

Релаксация проводимости в закрытом пористом кремнии после термообработки

© С.П. Зимин, А.Н. Брагин

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000 Ярославль, Россия

(Получена 21 июля 1998 г. Принята к печати 1 октября 1998 г.)

Проведено изучение влияния кратковременного отжига при температурах $450 \div 550^\circ\text{C}$ на проводимость пористого кремния, закрытого пленкой металла. Пористый кремний сформирован на подложках *p*- и *n*-типа проводимости и имел пористость $16 \div 40\%$ и $5 \div 10\%$ соответственно. Показано, что при отжиге при температурах 500 и 550°C пористый кремний на *p*-Si переходит в высокопроводящее состояние. Описано явление релаксации проводимости в закрытых слоях пористого кремния на *p*-Si после термообработки. Проведен анализ полученных результатов с точки зрения модели пассивации примесных атомов водородом. Показано, что переход алюминий–(пористый кремний) после отжига обладает выпрямляющим действием. Определены параметры потенциального барьера для контактов Al–(пористый кремний) на подложках *p*- и *n*-типа.

Важной задачей при создании элементов микро-, нано- и оптоэлектроники на основе пористого кремния (PS) является задача формирования пористых слоев с заданными структурными и электрическими характеристиками. Если технология получения PS с необходимой величиной пористости и с требуемой морфологией пор изучена достаточно хорошо, то многие вопросы целенаправленной модификации электрических параметров PS далеки от своего разрешения. В настоящее время существует несколько гипотез, которые рассматривают физические явления в пористом материале, ответственные за величину и характер проводимости в PS [1,2 и др.]. В работе [3] была предложена еще одна модель, основанная на пассивации примесных атомов водородом. Согласно этой модели, водород в ходе анодного электрохимического травления способен проникать из электролита через стенки пор в кристаллическую матрицу PS, приводить к электрической пассивации примесных атомов и созданию обедненных областей вокруг каждой поры. При наличии развитой системы пор обедненные области могут распространиться на весь объем монокристаллической матрицы пористого кремния. В работе [3] на открытых слоях PS, полученных на подложках *p*-Si, экспериментально показано, что кратковременный отжиг в инертной среде при температурах $500\text{--}550^\circ\text{C}$ в течение $5\text{--}7$ мин приводит к резкому (на $4\text{--}5$ порядков) уменьшению удельного сопротивления пористого слоя, что объясняется разрушением комплексов, содержащих атомы водорода и бора. В данной работе продолжены исследования влияния кратковременной термообработки на электрические параметры пористого кремния. Объектом для изучения являлись слои PS с нанесенной на их поверхность пленкой металла, называемые в дальнейшем закрытыми слоями PS.

Пористые слои были получены методом анодного электрохимического травления в электролитах на основе плавиковой кислоты в тех же режимах, в которых был получен PS в работе [3]. Исследовались две группы образцов: в первой группе пористый кремний был

сформирован на подложках типа КДБ-0.03 ориентации (111), во второй группе — на подложках КЭФ-4.5 ориентации (100). PS, полученный на *p*⁺-подложке, имел весовую пористость $P = 16\text{--}40\%$ и развитую сеть мелких пор. Для пористого слоя, сформированного на *n*-Si, пористость составляла $5\text{--}10\%$, поры имели цилиндрическую форму, направление осей цилиндров соответствовало направлению электрического поля при анодной обработке. Никаких операций по удалению аморфной пленки с пористого материала не проводилось. На поверхность PS и обратную сторону кремниевой пластины методом вакуумного напыления наносилась алюминиевая пленка толщиной $0.5\text{--}0.8$ мкм, которая вжигалась при температуре 300°C в течение 10 мин. Контакты алюминий–(монокристаллический кремний (SCS)) были омическими. Измерения выполнялись на структуре металл–(пористый кремний)–кремний–металл (Me–PS–SCS–Me) с размерами 5×5 мм². Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур измерялись при 300 К через 10 ч после каждой термообработки шагом $10\text{--}100$ мВ в интервале смещений ± 3 В в условиях затемнения.

На рис. 1 приведены типичные вольт-амперные характеристики структур Me–PS–SCS–Me на основе *p*⁺-Si в исходном состоянии и после проведения кратковременного отжига в инертной среде в течение $6\text{--}7$ мин при температурах 450 , 500 и 550°C . Прямому смещению соответствовала подача положительного потенциала на кремниевую подложку. Как видно из представленных зависимостей, при комнатной температуре в исходном состоянии ВАХ (кривая 1) характеризовалась небольшим выпрямлением и имела вид, типичный для подобных структур на подложках кремния *p*-типа с аморфной пленкой на поверхности PS [4]. Образцы обладали относительно высоким сопротивлением, токи на прямой и обратной ветвях для всех исследуемых структур не превышали $15\text{--}600$ мкА при напряжении 3 В. Отжиг при 450°C привел к увеличению прямого и уменьшению обратного токов в структуре. ВАХ структуры приобрела

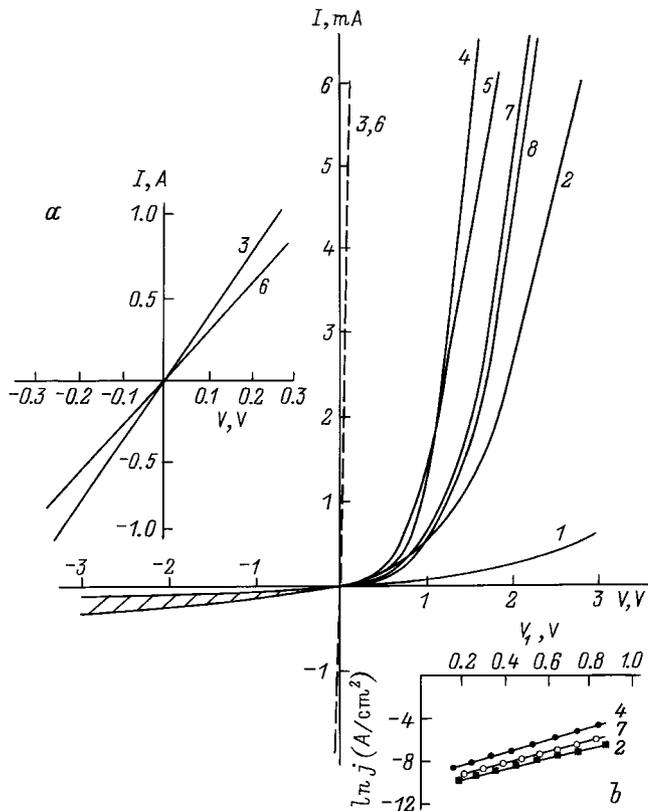


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики структур Al-(пористый Si)-(монокристаллический Si)-Al на основе *p*-Si при пористости 20% для образцов: 1 — исходного, 2, 3, 6 — после отжига, 4, 5, 7, 8 — после отжига и длительного хранения. Температура отжига, °C: 2 — 450, 3–5 — 500, 6–8 — 550; длительность хранения, дн.: 4, 7 — 10, 5, 8 — 20. Обратные ветви ВАХ при диодном характере проводимости находятся в заштрихованной области. На вставках: *a* — вольт-амперные характеристики образцов 3 и 6 в области малых напряжений смещения; *b* — зависимости $j = f(V_1)$ для образцов 2, 4, 7.

ярко выраженный диодный вид (кривая 2), коэффициент выпрямления при напряжении 1 В составил $10 \div 60$. Необычное поведение ВАХ наблюдалось после отжига 500 и 550 °C (кривые 3, 6). После такой термообработки структуры Me-PS-SCS-Me переходили в низкоомное состояние со строго линейными симметричными ВАХ (см. вставку *a*). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными [3] и связаны с увеличением проводимости слоя PS на несколько порядков величины при отжиге 500 и 550 °C.

Однако неожиданным по сравнению с данными для открытых слоев пористого кремния явилось то, что после высокотемпературного отжига происходила релаксация проводимости пористого слоя. Из рис. 1 (кривые 4, 7 и 5, 8) видно, что в течение нескольких дней после отжига наблюдались динамические изменения ВАХ и структура стремилась вернуться к высокоомному состо-

янию с восстановлением диодного характера ВАХ. Это свидетельствует о том, что с течением времени вновь уменьшается концентрация носителей в кристаллической матрице и, как следствие, появляются барьерные эффекты на границах Me-PS и (или) PS-SCS. Эффект релаксации полностью отсутствовал в открытых слоях PS. Исследования, проведенные на структурах с пористыми слоями без пленки металла на поверхности, показали, что низкоомное состояние PS сохраняется даже после одного года хранения в нормальных условиях. Поэтому при анализе причин возникновения эффекта релаксации в закрытых слоях пористого слоя были учтены те особенности, которые имеют структуры с пленкой металла на пористой поверхности. Если оставаться в рамках модели [3], использующей эффект пассивации примесных атомов водородом, то наблюдаемые явления могут быть объяснены следующим образом. Известно [5,6], что при высоких температурах отжига наблюдается интенсивное истечение водорода из пористого кремния. Максимальная интенсивность этого процесса наблюдается при определенных температурах, которые приходится на интервал используемых температур отжига. При этом может происходить не только десорбция водорода со стенок пор и поверхностного слоя, но и выход водорода из кристаллической матрицы. Поэтому в случае открытых слоев пористого материала при проведении отжига 500–500 °C водород не только разрывает связь с примесным атомом, но и оказывается способным покинуть пределы материала. В этом случае повторная пассивация примесных атомов либо отсутствует, либо происходит в меньшей степени. В закрытых слоях PS выход водорода из пористого материала затруднен, водород остается в объеме структуры и с течением времени за счет диффузионных процессов вновь нейтрализует электрически активный примесной атом, приводя к явлениям релаксации проводимости.

Измеренные ВАХ были проанализированы с точки зрения процессов токопрохождения в изучаемых структурах после проведения операции отжига. Известно [7], что пористый кремний, полученный на *p*-Si при данных технологических условиях, проявляет эффективный электронный тип проводимости. Поэтому исходная структура может быть представлена в виде Me-PS(*n*)-SCS(*p*)-Me, которая обычно хорошо анализируется в рамках двухбарьерной модели [4]. Определение типа проводимости после отжига при температурах более 450 °C показало, что пористый кремний изменяет тип проводимости на дырочный. Это связано с увеличением концентрации дырок за счет перехода атомов бора из пассивированного состояния в электрически активное. В этом случае структура имеет вид Me-PS(*p*)-SCS(*p*⁺)-Me. При малой величине пористости в изучаемых образцах изменения ширины запрещенной зоны в PS по сравнению с кремнием не происходит. Поэтому границу PS-SCS можно рассматривать как невыпрямляющий *p*-*p*⁺-переход, и тогда экспериментальные ВАХ на основе анализа приложенной

Параметры структур Me-PS-SCS-Me после термического отжига

Подложка	Весовая пористость P , %	Условия отжига (T , °C) и длительность хранения	Сопротивление пористого Si R , Ом	Высота барьера U , эВ
p^+ -Si	20	Исходное состояние	4580	–
		450	223	0.66
		500	0.25	–
		500, 10 дн.	100	0.65
		500, 20 дн.	127	0.65
		550	0.34	–
		550, 10 дн.	120	0.64
		550, 20 дн.	123	0.66
		n -Si	8	Исходное состояние
450	30.7			0.64
500	17.6			0.67
500, 20 дн.	16.7			0.64
550	16.8			0.62
550, 10 дн.	19.9			0.63
550, 20 дн.	22.1			0.62

Примечание. В исходном состоянии вклад в величину сопротивления вносит аморфная пленка на поверхности пористого Si. После отжига при температурах более 450°C роль этой пленки невелика [3].

полярности определяются работой одного барьера на границе металл–(пористый кремний). В этом случае для вычисления электрических параметров структуры можно воспользоваться классической эквивалентной схемой, состоящей из барьера Шоттки и последовательного сопротивления, определяемого в основном слое PS. В таблице приведены значения сопротивления слоя пористого кремния после различных режимов отжига на примере структур, ВАХ которых показаны на рис. 1. Данные, приведенные в таблице, позволяют проследить динамику изменения проводимости пористого кремния после отжига и свидетельствуют о том, что изменения наиболее выражены в первые 10 дней после термообработки. На вставке b к рис. 1 приведены зависимости плотности тока j от величины напряжения на барьере Шоттки (V_1) в координатах $\ln j = f(V_1)$. Значения V_1 были определены из экспериментальных ВАХ с учетом падения напряжения на последовательном сопротивлении слоя PS. В координатах $\ln j = f(V_1)$ наблюдалось спрямление вольт-амперных характеристик, что, в одной стороны, позволяет утверждать о работе только одного барьера (Me-PS) в структуре после отжига, а с другой стороны, делает возможным определение высоты барьера на границе Al-PS. Вычисление высоты барьера Шоттки проводилось по методике [8] при величине постоянной Ричардсона $A^{**} = 30 \text{ А/см}^2\text{К}^2$ для p -Si. Результаты этих расчетов для образца, показанного на рис. 1, приведены в таблице. Высота потенциального барьера на контакте алюминий–(пористый кремний) для всех исследованных структур на подложках p^+ -Si составила 0.64–0.76 эВ. Величина коэффициента идеальности ВАХ для исследуемых барьеров Шоттки равнялась 1.3–9.0, что связано, по всей видимости, с наличием промежуточного слоя на границе металл–(пористый кремний) [9].

Изменение вольт-амперных характеристик структур Me-PS(n)-SCS(n)-Me, полученных на кремнии n -типа после отжига при 450, 500 и 550°C, показано на рис. 2. Прямое смещение в этом случае соответствовало подаче положительного потенциала на металл со стороны PS. Для исходных структур ВАХ была близкой к линейной. Это объясняется тем, что за счет дополнительного падения напряжения на поверхностном аморфном слое плотность тока через контакт Al-PS оказалась малой. В результате этого переход Al-PS не обладал выпрямляющими свойствами, поскольку напряжение на переходе находилось вблизи нулевой точки [3]. После проведения отжига свойства поверхностной пленки изменились и ВАХ приобрели типичный диодный характер. Переход в низкоомное состояние с линейными ВАХ при отжиге при 500 и 550°C для структур на основе n -Si отсутствовал. Для анализа вольт-амперных характеристик вновь оказалось возможным применить модель с диодом Шоттки и последовательным сопротивлением. Величины сопротивления слоя пористого кремния и потенциальных барьеров Al-PS для структур, ВАХ которых показаны на рис. 2, приведены в таблице. Высота потенциального барьера на границе алюминий–(пористый кремний) на подложках кремния n -типа, рассчитанная при значении постоянной Ридчардсона $A^{**} = 120 \text{ А/см}^2\text{К}^2$, составила 0.62–0.67 эВ. Коэффициент идеальности переходов был равным 2.3–4.5. Проводимость слоя PS при отжиге при температурах выше 500°C и последующем хранении практически не изменялась. Это находится в соответствии с данными работы [3] и связано, во-первых, с проводимостью по монокристаллической матрице пористого кремния без заметного участия обедненных областей вокруг каждой поры и, во-вторых, со слабой пассивацией водородом донорных примесных атомов.

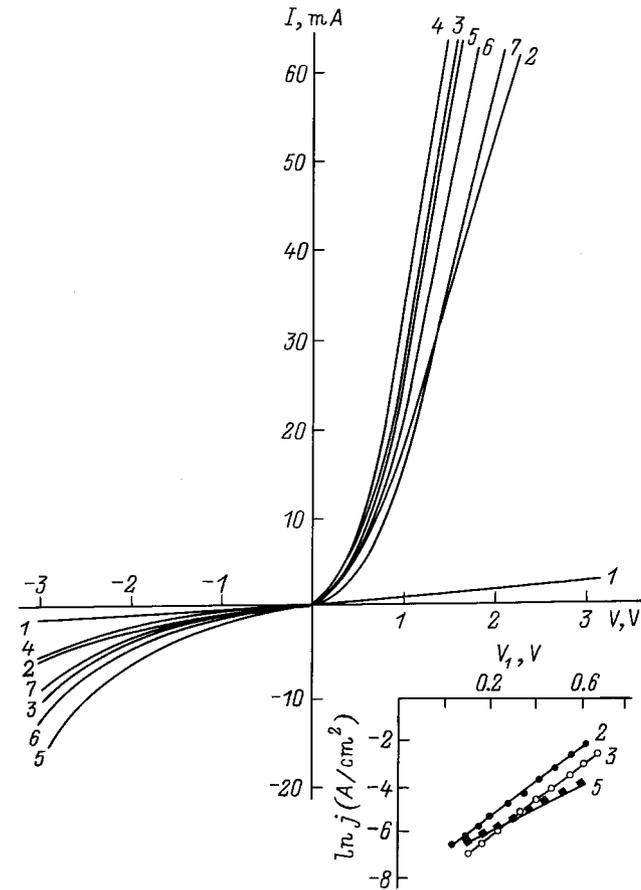


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структур Al-(пористый Si)-(монокристаллический Si)-Al на основе n -Si при пористости материала 8% для образцов: 1 — исходного, 2, 3, 5 — после отжига, 4, 6, 7 — после отжига и длительного хранения. Температура отжига, °C: 2 — 450, 3, 4 — 500, 5–7 — 550; длительность хранения, дн.: 4, 7 — 20, 6 — 10. На вставке — типичные зависимости $\ln j = f(V_1)$ для переходов Al-PS.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют о том, что в слоях пористого кремния на p^+ -Si при пористости материала 16 ÷ 40% после проведения кратковременного отжига 500–550°C имеет место переход PS в низкоомное состояние. В пористом Si, закрытом пленкой металла, обнаружен эффект релаксации проводимости, что может быть связано с повторной пассивацией примесных атомов водородом в закнунтой системе. Показано, что представленные для PS на p -Si результаты не могут быть в полном объеме перенесены на весь пористый кремний. Это, в частности, продемонстрировано на примере PS, полученного на n -Si с малой пористостью. Роль водорода в формировании электрических свойств PS зависит от пористости материала, морфологии пор, вида легирующей примеси в исходной кремниевой подложке. По всей видимости, переход в низкоомное состояние при отжиге будет отсутствовать в PS с высокой пористостью, когда проводимость будет

определяться не переносом носителей по кристаллической метрице, а переходом носителей от одного изолированного кристаллита к другому через потенциальный барьер. Изменение концентрации носителей заряда в кристаллитах по-прежнему может иметь место при отжиге, однако на характер переноса это уже не окажет существенного влияния.

В заключение следует отметить, что различия в релаксационных процессах на закрытых и открытых структурах после перехода PS в низкоомное состояние могут быть использованы для управления электрическими параметрами пористого слоя. Это позволит создавать многослойные структуры электроники на основе PS с проводящими, полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами пористого материала и изменять параметры контактов Me-PS и PS-SCS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета высшего образования РФ по фундаментальным исследованиям в области химических технологий.

Авторы признательны М.И. Маковийчуку и В.А. Рекшинскому (ИМРАН, Ярославль) за проведение отжига образцов.

Список литературы

- [1] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Moller, U. Gruning. *Thin Sol. Films*, **255**, 20 (1995).
- [2] A.J. Read, R.J. Needs, K.J. Nash, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, A. Qteish. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 1232 (1992).
- [3] С.П. Зимин, Е.П. Комаров. *Письма ЖТФ*, **24**, вып. 6, 45 (1998).
- [4] С.П. Зимин, В.С. Кузнецов, Н.В. Перч, А.В. Проказников. *Письма ЖТФ*, **20**, вып. 22, 22 (1994).
- [5] К.Н. Ельцов, В.А. Караванский, В.В. Мартынов. *Письма ЖЭТФ*, **63**(2), 106 (1996).
- [6] P. Martin, F. Fernandez, C. Sanchez. *Materials of International Conference "Porous Semiconductors: Science and Technology"* (Mallorca, Spain, 1998) p. 243.
- [7] А.Л. Винке, С.П. Зимин, В.Н. Палашов. Патент РФ № 2054746, приоритет 13.01.93, зарегистрировано 20.02.96.
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1, гл. 5. [Пер. с англ.: S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y.-Toronto-Singapore, Wiley-Interscience Publ., 1981)].
- [9] Э.Х. Родерик. *Контакты металл-полупроводник* (М., Радио и связь, 1982). [Пер. с англ.: E.H. Rhoderick. *Metal-semiconductor contacts* (Oxford, Clarendon Press, 1978)].

Редактор Т.А. Полянская

Conductivity relaxation of a coated porous silicon after annealing

S.P. Zimin, A.N. Bragin

Yaroslavl State University
150000 Yaroslavl, Russia

Abstract We studied the influence of a short-time annealing at temperatures 450–500°C on the conductivity of a porous silicon coated with metal film. The porous silicon was created on *p*- and *n*-Si substrates and had porosity 16–40% and 5–10%, respectively. It has been shown that throughout the annealing at temperatures 500 and 550°C a *p*-Si porous silicon transits into a high-conductive state. The phenomenon of relaxation of conductivity of the coated *p*-Si porous silicon after high-temperature treatment has been described. The results obtained were analyzed in the framework of a model of the hydrogen passivation of impurity atoms. It is shown that the aluminum-(porous silicon) transition fulfils a rectifying function after annealing. The parameters of the potential barrier for Al-(porous silicon) contacts were determined.

Fax: (0852) 225232 (S.P. Zimin)

E-mail: zimin@univ.uniya.ac.ru (S.P. Zimin)