

# Свойства структур на основе окисленного пористого кремния при воздействии освещения и газовых сред

© Д.И. Биленко<sup>†</sup>, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, Д.В. Терин, Е.И. Хасина

Научно-исследовательский институт механики и физики  
при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского,  
410026 Саратов, Россия

(Получена 16 декабря 2004 г. Принята к печати 16 декабря 2004 г.)

Исследовано влияние освещения и адсорбции полярных молекул на свойства структур на основе окисленного пористого кремния. Особенности изученных структур являются колебания и смена знака напряжения холостого хода при длительном фотовозбуждении; нестабильности тока во времени в среде с высоким содержанием сероводорода; большие времена спада фототока после снятия освещения; уменьшение фототока по сравнению с темновым в структурах с токами, ограниченными пространственным зарядом. Полученные результаты объясняются наличием многозарядных ловушек различного типа в окисленном пористом кремнии, их перезарядкой и туннелированием носителей заряда между кремниевыми нанокристаллами.

## 1. Введение

Исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств пористого кремния (ПК) и структур на его основе при влиянии на них различных газовых сред представляют интерес как для понимания физических процессов, протекающих в них, так и для практического применения, в частности создания чувствительных сенсоров. Воздействие газовых сред на свойства ПК изучалось в ряде работ [1–6], в то же время свойства структур с частично окисленными слоями пористого кремния (ПКО) исследованы недостаточно.

Аномальное поведение вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов со слоями ПКО в области малых напряжений (наличие тока при нулевом смещении), кроме нас [7–9], наблюдали авторы работ [10,11]. Проведенные нами ранее исследования показали, что особенностью электрических характеристик таких структур является наличие напряжения холостого хода  $V_{oc}$  в исходном состоянии, которое меняется при адсорбции полярных молекул, и высокая чувствительность электрофизических свойств к сероводороду и ацетону [7–9]. Напряжение разомкнутой цепи на структурах Au–ПК–*n*-Si в зависимости от влажности исследовали авторы работы [12].

Представляет интерес изучение влияния фотовоздействия и адсорбции полярных молекул на электрофизические свойства структур Pd–ПКО–*p*<sup>+</sup>-Si–Al.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Слои ПКО были получены электрохимическим травлением монокристаллического кремния *p*-типа проводимости с  $\rho = 0.03 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  с последующим анодным окислением по технологии, описанной в работах [8,9]. Толщины слоев пористого кремния  $d$  и их пористость  $q$  контролировались непосредственно в ходе образования. Исследовались образцы с  $d = 2\text{--}10 \text{ мкм}$  и с  $q = 0.6\text{--}0.85$ .

Структуры Pd–ПКО–*p*<sup>+</sup>-Si–Al создавались осаждением в вакууме алюминиевого омического контакта на подложку *p*<sup>+</sup>-Si при  $P \approx 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  и температуре подложки 120°C с последующим вжиганием, затем нанесением палладиевого электрода на слой ПКО. Контролируемая в ходе осаждения в вакууме толщина слоя Pd варьировалась в пределах 50–60 нм.

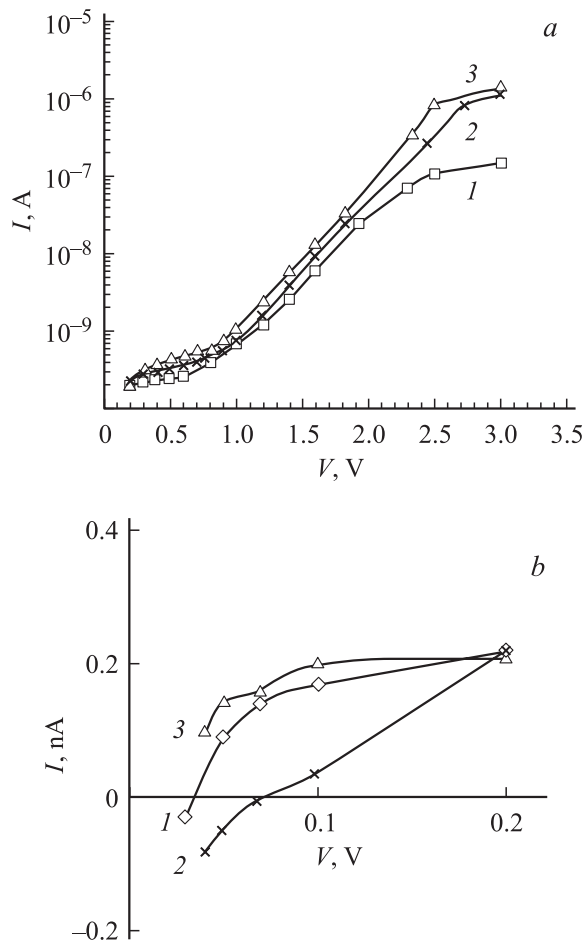
Влияние освещения на структуры с ПКО изучалось в стационарном режиме при воздействии света интенсивностью  $\sim 80 \text{ мВт/см}^2$  от источника, близкого по спектру к АМ-1. В качестве газовых сред использовались ацетон, азот и азото-сероводородные смеси. Образец помещался в камеру, в которой газовая среда изменялась обратимо. Измерения вольт-амперных характеристик на воздухе и в газовой среде проводились в темноте и при освещении. При фиксированных значениях напряжения снималась кинетика изменения тока с шагом 2–10 с. Напряжение холостого хода  $V_{oc}$  измерялось милливольтметром — электрометром (длительность замера 1–2 с при времени между измерениями 15–60 с).

## 3. Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано, что структуры Pd–ПКО–*p*<sup>+</sup>-Si–Al имеют ВАХ двух видов: с барьером Шоттки и с токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ). Образцы первого типа имели более высокую чувствительность к адсорбции полярных молекул (сероводород, ацетон).

Дальнейшие исследования показали, что освещение по-разному влияет на свойства структур с барьером Шоттки и с ТОПЗ. На рис. 1 представлены ВАХ структуры с барьером Шоттки в исходном состоянии, в парах ацетона в темноте и при освещении для двух диапазонов напряжений  $V$  при обратном смещении (плюс на Pd):  $V > V_{oc}$  (рис. 1, *a*) и  $V < V_{oc}$  (рис. 1, *b*). Как видно из рис. 1, *a*, в области напряжений, превышающих напряжение холостого хода, для всех приведенных кривых наблюдается участок насыщения. Воздействие паров

<sup>†</sup> E-mail: bil@sgu.ru



**Рис. 1.** Обратная ветвь вольт-амперной характеристики (плюс на паллади) структуры Pd-ПКО- $p^+$ -Si-Al. *a* —  $V_+ > V_{oc}$ ; *b* —  $V_+ \leq V_{oc}$ ;  $V_{oc} \approx 170$  мВ. 1 — на воздухе, 2 — ацетон  $C \approx 1000$  ppm, 3 — ацетон при освещении.

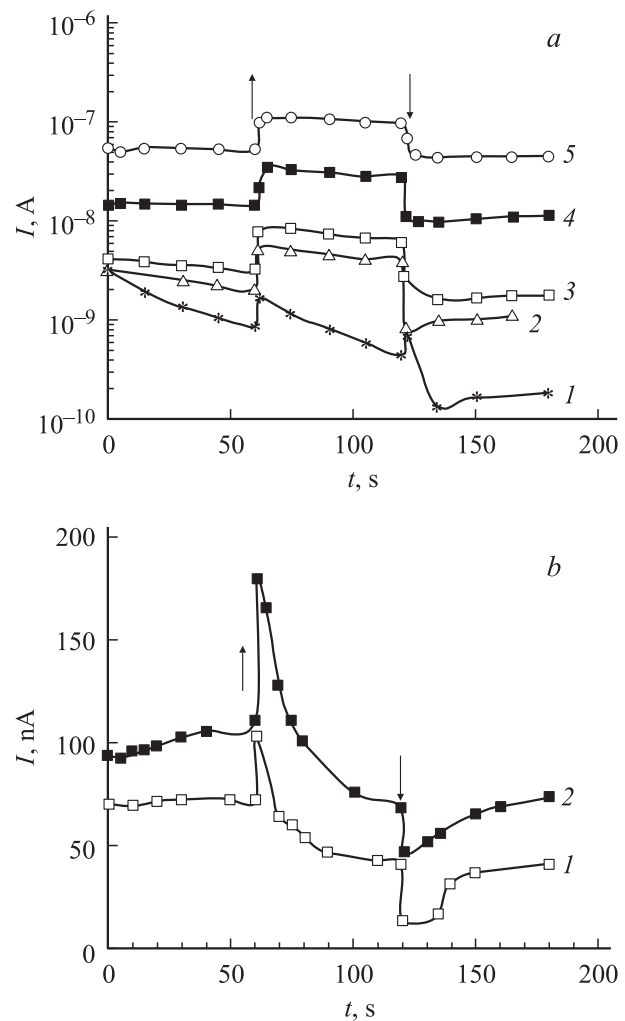
ацетона при освещении увеличивает ток в 1.5–2 раза, при этом практически сохраняется вид ВАХ.

В области напряжений  $V \leq V_{oc}$  (рис. 1, *b*) наблюдается смена направления тока. Это связано, как указывалось в [9], с наличием положительного заряда у палладиевого электрода, который создает ток, противоположный по направлению току от внешнего источника при включении структуры в обратном направлении (плюс на паллади). Адсорбция полярных молекул ацетона уменьшает величину тока и расширяет область напряжений, соответствующую отрицательному току. Освещение образца в парах ацетона вызывает противоположный эффект, а именно кривая  $I(V)$  смещается к положительным значениям тока.

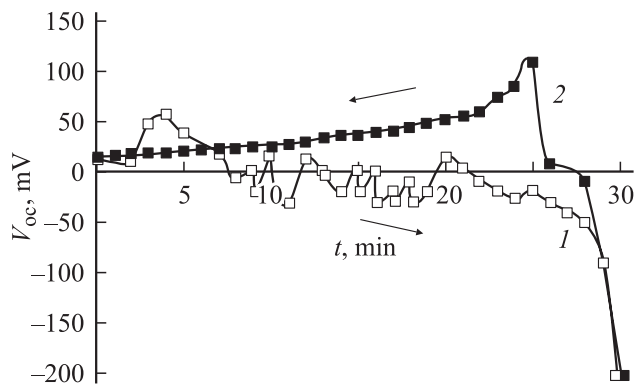
Характерная кинетика изменения тока при фиксированных значениях обратного напряжения в образце с барьером Шоттки иллюстрируется рис. 2, *a*. Измерения проводились в двух диапазонах напряжения:  $V > V_{oc}$  и  $V \leq V_{oc}$ . В области напряжений  $V > V_{oc}$  темновой ток  $I_d$  и фототок  $I_{ph}$  уменьшаются на 10–30% (кривые 2, 3). Чем выше напряжение, тем ток стабильнее. При освещении ток увеличивается в 2–7 раз. Для  $V$ , близких к  $V_{oc}$  (кривая 1), наблюдается спад  $I_d$  и  $I_{ph}$  от времени, и изменение тока появляется только в момент включения и выключения освещения. При  $V < V_{oc}$  отрицательное значение тока, показанное на рис. 1, *b*, сохраняется и с фотовозбуждением.

В структурах с ТОПЗ (рис. 2, *b*) во всем измеряемом диапазоне напряжений (0.2–2.5 В) в прямом и обратном направлениях увеличение тока наблюдается только при включении светового импульса в течение  $t \leq 10$  с. Затем в условиях воздействия света происходит спад  $I_{ph}$  за 40 с до стационарного значения, которое меньше исходного  $I_d$  (рис. 2, *b*). Этот эффект подобен отрицательной фотопроводимости, при которой фотопроводимость меньше темновой проводимости.

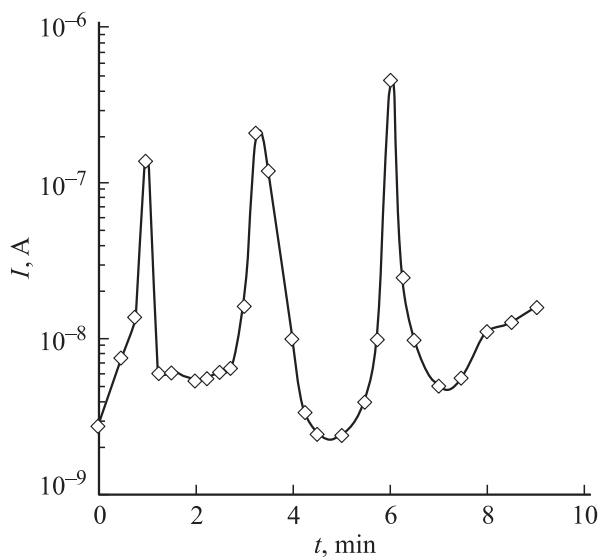
Измерения напряжения холостого хода структуры при стационарном длительном освещении (рис. 3) обнаружили аperiодические колебания  $V_{oc}$  по величине



**Рис. 2.** Кинетика изменения обратного тока структуры Pd-ПКО- $p^+$ -Si-Al при фотовозбуждении. *a* — структура с барьером Шоттки,  $V_+$ , В: 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.5, 4 — 1, 5 — 1.6; *b* — структура с ТОПЗ,  $V_+$ , В: 1 — 2, 2 — 2.5. Время включения и выключения освещения указано стрелками.



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость напряжения холостого хода структуры Pd–ПКО– $p^+$ –Si–Al от времени при воздействии освещения: 1 — при постоянном освещении, 2 — в темноте после освещения.



**Рис. 4.** Колебания тока в структуре Pd–ПКО–Pd при высокой концентрации сероводорода.  $C_{H_2S} \approx 10^4$  ppm;  $V_+ = 8$  В.

и знаку при постепенном изменении положительного заряда у палладиевого электрода на отрицательный. После выключения освещения происходит смена знака встроенного заряда на положительный примерно такой же величины и  $V_{oc}$  монотонно возвращается к исходному значению через  $\sim 30$  мин. Измерения напряжения холостого хода через несколько суток и даже лет показывали конечную величину, которая для конкретного образца мало меняется во времени при хранении в темноте, но существенно зависит от адсорбции полярных молекул [8,9]. Таким образом,  $V_{oc}$  в исходном состоянии не является остаточным фотонапряжением.

Как указывалось ранее в работе [9], в структурах с ПКО существуют нестабильности тока во времени при адсорбции. Дальнейшее изучение показало, что в структуре с двумя барьерами Шоттки Pd–ПКО, распо-

ложенными на одной стороне, при воздействии азотно-сероводородной смеси с высоким содержанием сероводорода  $C \approx 10^4$  ppm и обратных напряжениях  $\sim 8-10$  В наблюдаются аperiodические колебания тока с отношением  $I_{max}/I_{min} \approx 10^2$  (рис. 4). Время нарастания и спада тока составляет  $\sim 15-30$  с. Замена смеси на азот в камере с образцом восстанавливала исходное постоянное значение тока. В случае одного барьера Pd–ПКО также наблюдались нестабильности тока при  $V$ , близких к пробое, с меньшими амплитудами колебаний  $\sim 5-10\%$ . Необходимо отметить, что в случае малых концентраций сероводорода  $C \approx 0.08$  ppm ток достаточно стабилен и сохраняет свое значение в пределах 20–40% в течение 6 ч непрерывной работы. Наличие автоколебаний тока в структурах Pt–ПК– $n(p)$ –Si в атмосфере эфира при обратных смещениях в области отрицательной дифференциальной проводимости наблюдали авторы работы [13].

Проведенные исследования влияния освещения и адсорбции полярных молекул на электрофизические свойства структур с ПКО показали следующее:

- уменьшение фототока по сравнению с темновым в структурах с ТОПЗ на воздухе;
- большие (свыше 30 с) времена спада фототока после снятия освещения;
- колебание и смена знака напряжения холостого хода при длительном фотовозбуждении на воздухе;
- нестабильности тока во времени в среде с высоким содержанием сероводорода;
- влияние адсорбции ацетона на ВАХ в структурах с барьером Шоттки в области напряжений, меньших исходного  $V_{oc}$ , проявляется в увеличении отрицательного значения тока и соответственно в росте  $V_{oc}$ ;
- освещение структуры в газовой среде с ацетоном в данном случае приводит к смене знака тока и уменьшению  $V_{oc}$ .

Природа обнаруженного положительного заряда в структуре у перехода металл–ПКО в темноте не ясна. В настоящее время нет достаточных оснований для предложения одного определенного механизма возникновения такой ЭДС. Существование  $V_{oc}$  объяснить только наличием остатков электролита и ионной проводимостью затруднительно. Проводимый нами неоднократно термический прогрев образцов в вакууме ( $P \approx 10^{-5}$  мм рт. ст.) при  $T \approx 150^\circ\text{C}$  практически не изменял величину  $V_{oc}$ , хотя должен был повлиять на остатки электролита. Кроме того, величина  $V_{oc}$  существенно зависит от материала электрода [9]. Авторы работы [11], исследовавшие ВАХ на структурах с термически окисленным ПК, предполагают, что наличие „отличного от нуля“ тока при нулевом смещении связано с неглубокими квантовыми ямами в ПКО. Зависимость напряжения разомкнутой цепи  $V_{oc}$  структур Au–ПК– $n$ –Si от влажности (50% и выше) и различных водородосодержащих молекул авторы работы [12] объясняют влиянием диполей, образованных разложением адсорбированных молекул.

Наблюдаемые закономерности фотопроводимости и нестабильности тока и  $V_{oc}$ , очевидно, свидетельствуют о существовании в ПКО глубоких многозарядных центров захвата акцепторного и донорного типа, расположенных вблизи уровня Ферми, их перезарядке при фотовозбуждении и адсорбции полярных молекул и лавинной ионизации носителей с глубоких уровней. Как показано ранее [9], концентрация ловушек  $N_t$  в данных структурах составляет примерно  $(10^{17} - 10^{18}) \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ , а положение уровней относительно зоны проводимости составляет 0.5–0.7 эВ.

Исследуемые структуры с ПКО содержат барьер Шоттки Pd–ПКО и изотипный гетеропереход ПКО– $p^+$ –Si. Асимметрия названных переходов создает внутреннее поле, которое способствует накоплению основных носителей заряда (дырок) на границе Pd–ПКО. При длительном освещении образца светом из области собственного поглощения ПК относительное изменение проводимости происходит в основном в слое ПКО в силу применения высоколегированной подложки. Создаваемые неравновесные электронно-дырочные пары разносятся внутренним полем, и дырки захватываются в ПКО акцептороподобными ловушками. Поскольку концентрация ловушек  $N_t$  существенно превышает концентрацию электронно-дырочных пар, создаваемых освещением  $N_{ph} = 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , со временем накопившийся заряд избыточных электронов приводит к смене знака и росту  $V_{oc}$  по абсолютной величине. При выключении света происходит возврат дырок с ловушек в валентную зону, рекомбинация неравновесных электронно-дырочных пар и захват части электронов донороподобными ловушками. Результирующее  $V_{oc}$  меняет знак и падает по величине, постепенно за  $\Delta t \approx 30$  мин, возвращаясь в исходное состояние.

Слои ПКО представляют собой нанокompозитную среду, содержащую отрезки квантовых нитей и квантовых точек  $c$ -Si в матрице  $\text{SiO}_2$  с переменной толщиной окисла от 0.1 до 10 нм. Помимо рассмотренного процесса фотогенерации в структуре с толстым окислом имеет место туннелирование носителей заряда из металла в нанокристаллиты и между ними через окисные промежутки, толщина которых туннельно-проницаема для свободных носителей заряда. При освещении возникает избыточный заряд как на границе окисел–нанокристаллит  $\Delta q_{ss}$ , так и в слое пространственного заряда в нанокристаллите  $\Delta q_s$ , что приводит к изменению падения напряжения в окисле  $\Delta V_i$  и слое пространственного заряда  $\Delta V_{dl}$ . Как результирующий эффект возникает напряжение холостого хода, подобно наблюдаемому в работе [14] в солнечных батареях с барьером Шоттки при толщине окисла 10–20 Å:

$$V_{oc} = \Delta V_i + \Delta V_{dl}.$$

При оценке проницаемости барьера выражением  $\sqrt{\frac{m^* \chi_n}{\hbar^2}} \delta^2$  напряжение холостого хода имеет следующий

вид [14]:

$$V_{oc} = \left( 1 + \frac{\delta}{W} \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_i} \right) \frac{KT}{q} \ln \left[ \frac{J_{sc}}{J_{n0}} \exp \left\{ \sqrt{\frac{m^* \chi_n}{\hbar^2}} \delta^2 \right\} + 1 \right] + \frac{\delta}{\varepsilon_i} \Delta q_{ss}, \quad (1)$$

где  $\delta$  — толщина окисного слоя,  $W$  — ширина слоя пространственного заряда,  $\varepsilon_s$ ,  $\varepsilon_i$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника и диэлектрика соответственно,  $J_{sc}$  — ток короткого замыкания,  $\chi_n$  — высота потенциального барьера для электронов у границы с окисным слоем,  $J_{n0} = q v_n n_0 \exp(-qV_D/KT)$ ,  $v_n$ ,  $n_0$  — тепловая скорость и равновесная концентрация электронов,  $V_D$  — падение напряжения в области пространственного заряда в нанокристаллите.

Избыточный заряд  $\Delta q_s$  в слое пространственного заряда  $W$  определяется как

$$\Delta q_s = \frac{\varepsilon_s}{W} \frac{KT}{q} \ln \left[ \frac{J_{sc}}{J_{n0}} \exp \left\{ \sqrt{\frac{m^* \chi_n}{\hbar^2}} \delta^2 \right\} + 1 \right]. \quad (2)$$

Экспериментально полученные значения  $V_{oc}$  и  $J_{sc}$  позволяют оценить величины  $\Delta q_s$  и  $\Delta q_{ss}$  при освещении.

Для решения поставленной задачи была составлена программа компьютерной обработки данных, которая позволила определить изменение величины встроенных зарядов в исследуемой структуре в режиме холостого хода с использованием соотношения (1). Ширина пространственного заряда  $W$  полагалась равной размеру нанокристаллита — 50–100 Å. Согласно данным работ [15,16] концентрация носителей заряда в ПКО принималась равной  $10^{11} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Толщина окисла  $\delta$  варьировалась от 8 до 20 Å.

При длительном освещении в течение 30 мин диапазон изменения  $V_{oc}$  составил 14–370 мВ и тока короткого замыкания 1.3–14 нА. Полученные расчетные значения  $\Delta q_{ss}$  при толщине окисла  $\delta = 8$  Å меняются от  $4.7 \cdot 10^{-8}$  до  $1.2 \cdot 10^{-6}$  Кл/см<sup>2</sup>. При этом пространственный заряд в нанокристаллите практически не меняется и остается на несколько порядков меньше встроенного заряда на интерфейсе.

## 4. Заключение

В структурах на основе окисленного пористого кремния освещение и адсорбция полярных молекул приводят к ряду необычных изменений токопереноса. Нестабильности тока, фототока и напряжения холостого хода связаны с наличием многозарядных ловушек акцепторного и донорного типа в ПКО. Используемая модель туннелирования носителей заряда позволила оценить перераспределение избыточных зарядов при освещении в окисле и отрезках квантовых нитей кремния. Наблюдаемая зависимость  $V_{oc}$  от большого числа параметров, связанных как с технологией, так и с внешними воздействиями, требует дальнейших исследований с целью выяснения природы  $V_{oc}$ .

Для применения окисленного пористого кремния в качестве высокочувствительного сенсора в широком диапазоне концентраций газов необходим поиск путей стабилизации свойств структур с ПКО.

## Список литературы

- [1] M. Ben-Chorin, A. Kux. Appl. Phys. Lett., **64A**, 481 (1991).
- [2] D. Stivenard, D. Deresmes. Appl. Phys. Lett., **67**, 1570 (1995).
- [3] С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Е.В. Руссу. ФТП, **31**, 15 (1997).
- [4] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко. ФТП, **30**, 1479 (1996).
- [5] С.В. Слободчиков, Д.Н. Горячев, Х.М. Салихов, О.М. Срессели. ФТП, **33**, 340 (1999).
- [6] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, A. Tagliani, M. Mariasaldi, F. Cavani. Sensors Actuators A, **74**, 95 (1999).
- [7] D. Bilenko, O. Belobrovaja, E. Jarkova, O. Coldobanova, I. Mysenko, E. Khasina. Sensors Actuators A, **62**, 621 (1997).
- [8] D. Bilenko, O. Belobrovaja, E. Jarkova, O. Coldobanova, I. Mysenko, E. Khasina, V. Polyanskaya, T. Melnikova, V. Smirnov, G. Filippova. Sensors Actuators A, **79**, 147 (2000).
- [9] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Е.И. Хасина. ФТП, **36**, 490 (2002).
- [10] M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch. J. Appl. Phys., **77** (9), 4482 (1995).
- [11] М.С. Аблова, М.В. Загорянская, В.И. Соколова, Р.И. Хасанов. Письма ЖТФ, **29** (11), 41 (2003).
- [12] T.D. Dzhafarov, C. Oruc, S. Aydin. J. Phys. D, **37**, 404 (2004).
- [13] А.Н. Лаптев, А.В. Проказников, Н.А. Рудь. Письма ЖТФ, **26**, 47 (2000).
- [14] G.P. Srivastava, P.K. Bhatnagar. Sol. St. Electron., **22**, 581 (1979).
- [15] Д.И. Биленко, Н.П. Абаньшин, Ю.Н. Галишникова, Г.Е. Маркелова, И.Б. Мысенко, Е.И. Хасина. ФТП, **18**, 2090 (1983).
- [16] С.П. Зимин. ФТП, **34**, 359 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## Properties of structures on the base of oxidized porous silicon at influence of illumination and gas environments

*D.I. Bilenko, O.J. Belobrovaja, E.A. Zharkova, D.V. Terin, E.I. Hasina*

Scientific research institute of mechanics and physics at The Saratov state university,  
410026 Saratov, Russia

**Abstract** Influence of illumination and adsorption of polar molecules on electrophysical properties of structure on the basis of oxidized porous silicon is investigated. Features of the investigated structures are fluctuation and change of sign of voltage of open circuit at long photoexcitation, instabilities of a current in time in the environment with the high concentration of hydrogen sulphide, big times of a photocurrent decay after illumination removal, presence of negative photoconductivity in structures with a current by the limited spatial charge. The received result can be explained by the presence of multicharging traps of various type in the oxidized porous silicon, overcharging and tunneling of charge carriers between silicon nanocrystallites.