиления при $V > 10$ В достигает величины 10^3 . С повышением температуры от 106 до 300 К коэффициент усиления падает более чем на порядок.

Анализируя механизм усиления, следует, на наш взгляд, оценить влияние двух факторов: туннелирования неосновных носителей заряда через барьер Шоттки и

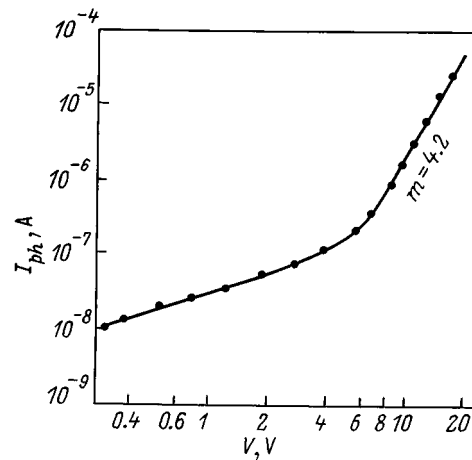


Рис. 3. Зависимость фототока I_{ph} от обратного смещения V при $T = 106$ К и монохроматическом освещении ($\lambda = 1.0$ мкм).

изменения концентрации этих носителей в зависимости от уровня инжекции электронов в пористый слой. Туннелирование носителей кажется маловероятным, так как с одной стороны, электрические поля были не очень велики ($< 10^6$ В/см), а с другой — наблюдалась довольно сильная зависимость коэффициента усиления от температуры, чего нельзя было ожидать при туннелировании. Трудно рассматривать слой пористого кремния и как обычный фотопроводник с усилением, обусловленным пролетом носителей, так как *por*-Si характеризуется чрезвычайно малой подвижностью носителей [7]. Кроме того, в экспериментах была обнаружена зависимость фототока от полярности прикладываемого напряжения: при прямом смещении фототок убывал, причем особенно резко при повышенном напряжении смещения.

Механизм усиления фототока в изученных структурах, на наш взгляд, связан с ростом времени жизни и, соответственно, длины диффузионного смещения. Наблюдавшаяся долговременная релаксация прямого тока при высоком коэффициенте инжекции электронов I_n/I свидетельствует о том, что глубокие центры являются центрами захвата электронов. При обратном смещении у границы Pd/*por*-Si идет преимущественное заполнение этих центров и с ростом напряжения эта область расширяется вдоль слоя *por*-Si. В этом случае фотоносители имеют возрастающую с ростом смещения амбиполярную диффузионную длину и, соответственно, возрастает количество электронно-дырочных пар, разделяемых барьером Шоттки. Отмеченная ранее теоретическая зависимость при неоднородном распределении неосновных неравновесных носителей $\Delta p \sim I \sim V^4$ примерно соответствует экспериментально наблюдаемой для фототока при высоком обратном смещении $I_{ph} \sim V^{4.2}$ (рис. 3). Температурная зависимость фототока при обратном смещении оказалась не очень значительной, как и следовало ожидать, так как в исследованном интервале температур изменение заселенности глубоких уровней мало.

Влияние водорода на фотоэлектрические и электрические характеристики

Влияние газообразного водорода на область максимальной спектральной чувствительности представлено на рис. 4, а изменения прямой ветви ВАХ — на рис. 5. Практически безынерционное уменьшение фотоэдс в атмосфере водорода составляет почти 3 порядка величины, а спад прямого тока — менее 1 порядка. Аналогично изменяется и обратный ток. При сравнении с результатами, полученными на монокристаллическом *n*-Si [1], обращает на себя внимание резко возросшая релаксация фотоэдс и темнового тока после выключения импульса водорода (рис. 6). Кроме того, темновые токи под действием водорода уменьшаются, в то время как в *n*-Si [1] они увеличивались. Если изменение фотоэдс можно связать, как и раньше, с уменьшением барьера Шоттки, то изменение темновых токов может быть объяснено скорее

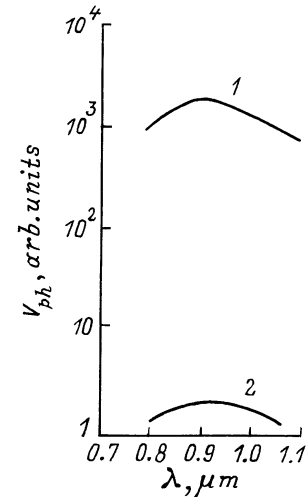


Рис. 4. Спектры фотоэдс V_{ph} структуры Pd/*por*-Si/*n*-Si: 1 — исходный, 2 — в атмосфере H_2 .

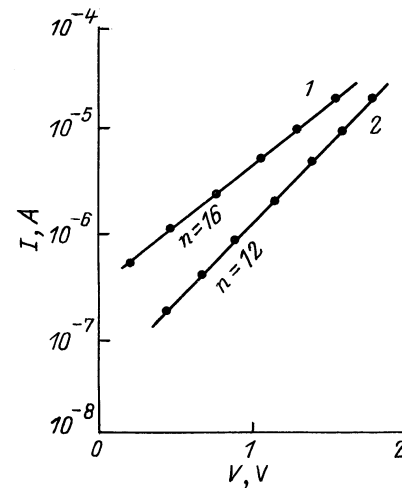


Рис. 5. Изменение темнового тока (пропускное направление) при импульсном воздействии водорода: 1 — исходная кривая, 2 — в атмосфере H_2 .

всего влиянием водорода на плотность и перезарядку глубоких уровней в слое пористого кремния.

Причиной снижения барьера Шоттки могут служить инициированные атомами водорода "временные" дефекты, создающие дополнительный дипольный слой, нанесенный на дипольный слой барьера. В результате падает как фототок, так и внутреннее дифференциальное сопротивление барьера. Уменьшение же темновых токов, прямого и обратного, в данных структурах определяется не только свойствами барьера Шоттки, но и механизмом токопереноса в пористом слое. Прямой ток падает вследствие образования дополнительных центров захвата в атмосфере водорода. Это должно привести к уменьшению коэффициента идеальности n [1]. На опыте падение n действительно наблюдается: $n = 16$ без водорода и $n = 12$ с водородом. Резкое снижение барьера Шоттки

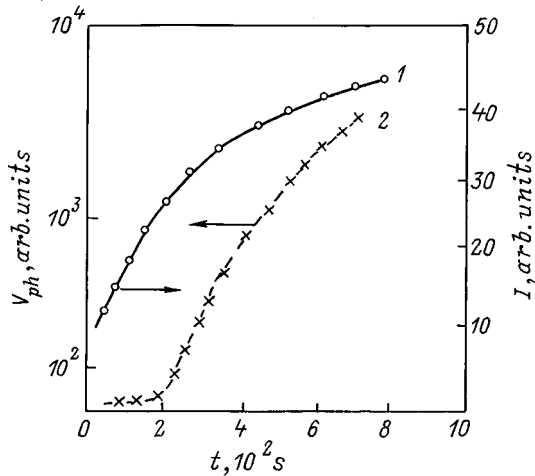


Рис. 6. Кривые релаксации темнового тока в заперном направлении (точки на кривой (1) и фотоэдс (2) после выключения импульса H_2 . Сплошная кривая 1 — расчет для $E_t = 0.8$ эВ.

в атмосфере водорода приводит к росту коэффициента инжекции электронов при обратном смещении и механизм влияния водорода на обратный ток в сущности остается тем же, что и для прямого тока. В отличие от прямого тока релаксация обратного тока определяется освобождением неравновесных неосновных носителей с уровня захвата $E_t = 0.8$ эВ (рис. 6), что связано, по-видимому, с большой концентрацией этих центров в пористом слое. Релаксационная зависимость фотоэдс более сложная и объясняется участием в процессе ряда уровней [5]. Времена релаксации как фотоэдс, так и темновых токов велики и составляют около 12 мин.

Полученные данные по влиянию газообразного водорода на фотоэдс и вольт-амперные характеристики структур Pd/*por*-Si/*n*-Si показывают, что изменения этих характеристик сопоставимы по величине с соответствующими изменениями в структурах на монокристаллическом кремнии. Однако более высокие времена релаксации измеренных параметров снижают перспективность использования изученных структур в качестве сенсоров газообразного водорода.

Авторы Д.Н. Горячев и О.М. Сресели благодарят РФФИ за поддержку работы (грант N 96-02-17903).

Список литературы

- [1] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мередов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков. *ЖТФ*, **63**, вып. 2, 185 (1993).
- [2] H. Shi, Y. Zheng, Y. Wang, R. Yuan. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 770 (1993).
- [3] N. Koshida, H. Koyama. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 347 (1992).
- [4] L. Pavesi, M. Ceschini, G. Mariotto, E. Zanghellini, O. Bisi, M. Anderic, L. Calliari, M. Fedrizzi, L. Fedrizzi. *J. Appl. Phys.*, **75**, 1118 (1994).
- [5] Э.И. Адирович, П.М. Карагеоргий-Алкалаев, А.Ю. Лейдерман. *Токи двойной инжекции в полупроводниках* (М., Наука, 1978).

- [6] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1371 (1993).
- [7] C. Peng, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet. *J. Appl. Phys.*, **80**, 295 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Hydrogen effect on electrical and photoelectric characteristics of *n*-Si/porous silicon/Pd diode structures

S.V. Slobodchikov, D.N. Goryachev, Kh.M. Salikhov, O.M. Sreseli

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Electrical and photoelectric characteristics of Pd/*por*-Si/*n*-Si diode structures are investigated at 106–300 K. Direct bias characteristic at room temperature is exponential, with ideality factor $n \gtrsim 12$. At low temperatures and high injection levels the current–voltage dependence is a power one with the index equal to 4.1. Photocurrent amplification is found to amount to 10^3 at large reverse biases (> 10 V) and 106 K. Conclusion has been drawn that double injection of carriers plays dominant role in the current transport in porous layer. Under hydrogen exposure the photovoltage decreases by three orders of magnitude, and the dark current — by one. The investigated structures displayed large times of current and photovoltage relaxation after hydrogen exposure. The hydrogen effect is related to formation of an additional dipole layer at Pd/*por*-Si interface that lowers Schottky barrier.