

Фоточувствительные структуры на пористом кремнии

© Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

(Получена 15 июня 1998 г. Принята к печати 1 июля 1998 г.)

Исследуются электрические и фотоэлектрические свойства двух типов сэндвич-структур Al/пористый кремний/монокристаллический кремний (*c*-Si)/Al с тонкими и толстыми слоями пористого кремния, полученными химическим окрашивающим травлением без приложения электрического поля. Установлено, что свойства структур с тонкими слоями пористого кремния определяются гетеропереходом пористый кремний *c*-Si. Его свойства объяснены в рамках энергетической зонной диаграммы изотипного гетероперехода с противоположными направлениями изгибов зон по обе стороны перехода, обусловленными проявлением локальных состояний на границе. Фоточувствительность структур с толстым слоем пористого кремния определяется фотопроводимостью пористого кремния. Максимум спектральной зависимости фотопроводимости слоев пористого кремния находится при 400–500 нм. Полученные результаты сравниваются с известными для структур на основе пористого кремния, полученного анодизацией.

Введение

Пористый кремний (ПК) продолжает привлекать внимание в связи с его потенциальными возможностями для создания источников видимого излучения, для интеграции элементов опто- и микроэлектроники на базе кремниевой технологии. Несмотря на интенсивные исследования ПК, из-за сложности объекта даже механизмы видимой фотолюминесценции (ФЛ) остаются окончательно невыясненными. Фотоэлектрические (ФЭ) свойства ПК еще только начинают исследовать [1–23]. А между тем ФЭ явления являются действенным средством изучения электронных процессов и установления энергетических зонных диаграмм структур. Кроме того, наряду с применением ПК для источников излучения представляет интерес и использование его для фотоприемников.

В работах, посвященных изучению ФЭ свойств ПК, рассматривали фотопроводимость (ФП) свободных слоев ПК [1], ФП слоев ПК в структурах металл (М)/ПК/монокристаллический кремний (*c*-Si)/М [2–4], замороженную (остаточную) ФП слоев ПК [5], фотодиодные свойства структур М/ПК/*c*-Si/М [2,4,6–16], фотовольтаические их свойства [17,18], фотоздс и фотоиндуцированный захват заряда в ПК [18–21], позиционно-чувствительный фотовольтаический эффект [22,23]. Известные фоточувствительные структуры представляют собой, как правило, структуры сэндвич типа М/ПК/*c*-Si/М, в которых слой ПК толщиной от нескольких микрометров до ~100 мкм формируется электрохимическим травлением *c*-Si. В принципе механизмы травления при анодизации и без приложения поля аналогичны, и слои ПК, полученные этими двумя способами, обладают подобной видимой ФЛ при комнатной температуре. Но химическое окрашивающее травление более простое, не требует использования специальных устройств, является менее грубым процессом, позволяющим получать тонкие (менее 1 мкм), более однородные по толщине слои ПК и более гладкую их поверхность [24,25]. В данной работе изучаются свойства фоточувствительных структур Al/ПК/*p*-Si/Al, в

которых слои ПК формировали окрашивающим химическим травлением без приложения поля. Цель данной работы — исследовать электрические и фотоэлектрические свойства таких структур, сопоставить полученные результаты с таковыми для известных структур на основе ПК, полученного анодизацией, и проанализировать их в рамках принятых энергетических зонных диаграмм структур.

Образцы и методика эксперимента

В фоточувствительных структурах сэндвич типа М/ПК/*c*-Si/М могут проявляться свойства Шоттки барьера М/ПК, самого ПК и гетероперехода (ГП) ПК/*c*-Si. Используемый нами подход по преодолению связанных с этим сложностей при установлении механизма фоточувствительности состоит в реализации случая тонкого низкоомного слоя ПК, когда смещение преимущественно приложено к ГП и его свойства определяют свойства структуры, и случая толстого высокоомного слоя ПК, когда внешнее приложенное напряжение преимущественно падает на ПК и свойства структуры задаются слоем ПК.

Исходными образцами служили подложки *p*-типа (100) Si с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Их погружали в раствор HF:HNO₃:H₂O = 1:3:5 (по объему). Используемые реактивы: 49% HF, 70% HNO₃. Время травления составляло до 10–15 мин, а толщины слоев были менее 1 мкм (тонкие слои ПК). Толстые слои ПК получали химическим травлением *p*-Si, подвергнутого предварительной модификации импульсами YAG лазера, работающего в режиме свободной генерации (длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, энергия в импульсе $E_1 = 0.3$ Дж, длительность импульса $t_i = 2 \cdot 10^{-4}$ с) [26]. Луч лазера фокусировался оптическим блоком СОК-1 и перемещался по поверхности кремниевой пластины по заданному рисунку. Так как скорости травления лазерно-рекристаллизованного кремния превышали таковые для необлученного, это позволило не только нефотолитографическим путем формировать топологию слоев ПК, но

и получать толстые (более 1 мкм) слои ПК. Сопровождение слоев ПК контролировалось и дополнительными обработками, например обезвоживанием путем высушивания и др.

При возбуждении излучением азотного лазера слои ПК обладали видимой ФЛ с максимумом при 650–750 нм. Максимум спектра возбуждения ФЛ находился при 300 нм. Релаксационные спектры ФЛ обнаружили быстрые коротковолновые полосы и медленные длинноволновые [27], т.е. ФЛ свойства этих слоев аналогичны свойствам ПК, полученного анодизацией.

Для формирования сэндвич-структур на поверхность ПК напыляли пленку алюминия, площадь контакта составляла $\sim 1 \text{ мм}^2$. Омический контакт к подложке создавали вжиганием алюминия в $p\text{-Si}$.

Измеряли статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) в темноте и на свету, динамические ВАХ, а также спектральные зависимости чувствительности структуры при приложении запирающего смещения и в режиме холостого хода. ВАХ измеряли на автоматизированной установке, собранной на основе ЭВМ "Поиск-1.02". Напряжение на образец подавали от источника постоянного тока В5-47, имеющего цифровое управление, и контролировали цифровым вольтметром В5-34А. Диапазон подаваемых напряжений составлял 0–30 В, а измеряемых токов — $5 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ А. Напряжение изменяли по возрастающей и спадающей ступенчатой зависимости с шагом 0.1 В, с различной длительностью ступени (0.1, 10 с) и интервалом между ними в 200 нс.

Результаты и их обсуждение

В структурах с низкоомным слоем ПК ВАХ в темноте (рис. 1 а, кривая 1) носит выпрямляющий характер. Отношение токов в пропускном и запирающем направлениях при нескольких вольтах приложенного смещения достигает $\sim 10^5$. Положительная ось кривой ВАХ (пропускное направление) соответствует положительному смещению, приложенному к $p\text{-Si}$. На обратной ветви всегда наблюдается четко выраженное насыщение. Анализ прямой ветви обнаруживает базовое сопротивление слоя ПК в несколько кОм и коэффициент неидеальности при небольших смещениях $n = 2\text{--}3$. На прямой ветви на ряде образцов проявляются признаки "мягкого" пробоя ГП: за небольшим участком насыщения следует участок резкого увеличения тока (см. вставку на рис. 1, а).

При освещении ВАХ (рис. 1, а, кривая 2) имеет типично фотодиодный характер. Отношение токов на свету ($\sim 1 \cdot 10^{-2}$ Вт/см²) и в темноте при нескольких вольтах запирающего смещения составляет 2–3 порядка по величине. С увеличением обратного смещения фототок нарастает очень медленно. Напряжение холостого хода составляет 0.25–0.3 В, знак его соответствует обедняющему изгибу зон $p\text{-Si}$.

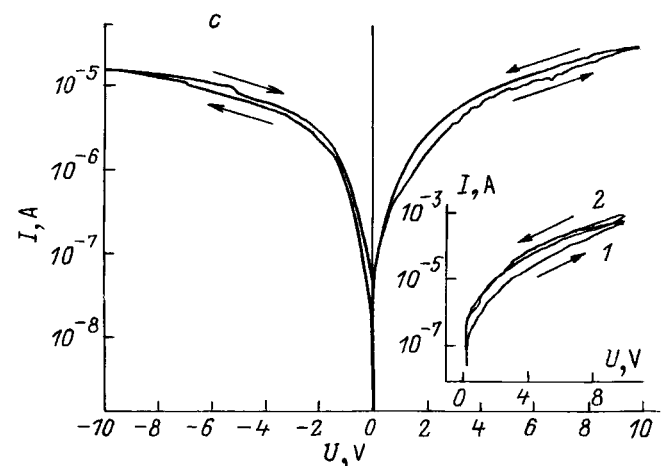
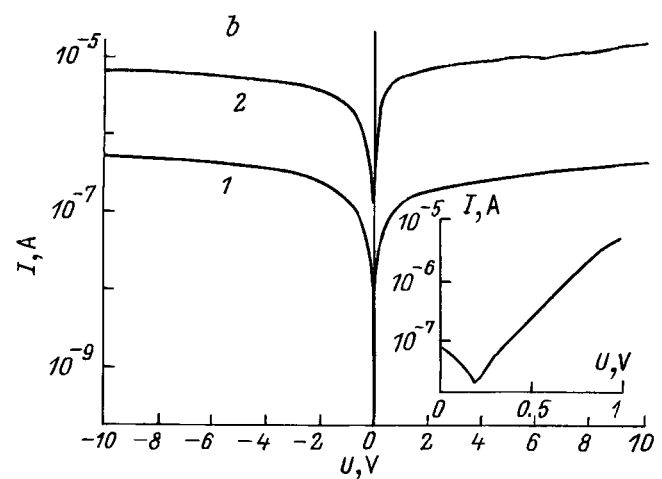
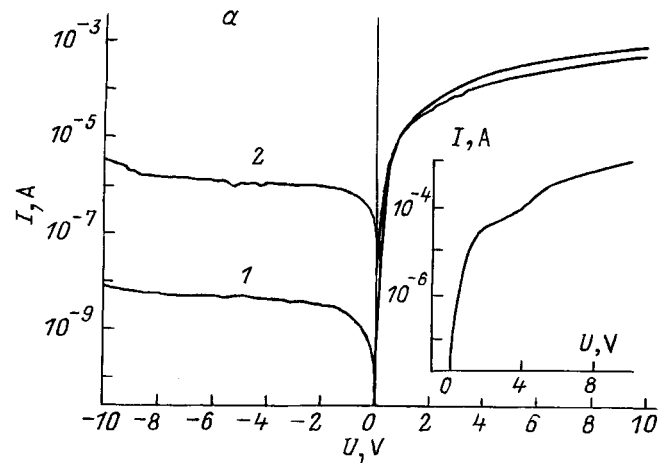


Рис. 1. ВАХ структур Al/ПК/ $c\text{-Si}$ /Al: статические (а, б), динамические (с), с тонким (а) и толстым (б, с) слоем ПК, в темноте (1) и на свету (2). На вставках — ветвь ВАХ в темноте с участком насыщения и областью "мягкого" пробоя (а), ветвь ВАХ на свету с участком провала (б), динамические ВАХ для структуры с тонким слоем ПК (с).

На динамических ВАХ, на его прямых ветвях присутствуют петли гистерезиса (см. вставку на рис. 1, *c*). Кривые ВАХ, измеренные при изменении напряжения по возрастающей зависимости, лежат ниже кривых ВАХ, снятых при спадающем изменении напряжения, что указывает на проявление медленных ловушек для дырок. На обратных ветвях ВАХ гистерезис не наблюдается.

Спектральная характеристика чувствительности имеет максимум при ~ 900 нм (рис. 2, *a*, кривая 2) и подобна спектральной чувствительности Si фотодиодов, что свидетельствует о преимущественном поглощении излучения в *p*-Si. Величина чувствительности достигает ~ 0.1 А/Вт. С увеличением прозрачности фронтального алюминиевого контакта квантовый выход в максимум чувствительности высокий, приближается к единице.

На спектральных кривых чувствительности, измеренных в режиме холостого хода, наблюдается смена знака фотоотклика в коротковолновой и длинноволновой областях спектра (рис. 2, *b*).

В структурах с высокоомным слоем ПК ВАХ в темноте симметрична, нелинейна (рис. 1, *b*). Отношение токов на свету ($\sim 10^{-2}$ Вт/см²) и в темноте составляет 1–2 порядка по величине и не зависит от полярности

приложенного напряжения. На некоторых участках ВАХ на свету обнаруживаются провалы, свидетельствующие о проявлении встроенного электрического поля (см. вставку на рис. 1, *b*). Петли гистерезиса, указывающие на захват дырок на медленные ловушки, обнаруживаются и на прямой, и на обратной ветвях динамических ВАХ (рис. 1, *c*). Спектральная зависимость чувствительности характеризуется максимумом в коротковолновой области спектра при 400–500 нм (рис. 2, *a*, кривая 1).

В данной работе анализируются результаты в рамках модели, не учитывающей проявление барьера Шоттки Al/ПК. Предварительные измерения ВАХ исследуемых структур с различными пленками металлов (Al, Cu, In, Au), нанесенными как на толстые, так и тонкие слои ПК, не обнаружили зависимости параметров барьера Шоттки М/ПК от типа металла. Очевидно, это связано с закреплением уровня Ферми вследствие высокой плотности поверхностных электронных состояний. Аналогичный характер границы М/ПК наблюдали в [15], где при напылении Ca, Mg, Sb, Au обнаруживали только зависимость последовательного сопротивления от типа металла, проявляющуюся при больших смещениях. Результаты анализа ВАХ и вольтамперных характеристик структур позволили авторам [16] пренебречь изгибом зон ПК на границе М/ПК. При исследовании фоточувствительных структур Al/ПК/*p*-Si/Al авторы [11,12] так посчитали возможным рассматривать контакт Al/ПК слабо выпрямляющим. Однако во многих работах по изучению транспорта носителей заряда и электролюминесценции структур на основе ПК и в некоторых по изучению их ФЭ свойств были обнаружены выпрямляющие свойства этого контакта. Так, в [28] при анализе механизма токопрохождения в структуре Al/ПК/*c*-Si/Al рассматривали модель, включающую два барьера: контактный Al/ПК и ГП, включенные навстречу друг другу, но для структур, в которых отсутствовало насыщение на обратной ветви ВАХ. В этой работе обратная ветвь ВАХ определялась барьером Шоттки и проводимость структуры носила биполярный характер. Заметим, что контактно-инжекционные явления в ПК, их связи с условиями получения структур М/ПК еще только начинают исследовать.

Приведенные выше результаты исследования структуры с тонким слоем ПК находят объяснение в рамках энергетической зонной диаграммы изотипного ГП между широкозонным ПК (2–3 эВ) и *c*-Si (1.1 эВ) с близкими уровнями концентрации носителей и с учетом состояний на границе раздела (рис. 3) [29,30]. Такая диаграмма для модели ГП в виде двух барьеров Шоттки, включенных навстречу друг другу, была предложена в [11] для анализа чувствительности фотодиодных структур на основе ГП *p*-ПК/*p*-Si. Действительно, для такой модели присущи насыщения ВАХ в обоих направлениях (в пропускном направлении участок насыщения может быть и нечетко выраженным из-за проявления "мягкого" пробоя барьера со стороны широкозонного полупроводника) и разнополярные фотоотклики, что и наблюдается в наших экспериментах.

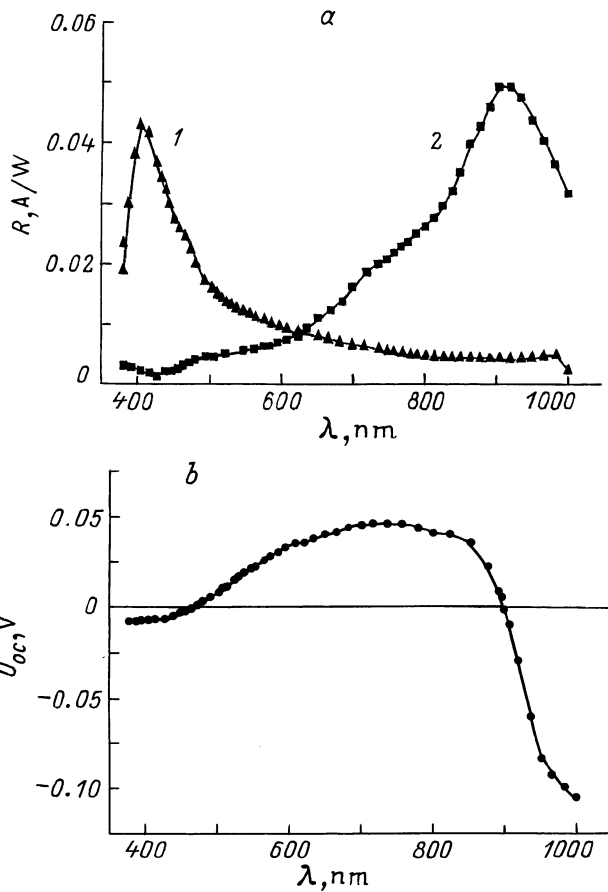


Рис. 2. *a* — спектральные зависимости чувствительности структур Al/ПК/*c*-Si/Al с толстым (1) и тонким (2) слоем ПК. *b* — спектр фотоотклика структуры с тонким слоем ПК, измеренный в режиме холостого хода.

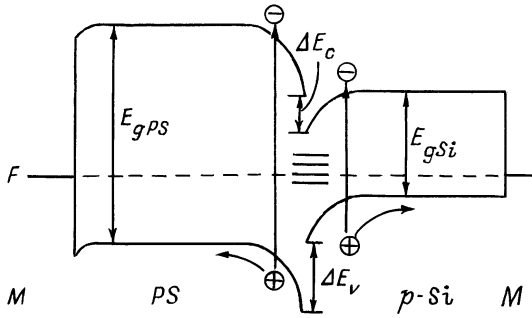


Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма ГП p -ПК/ p -Si [11,32].

При энергии кванта падающего излучения больше ширины запрещенной зоны p -Si, но меньше ширины запрещенной зоны ПК, излучение поглощается в p -Si и знак фотоотклика определяется зарядом дырок, движущихся согласно обедняющему изгибу зоны от границы раздела ГП к омическому контакту (положительный фотоотклик, см. рис. 2, *b* и 3). С увеличением энергии квантов падающего излучения до значений, соответствующих энергии ширины запрещенной зоны ПК, происходит фотогенерация дырок в ПК. Отрицательный фотоотклик в коротковолновой области, связанный с движением этих фотодырок от границы ГП в глубину ПК, согласуется с противоположным знаком барьера Шоттки со стороны ПК. Отрицательный фотоотклик в длинноволновой области спектра может быть связан с фотовозбуждением носителей из поверхностных электронных состояний (ПЭС), обусловленных ловушками границы раздела, либо с оптическими переходами из валентной зоны ПК в зону проводимости c -Si. Заметим, что эти ПЭС являются быстрыми ловушками для дырок, в то время как в петлях гистерезиса динамических ВАХ проявляются ловушки медленные с временем релаксации порядка 1 с.

Ранее в [12] для структур Al/ПК/ p -Si/Al наблюдали аналогичный гистерезисный эффект и разнополярные фотоотклики. Но для этих структур обратный ток ВАХ линейно увеличивался с увеличением смещения, а прямой ток экстраполировался экспоненциальной зависимостью. Авторы интерпретировали результаты в рамках модели изотипного ГП, энергетическая зонная диаграмма которого содержит пикоч и провал.

При исследовании фотоиндуцированного захвата заряда в ПК в [19] была обнаружена компонента фотозедс, связанная с областью обеднения в p -Si на границе с ПК, и установлено присутствие медленных состояний на поверхности пор.

Результаты исследования структур с толстым слоем ПК свидетельствуют, что их фоточувствительность определяется фотопроводимостью ПК. С учетом фотолуминесцентных свойств слоев эти результаты позволяют представить энергетическую зонную диаграмму, которая включает квантово-размерные c -Si нанокристаллиты с локальными состояниями в квантовой яме и барьерные

слои SiO_xH_y , в которых в зависимости от условий формирования ПК изменяется состав и, соответственно, высота потенциальных барьеров. Поглощение излучения определяется оптическими переходами между локальными состояниями c -Si нанокристаллитов и между ними и делокализованными состояниями барьерных слоев.

В фотопроводимости участвуют носители, которые дрейфуют, т.е. исключаются те, что участвуют в близнецовой излучательной рекомбинации, в излучательной рекомбинации на поверхностных состояниях кристаллитов, поэтому квантовый выход фотопроводимости мал. Отсюда следует, что требования к увеличению интенсивностей фотолуминесценции и фотопроводимости противоположны. Для увеличения интенсивности фотолуминесценции необходимо ограничить истечение носителей из Si нанокристаллитов, а для увеличения ФП, наоборот, снижать потенциальные барьеры, ограничивающие токоперенос. Поскольку подвижности носителей заряда в ПК низкие, не превышают $10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [31], и произведение дрейфовых величин подвижности на время жизни носителей заряда составляет $\mu \cdot \tau \sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ [33], то даже при больших электрических полях длины дрейфа носителей не более 1 мкм. Поэтому для увеличения коэффициента сбора носителей заряда следует использовать тонкие слои ПК.

Ключевые вопросы фотопроводимости слоев ПК — что есть область протекания носителей заряда и каков механизм их транспорта. Так как ПК представляет собой наноконкомпозит, в матрице пористого гидрированного оксида кремния которого содержится отрезки квантовых нитей и квантовые точки c -Si, возможно как туннелирование носителей заряда через барьеры между кремниевыми нанокристаллитами, так и протекание носителей, инжектированных из кремниевых нанокристаллитов, по областям интерфейса и барьерных слоев. Не только в зависимости от условий получения слоев, а следовательно, их микроструктуры, но и от условий измерения фотопроводимости: уровня возбуждения, температуры, напряженности электрического поля будут отличаться и области протекания, и механизмы переноса. Транспортные свойства, ФП слоев ПК еще только начинают изучаться.

Итак, в работе исследованы вольт-амперные и спектральные характеристики фотооткликов структур Al/ПК/ c -Si/Al, в которых в отличие от известных слоев ПК получены химическим травлением без приложения поля. Показано, что в таких структурах могут быть достигнуты более просто не только фотолуминесцентные, но и электрические, и фотоэлектрические свойства, аналогичные таковым в структурах на основе ПК, сформированного анодизацией. Обращено внимание на эффективность использования в электрических приборных структурах тонких (менее 1 мкм) слоев ПК, более однородных, с гладкой поверхностью и меньшими токами утечки, просто получаемыми химическим травлением. Установлено, что фотодиодные свойства структур определяются изотипным ГП p -ПК/ p -Si с учетом проявления локальных

состояний на границе раздела. Фоточувствительность структур, в которых не проявляются свойства барьеров М/ПК и ГП ПК/*c*-Si, определяется фотопроводимостью ПК, максимум спектральной зависимости которой находится при 400–500 нм. Обнаружено проявление медленных ловушек слоев ПК по петлям гистерезисов ВАХ.

Список литературы

- [1] P. Hlimonaz, O. Klima, A. Hospodková, E. Hulicius, J. Oswald, E. Šipek, J. Коčka. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3118 (1994).
- [2] T. Ozaki, M. Araki, S. Yoshimura, H. Koyama, N. Koshida. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1986 (1994).
- [3] M.J. Heben, Y.S. Tsuo. *MRS Symp. Proc.*, 283 (1993).
- [4] A. Dafinei, G. Cracium, C. Fluerau, C. Sargentis, E. Niculescu. *CAS'97 Proc. 1997 Int. Semicond. Conf.* (Sinaia, Romania, 1997) p. 189.
- [5] W.H. Lee, H. Lee, C. Lee. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164–166**, 965 (1993).
- [6] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 459 (1992).
- [7] H. Shi, Y. Zheng, Y. Wang, R. Yuan. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 770 (1993).
- [8] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27**, 1371 (1993).
- [9] L.Z. Yu, C.R. Wie. *Sensors and Actuators A*, **39**, 253 (1993).
- [10] C. Tsai, K.-H. Li, J.C. Campbell, A. Tasch. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2818 (1993).
- [11] L.A. Balagurov, D.G. Yarkin, G.A. Petrovicheva, E.A. Petrova, A.F. Orlov, S.Ya. Andryushin. *J. Appl. Phys.*, **82**, 4647 (1997).
- [12] А.Н. Лаптев, А.В. Проказников, Н.А. Рудь. *Письма ЖТФ*, **23**, 59 (1997).
- [13] Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **31**, 159 (1997).
- [14] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **31**, 245 (1997).
- [15] N.J. Pulsford, G.L.J.A. Rikken, Y.A.R.R. Kessener, E.J. Lous, A.H.J. Venhuizen. *J. Luminesc.*, **57**, 181 (1993).
- [16] C. Peng, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet. *J. Appl. Phys.*, **80**, 295 (1996).
- [17] G. Smestad, M. Kunst, C. Vial. *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells*, **26**, 277 (1992).
- [18] Ю.А. Вашптанов. *Письма ЖТФ*, **23**, 77 (1997).
- [19] А.Б. Матвеева, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **29**, 2180 (1995).
- [20] П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, А.В. Петров, А.В. Петрухин, В.Ю. Тимошенко. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **6**, 75 (1994).
- [21] А.В. Петров, А.В. Петрухин. *ФТП*, **28**, 82 (1994).
- [22] C.C. Yeh, K.Y.J. Hsu, L.K. Samanta, P.P. Chen, H.L. Hwang. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1617 (1993).
- [23] D.W. Boeringer, R. Tsu. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2332 (1994).
- [24] R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, R.P. Vasquez. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 995 (1992).
- [25] J. Sarathy, S. Shih, Kin Jung, C. Tsai, K.-H. Li, D.-L. Kwong, J.C. Campbell, Shueh-Li Yau, A.J. Bard. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1532 (1992).
- [26] С.В. Свечников, Л.Л. Федоренко, Е.Б. Каганович, А.Д. Сардарлы, С.П. Дикий, С.В. Баранец. *УФЖ*, **39**, 704 (1994).
- [27] Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец. *ФТП*, **31**, 6 (1997).
- [28] С.П. Зимин, В.С. Кузнецов, Н.В. Перч, А.В. Проказников. *Письма ЖТФ*, **20**, 22 (1994).
- [29] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [30] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979).
- [31] Л.Л. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев. *ФТП*, **31**, 7 (1997).
- [32] P.H. Nao, X.Y. Hou, F.L. Zhang, Xun Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3602 (1994).
- [33] O. Klima, P. Hlimonaz, A. Hospodková, J. Oswald, J. Коčka. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164–166**, 961 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

Photosensitive porous silicon-based structures

S.V. Svechnikov, E.B. Kaganovich, E.G. Manoilov

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of the Ukraine,
252650 Kijiv-28, the Ukraine

Abstract A study has been made of electrical and photoelectrical properties of two types of Al/porous silicon (PS)/monocrystalline silicon (*c*-Si)/Al sandwich structures with thin and thick PS layers obtained by chemical dyeing etching without applying electric field. It was established that the properties of the structures with thin PS layers were determined by PS/*c*-Si heterojunctions (HJ). Its properties were explained in the framework of an energetic band diagram of the isotype HJ with opposite direction of band bending on the both sides of HJ, which was a manifestation of local states on the interface. The photosensitivity of structures with thick PS layers is determined by PS layers photoconduction (Ph). The Ph spectrum maximum lies in the range of 400–500 nm. The results are compared with those obtained for structures based on the PS layers prepared by electrochemical anodization.

E-mail: ebk@1-dif.semicond.kiev.ua