

## Об электрических и фотоэлектрических свойствах структуры Pd- $p^0$ -Si- $p$ -Si с разупорядоченным промежуточным $p^0$ -слоем

© С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Е.В. Руссу, М.М. Мередов, А.И. Язлыева

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

(Получена 31 января 1996 г. Принята к печати 5 февраля 1996 г.)

Проведены измерения электрических характеристик и фотоэдс на диодных структурах Pd- $p^0$ -Si- $p$ -Si с разупорядоченным (пористым)  $p^0$ -слоем Si. Предполагаемый механизм токопереноса — двойная инжекция электронов и дырок в  $p^0$ -слой. В атмосфере водорода фотоэдс возрастает в 20 раз; обратный ток падает в 3–4 раза. Рост фотоэдс связан с ростом барьера Шоттки Pd- $p^0$ -Si, а падение темнового тока — с изменением коэффициента инжекции электронов. Релаксация фотоэдс после выключения потока  $H_2$  имеет два временных интервала длительностью порядка 130 и 420 с. Показано, что эти особенности релаксации связаны с гетерогенностью структуры  $p^0$ -слоя, включающего в себя как неанодизированные участки, так и пористые. Эти области структуры содержат свой набор глубоких центров захвата и рекомбинации, и этот набор может изменяться под действием водорода, создающего индуцированные “временные” глубокие уровни.

В последние годы большое количество работ посвящено технологии получения, исследованиям микро-структуры, физико-химическим свойств и особенно изучению фото- и электролюминесценции пористого кремния и диодных структур на его основе. Обзор ряда работ по этим проблемам с соответствующими ссылками дан в [1]. Вместе с тем следует отметить, что данные по электрическим и фотоэлектрическим характеристикам диодных структур на основе пористого кремния довольно скудны и включены в виде небольших замечаний или вспомогательных фрагментов в работах по фото- или электролюминесценции. Обычно получаемые образцы пористого кремния методом электрохимического травления (с различными вариациями) в сущности приводят к созданию разупорядоченных слоев на подложке — монокристаллическом Si. Состав этих слоев, их морфология и другие свойства зависят как от режима травления, так и от свойств подложки.

В настоящей работе приведены некоторые результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств диодных структур Pd- $p^0$ -Si- $p$ -Si с промежуточным разупорядоченным  $p^0$ -слоем кремния и изменения их в атмосфере водорода.

### 1. Экспериментальные образцы

Диодные структуры и разупорядоченные слои создавались на основе  $p$ -Si с  $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и ориентацией (100). Монокристаллические подложки толщиной порядка 500 мкм до электрохимического травления очищались химически, промывались и высушивались. Омические контакты создавались на тыльной стороне подложки нанесением тонкой пленки Al. Электрохимическое травление проводилось в растворе HF с плотностью тока  $25 \text{ мА/см}^2$  и продолжительностью 5 мин. На полученные разупорядоченные слои с по-

ристостью, величину которой было трудно определить, наносился Pd. Эта операция проводилась напылением в вакууме  $10^{-5}$  мм рт.ст. и толщина слоя палладия была примерно  $400 \text{ \AA}$ . На созданных образцах проводились измерения вольт-амперных и вольт-емкостных характеристик, фотоэдс (или фототока) и изучалось влияние импульсного воздействия водорода на величину темнового тока и фотоэдс.

### 2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 представлены характерные вольт-амперные зависимости исследованных структур при прямом (“+” на  $p$ -Si) и обратном смещениях. Прямой ток изменяется с напряжением как  $I \sim V^2$ , обратный —  $I \sim V^{1.3}$ . На основе измерения емкости вычисленная толщина разупорядоченного слоя оказалась порядка 1 мкм. Из измеренных вольт-амперных зависимостей следует, что барьерный контакт Шоттки не играет определяющей роли в механизме токопереноса через диодную структуру при прямом смещении и оказывает существенное влияние при обратной полярности. Основной вклад в механизм токопрохождения при прямом смещении, на наш взгляд, вносит двойная инжекция дырок из  $p$ -области подложки и электронов из палладиевого контакта в разупорядоченной пористый слой  $p^0$ -Si. Найденная зависимость прямого тока от напряжения справедлива при условии, что длины диффузного смещения дырок и электронов  $L_{n,p}$  меньше толщины  $W$  слоя  $p^0$ -Si, в результате получаем, что  $L_{n,p} < 1 \text{ мкм}$ . Приближенная оценка усредненной подвижности при высоких уровнях инжекции, когда влиянием центров захвата можно пренебречь, по соотношению для плотности тока

$$J(\text{А/см}^2) = 10^{-13} V^2 \mu_p \varepsilon / W^3$$

при  $V = 1$  В,  $\varepsilon = 10$  и  $W = 1$  мкм дает значение  $\mu_p \simeq 0.6$  см<sup>2</sup>/В·с, т.е. очень низкую величину. Роль палладиевого барьерного контакта становится определяющей при исследовании фотоэдс или фототока (без смещения). В работе [2] нами изучались электрические и фотоэлектрические свойства структур Pd-SiO<sub>2</sub>-*p*(*n*)-Si и изменение их в атмосфере водорода. Было установлено, что в структурах на основе *p*-Si под импульсным воздействием потока H<sub>2</sub> наблюдается рост фотоэдс почти на 2 порядка величины, который мы связали с ростом высоты барьера Шоттки. Аналогичный эффект увеличения фотоэдс наблюдался и в диодных структурах, изученных в данной работе (рис. 2), хотя и меньший по величине: фотосигнал возрастает примерно в 20 раз. Очевидно, что причина и этого роста та же, что и в диодах на монокристаллической подложке *p*-Si. Разница, однако, наблюдается в механизме релаксации фотоэдс (или фототока) после выключения импульса потока H<sub>2</sub>. В структурах с разупорядоченным (пористым) слоем наблюдается два участка релаксации: первый (рис. 2, участок I) лежит в интервале времени 50 ÷ 180 с и приблизительно совпадает со временем релаксации на структурах Pd-SiO<sub>2</sub>-*p*-Si [2], а второй (участок II) охватывает интервал 180 ÷ 600 с. Во втором интервале минимальная величина фотоэдс  $V_{ph}^{min}$  в 5 раз ниже исходного значения  $V_{ph}^{st}$  (до запуска потока H<sub>2</sub>) и достигает последнего в конце наблюдаемого временного интервала. Характерно, что изменение (уменьшение) прямого темнового тока составляет всего 10 ÷ 20% со временем релаксации порядка 180 с, а обратный ток падает в 3 ÷ 4 раза со временем релаксации порядка 13 мин (рис. 3). Отметим, что возрастание фотоэдс и падение темнового тока при импульсном запуске H<sub>2</sub> практически безынерционно. Мы уже отмечали в [2], что времена релаксации фотоответа в интервале 50 ÷ 180 с связаны с влиянием центров захва-

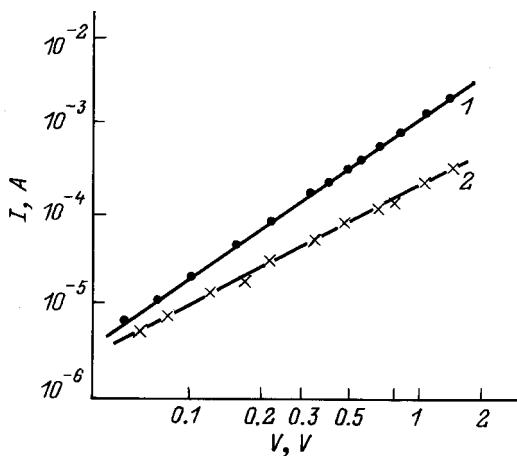


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики структуры Pd-*p*<sup>0</sup>-Si-*p*-Si с разупорядоченным *p*<sup>0</sup>-слоем: 1 — прямая ветвь ("+" на *p*-Si), 2 — обратная ветвь.

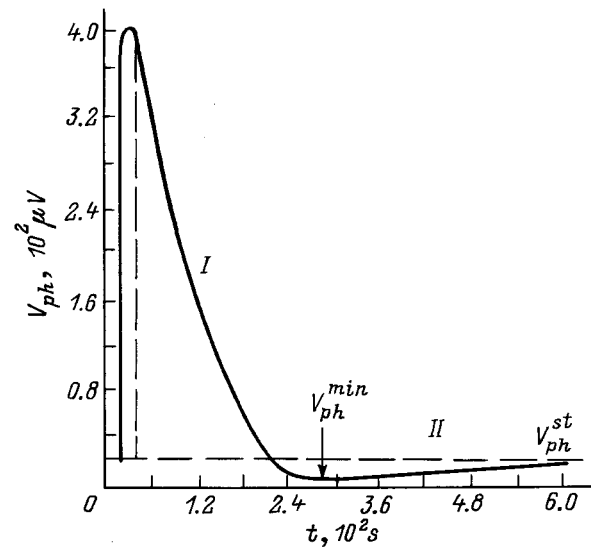


Рис. 2. Изменение фотоэдс структуры Pd-*p*<sup>0</sup>-Si-*p*-Si под импульсным воздействием потока водорода. I — область релаксации фотоэдс после выключения потока H<sub>2</sub>; II — область релаксации к исходному значению. Освещение светом с длиной волны  $\lambda = 1.05$  мкм.

та, инициированных диффузией водорода. Наличие разупорядоченного слоя Si, прежде всего связанного с образованием пор, вносит дополнительные центры, более глубокие и с большей их концентрацией. На наш взгляд, общий механизм генерации фотоэдс и фототока и изменение их под влиянием водорода можно представить следующим образом. Как видно из некоторых исследований [3,4], разупорядоченный слой кремния может иметь гетерогенную структуру. В работе [4] были обнаружены иглообразные неанодизированные участки, направленные перпендикулярно поверхности слоя, а также беспорядочное распределение пустот. Структура разупорядоченного пористого слоя включает, как предполагается в работе [5], слой крупных продольных пор (диаметром порядка 0.5 мкм), перпендикулярных поверхности, и наноструктурные слои. Считается далее, что в процессе анодизации поры почти полностью заполняются водородом, причем возможно образование кластеров Si с H различного состава компонент [6]. Атомы водорода, хемисорбированные на пористых поверхностях, производят сильные искажения решетки. В связи с этими физико-химическими и технологическими данными мы полагаем, что спектры уровней захвата и рекомбинации в слоях истощения барьера Шоттки в области пор и в неанодизированной области будут существенно различаться. Фототок диода Шоттки, как известно, определяется суммой двух основных компонент

$$I_{ph} = I_d + I_b, \quad (1)$$

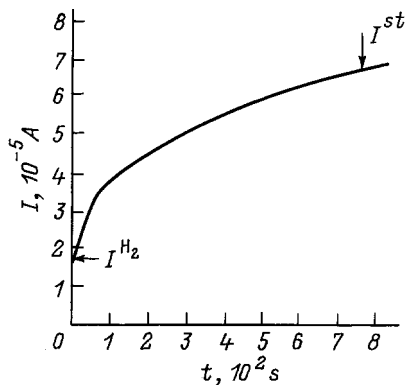


Рис. 3. Релаксация обратного тока структуры Pd-p<sup>0</sup>-Si-p-Si после выключения потока H<sub>2</sub> ( $I^{H_2} \rightarrow I^{st}$ ).

где ток  $I_d$  области истощения равен

$$I_d = qT(\lambda)F(\lambda)[1 - \exp(-\alpha W_1)], \quad (2)$$

а ток базовой области при условии, что толщина ее больше диффузионной длины  $L_n$ , составляет

$$I_b = \left[ \frac{qF(\lambda)\alpha L_n}{(\alpha L_n + 1)} \right] T(\lambda) \exp(-\alpha W_1). \quad (3)$$

Здесь  $T(\lambda)$  — коэффициент пропускания пленки Pd,  $F(\lambda)$  — плотность падающего потока квантов,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $W_1$  — толщина слоя истощения. Выражения (2) и (3) справедливы без учета промежуточных состояний и оксидных слоев. В слое истощения в неанодизированных участках, очевидно, набор уровней захвата, включая состояния, связанные с дефектами, будет существенно меньше, чем для случая пористых участков, имеющих высокую плотность дефектов и химических примесей, связанных с хемisorбцией водорода. В этой связи как подвижность носителей тока, так и их время жизни в первой области будут выше, чем во второй и, соответственно,  $L_{n1} > L_{n2}$ . Сделанная выше грубая оценка подвижности отражает, вероятно, усредненную величину по всему разупорядоченному слою. Изменение фотоэдс структуры и ее полная релаксация (рис. 2) под воздействием импульса потока H<sub>2</sub> определяется вкладом двух указанных областей и, вероятно, протекает следующим образом. При запуске H<sub>2</sub> возрастает высота барьера в обеих областях и, следовательно, увеличивается фотоэдс благодаря снижению темнового термоэлектронного и генерационно-рекомбинационного токов. Величина фотоэдс определяется как  $V_{ph} \simeq I_{ph}R_0$ , где  $R_0$  — дифференциальное сопротивление при нулевом смещении. В изученных структурах, очевидно, основной вклад в  $V_{ph}$  вносит первая область, так как для нее в соответствии с (2) и (3) фототоки больше. К тому же для генерационно-рекомбинационного тока

$$R_0S = 2\tau_r/qn_iW_1, \quad (4)$$

где  $S$  — активная площадь структуры, а  $n_i$  — собственная концентрация носителей в Si, и естественно считать время жизни  $\tau_r$  при рекомбинации в области истощения  $W_1$  в первой области выше, чем во второй, т. е.  $R_0^I > R_0^{II}$ . Релаксационный спад фотоэдс после выключения импульса потока H<sub>2</sub> отражает это неравенство вкладов в фототок или фотоэдс от обеих областей диодной структуры. В интервале времени 50 ÷ 180 с спад фотоэдс обусловлен в основном вкладом первой области, а более длинновременная релаксация — преобладающим влиянием второй.

Аналитически спад фотоэдс на первом участке зависимости от времени может быть приближенно представлен  $V_{ph} \sim \exp(-t)$ ; возрастание же фотоэдс на втором участке от  $V_{ph}^{min}$  до исходной величины (до запуска H<sub>2</sub>) аппроксимируется зависимостью  $V_{ph} \sim (a_1 + a_2t)$  с коэффициентом  $a_2 \simeq 0.03$  мкВ/с. Основной причиной релаксационного изменения фотоэдс в обеих областях барьера, т. е. в неанодизированной и пористой, следует считать изменение времени жизни фотоносителей, связанное с захватом и рекомбинацией их на глубоких уровнях, индуцированных диффундировавшими атомами водорода. До запуска H<sub>2</sub> времена жизни в обеих областях барьера можно в общем виде представить как  $1/\tau = \sum_i 1/\tau_i$ , где  $\tau_i$  — время жизни, соответствующее  $i$ -уровню рекомбинации. Число уровней и их энергетическое положение в запрещенной зоне могут быть неодинаковы. Естественно, что и роль каждого уровня в рекомбинации будет неодинакова. После запуска H<sub>2</sub> в обеих областях индуцируются новые уровни из-за искажений решетки уже не только хемisorбированными, но и диффундировавшими извне атомами водорода; при этом возможно образование кластеров Si-H<sub>x</sub>, связей Si-O и т. д. В этом случае можно записать

$$1/\tau = \sum_i 1/\tau_i + \sum_j 1/\tau_j, \quad (5)$$

где вторая сумма включает времена жизни, связанные с вновь созданными уровнями. В отличие от первой суммы составляющие  $\tau_j$  вносят вклад в  $\tau$  лишь на время существования этих уровней. После выключения импульса потока H<sub>2</sub> идут процессы распада кластеров, уменьшения искажений решетки, выделения атомов водорода в той или иной форме, в том числе и в виде каких-либо соединений. Дифференциальное сопротивление (4) с учетом "постоянных" и "временных" глубоких центров можно записать

$$R_0S = 2/qn_iW_1 \left( \sum_i v_{th}\sigma_i N_i + \sum_j v_{th}\sigma_j N_j \right), \quad (6)$$

где  $v_{th}$ ,  $\sigma_{i,j}$ ,  $N_{i,j}$  — тепловая скорость носителей, их сечения захвата и плотности рекомбинационных центров соответственно.

Динамика процесса релаксации фотоэдс под действием импульса потока водорода представляется

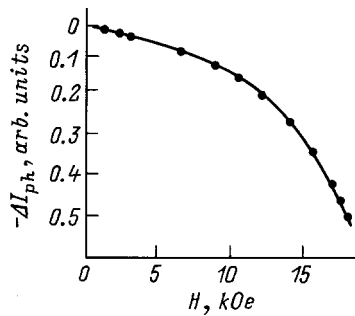


Рис. 4. Изменение фототока структуры Pd- $p^0$ -Si- $p$ -Si в зависимости от магнитного поля;  $-\Delta I_{ph} = I_{ph}^H - I_{ph}^0$ ,  $I_{ph}^H$  — фототок в магнитном поле  $H$ .

следующим образом. За время действия импульса потока  $H_2$  идет диффузия атомов водорода в обеих областях, неанодизированной и пористой, что индуцирует появление новых временных глубоких уровней. После выключения  $H_2$  происходит релаксация фотоэдс, определяемая процессами захвата и рекомбинации на новых уровнях, причем падение фотоответа обусловлено как уменьшением фототока из-за активного захвата неосновных носителей (электронов) на новые уровни, так и снижением дифференциального сопротивления согласно (6).

В интервале  $50 \div 180$  с процесс определяется преимущественно неанодизированной областью структуры и идет приблизительно экспоненциально со временем. Релаксация при  $t > 180$  с уже определяется глубокими центрами в пористой области, из которых вероятность освобождения захваченных электронов  $\gamma = \nu_0 \exp(-E_j/kT)$  существенно меньше ( $\nu_0$  — частота выброса). Вследствие этого на кривой релаксации появляется область  $V_{ph} < V_{ph}^{st}$ . Аннигиляция временных глубоких уровней в этой области со скоростью порядка  $a_2 t$  возвращает величину фотоэдс к ее исходному значению.

В связи с изложенным более ясным становится отмеченное ранее влияние водорода на прямую и обратную ветви вольт-амперной зависимости. При прямом смещении действие  $H_2$  оказывается менее заметным вследствие того, что основной компонентой тока через структуру является ток дырок  $I_p$  и уменьшение тока электронов в  $p^0$ -области из-за их захвата на индуцированные водородом глубокие уровни мало изменяет общий ток двойной инжекции  $I = I_p + I_n$ . При обратном смещении коэффициенты инжекции дырок  $I_p/(I_p + I_n) \neq 1$  и электронов  $I_n/(I_p + I_n) \neq 1$ ; ток электронов может превышать ток дырок, и изменение полного тока в атмосфере  $H_2$  оказывается более значительным, причем время релаксации оказывается равным  $12 \div 13$  мин, что сопоставимо с соответствующим временем релаксации фотоэдс.

Было проверено влияние магнитного поля на фототок (рис. 4). Изменение фототока в этом случае, вероятно, также свидетельствует в пользу гетерогенности разупорядоченного слоя с упомянутыми иглообразными образованиями. Относительно небольшое падение фототока при малых полях сменяется затем крутым спадом. Такое изменение фототока можно связать с падением коэффициента собирания фотоносителей у барьера Шоттки из-за уменьшения  $L_n$  при отклонении электронов в иглах к стенкам пор, где идет интенсивный захват и рекомбинация.

Проведенные измерения электрических и фотоэлектрических характеристик диодных структур с разупорядоченным промежуточным слоем показали, что как механизм прохождения темного тока, так и изменение фотоэдс (фототока) определяются двумя областями структуры, неанодизированной и пористой, причем каждая из них имеет свой набор глубоких центров захвата и рекомбинации, и этот набор может изменяться под действием водорода, создающего индуцированные временные глубокие уровни.

Авторы выражают искреннюю благодарность А.М. Мариновой за помощь в изготовлении экспериментальных образцов.

## Список литературы

- [1] В. Hamilton. *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1187 (1995).
- [2] Г.Г. Ковалевская, М.М. Мамедов, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, С.В. Слободчиков. *ЖТФ*, **63**, 185 (1993).
- [3] K.C. Mandal, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2788 (1990).
- [4] H. Sugiyama, O. Nittono. *J. Cryst. Growth*, **103**, 156 (1990).
- [5] F. Kozlowski, W. Lang. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5401 (1992).
- [6] T. Ito, T. Yasumatsu, H. Watabe, A. Hiraki. *Japan. J. Appl. Phys.*, **29**, L201 (1990).

Редактор Т.А. Полянская

## About electrical and photoelectrical properties of a Pd- $p^0$ - $p$ -Si structure with disordered intermediate $p^0$ -layer

S.V. Slobodchikov, Kh.M. Salichov, E.V. Russu, M.M. Meredov, A.I. Yazlieva

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