

Исследование структур пористый кремний/кремний методом температурных зависимостей фотоэдс

© Е.Ф. Венгер¹, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова, Э.Г. Манойлов, В.Е. Примаченко, С.В. Свечников

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

(Получена 11 января 1999 г. Принята к печати 3 марта 1999 г.)

Исследованы температурные зависимости фотоэдс при большом уровне генерации электронно-дырочных пар в свежееизготовленной химическим травлением и состаренной структурах на основе пористого кремния *por-Si/p-Si*. Показано, что формируемая в *por-Si* фотоэдс противоположно направлена фотоэдс, возникающей в *p-Si*, и характеризуется захватом неравновесных дырок на поверхности нанокристаллов *por-Si* во время освещения первым импульсом белого света. На состаренных структурах дополнительно наблюдается захват электронов в оксиде *por-Si*. Определены концентрации граничных электронных состояний и ловушек для электронов на границе *p-Si* с *por-Si* путем измерений фотоэдс на импульсах красного света.

Фотолюминесценция пористого кремния в видимой области спектра стимулирует исследование его свойств различными методами. В последнее время некоторые сведения об электронных свойствах структур пористый кремний/*p*-кремний (*por-Si/p-Si*), изготовленных электрохимическим травлением, были получены при исследовании фотоэдс [1–3]. В [1] при изучении фотоэдс методом Кельвина впервые обнаружено, что сигнал фотоэдс возникает не только в *p-Si*, но и в *por-Si*. Исследование кинетики фотоэдс при возбуждении ее импульсами лазеров с различной энергией квантов света [2] выявило захват неравновесных дырок в *por-Si*, сформированном на *p-Si*. Фотоэдс, возникающая в *por-Si*, как показали опыты [3] на слоях *por-Si*, отделенных от *p-Si*, может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от режима электрохимического травления при получении *por-Si*.

Известно [4,5], что слои *por-Si*, полученные химическим окрашивающим травлением, также обладают видимой фотолюминесценцией, но при этом формируются в менее грубом процессе, позволяющем выращивать более тонкие ($< 0.5 \div 1$ мкм) слои, в то время как при анодизации удается вырастить слои *por-Si*, как правило, более толстые и неоднородные по толщине.

Цель данной работы — исследовать методом температурных зависимостей импульсной фотоэдс структуры *por-Si/p-Si*, полученные химическим травлением *p-Si* без приложения электрического поля, как сразу после изготовления, так и после их полугодового старения на воздухе.

Методика эксперимента

Слои пористого кремния толщиной менее 1 мкм изготавливали на полированной поверхности (100) *p-Si* (с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом · см) путем обработки ее в растворе состава $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:3:5$ в течение 10 мин. На исследуемых слоях во время разрешенных спектрах фотолюминесценции обнаружи-

вались ”медленные” красные и ”быстрые” голубые полосы [6]. Контрольные образцы *p-Si* с гладкой поверхностью получали при травлении в растворе состава $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$. Структуры *por-Si/p-Si* исследовали как непосредственно после изготовления, так и через полгода их старения в естественных условиях.

Для измерения фотоэдс, возникающей в структуре *por-Si/p-Si*, монтировался конденсатор, состоящий из полупрозрачного проводящего слоя $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ на слюде и структуры *por-Si/p-Si*. Емкость конденсатора была порядка 100 пФ/см². Сигнал фотоэдс регистрировался на запоминающем осциллографе при освещении конденсатора импульсом света лампы-вспышки ИСШ-100 длительностью 10 мкс и интенсивностью 10^{21} фот/см² · с. Для получения величины фотоэдс V_{ph} структуры измеряемый на осциллографе сигнал умножался на калибровочный коэффициент схемы измерения, который определялся с помощью калибровочного электрического импульса.

Измерения V_{ph} проводились в криостате в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} Па при понижении температуры T от 300 до 100 К. Зависимости $V_{\text{ph}}(T)$ снимались при воздействии на структуры *por-Si/p-Si* импульсами как белого, так и красного света. В последнем случае использовался светофильтр КС-19, пропускающий свет с длинами волн $700 \div 2700$ нм, что исключает поглощение света пористым кремнием [2,3].

В большинстве случаев величина фотоэдс V_{ph} , получаемая с помощью первого импульса света, отличалась от значения V_{ph} , получаемого на втором или любом следующем импульсе, которые следовали с частотой 1 Гц. Это связано с захватом во время действия первого импульса света неравновесных дырок или электронов на поверхностные ловушки, которые заполнялись уже при первом импульсе [7]. Так как время сохранения захваченного заряда в ловушках при низких температурах значительно возрастает (часы), для корректного измерения значений V_{ph} образец после каждого измерения отогревался до температуры, при которой ловушки освобождались от захваченных носителей заряда, и затем вновь охлаждался в темноте до температуры нового измерения первого и второго значений V_{ph} .

¹ E-mail: ebk@1-dif.semicond.kiev.ua

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Большая интенсивность света позволяет спрямить энергетические зоны *por-Si* и *p-Si* во время освещения [8]. Поэтому при освещении красным светом значение фотоэдс V_{ph} равно с обратным знаком граничному потенциалу φ_s *p-Si*. Отметим, что вклад фотоэдс Дембера в значение V_{ph} несуществен из-за выравнивания коэффициентов диффузии электронов и дырок вследствие взаимного рассеяния носителей при большой их концентрации [9].

На рис. 1 приведены зависимости $V_{ph}(T)$, полученные на контрольном образце *p-Si* с обычной поверхностью (кривые 1, 1') и свежизготовленной структуре *por-Si/p-Si* при освещении белым (кривые 2, 2') и красным (кривые 3, 3') светом. Кривые 1, 2, 3 получены при освещении первым импульсом света, кривые 1', 2', 3' — при освещении вторым или любым следующим импульсом света. Для поверхности *p-Si* значения V_{ph} , полученные в белом и красном свете, совпадали. При любой температуре в этом случае $-V_{ph} = \varphi_s$, что соответствует изгибу энергетических зон $q\varphi_s$ (q — заряд электрона) для *p-Si* вниз. Небольшой рост φ_s при понижении температуры от 300 до 230 К (кривая 1) связан с заполнением поверхностных электронных состояний дырками при перемещении уровня Ферми в *p-Si* к валентной зоне. Уменьшение φ_s при $T < 230$ К связано с перестройкой системы электронных состояний, обусловленной обратимыми структурными изменениями на границе полупроводник–оксидная пленка при изменении температуры [10,11]. Различие кривых 1 и 1' при $T < 220$ К вызвано захватом неравновесных электронов на поверхностные ловушки во время освещения первым импульсом, что обеспечивает фотопамять потенциала φ_s [7].

Как видно из рис. 1, для свежизготовленной структуры *por-Si/p-Si* зависимости $V_{ph}(T)$, полученные в белом

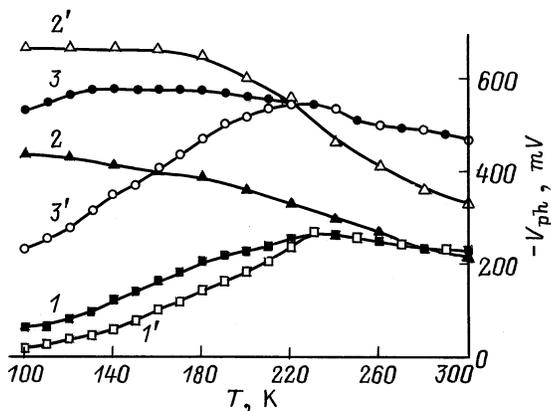


Рис. 1. Температурные зависимости фотоэдс V_{ph} поверхности *p-Si* (1, 1') и свежизготовленной структуры *por-Si/p-Si* в белом (2, 2') и красном (3, 3') свете. (1–3) — первый, (1', 3') — второй импульс света.

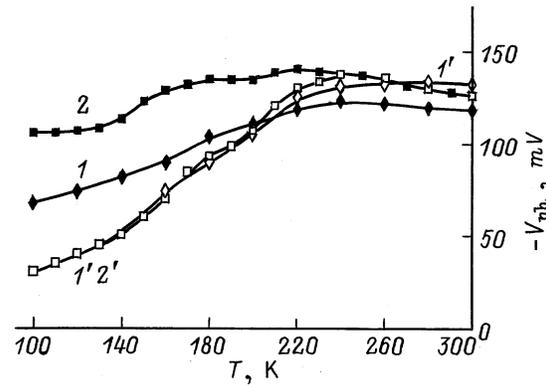


Рис. 2. Температурные зависимости фотоэдс состаренной структуры *por-Si/p-Si* в белом (1, 1') и красном (2, 2') свете. 1, 2 — первый, 1', 2' — второй импульс света.

и красном свете, существенно различаются. Во всем температурном интервале значения $-V_{ph}$, полученные на первом импульсе красного света, больше значений $-V_{ph}$, полученных на первом импульсе белого света (соответственно кривые 3 и 2). Это означает, что в белом свете возникает не только отрицательная фотоэдс за счет спрямления энергетических зон *p-Si*, как это происходит в красном свете, но и положительная фотоэдс V_{ph}^{por} за счет поглощения излучения нанокристаллами *por-Si*. Заметим, что *por-Si* рассматривается как двухфазная система, содержащая квантово-размерные нанокристаллы (*nc-Si*) в матрице пористого SiO_x . При этом граница *por-Si* с *p-Si* содержит участки *nc-Si/p-Si* и $\text{SiO}_x/p-Si$. При поглощении света в *por-Si* имеет место также захват неравновесных дырок на ловушки внутренней поверхности *nc-Si/SiO_x* во время действия первого импульса света, что дает большие значения $-V_{ph}$ при последующих импульсах света (ср. кривые 2 и 2'). Время сохранения этой формируемой дырками фотопамяти при комнатной температуре составляет ~ 30 с, что заметно больше времени сохранения фотопамяти при температуре 230 К, связанной с захватом электронов на граничные ловушки более узкозонного *p-Si* при освещении красным светом (см. кривые 3 и 3'). Все эти факты свидетельствуют о том, что более широкозонный *por-Si* по сравнению с *p-Si* ведет себя как полупроводник *n*-типа проводимости, для которого обычно характерны изгиб энергетических зон на поверхности вверх и захват на поверхности при освещении дырок как неосновных носителей.

На состаренной в течение полугода в естественных условиях структуре *por-Si/p-Si* *por-Si* ведет себя тоже как полупроводник *n*-типа проводимости, но при этом меньше по величине положительная V_{ph}^{por} и слабее захват дырок на поверхности *nc-Si/SiO_x* (рис. 2). Видно, что различие между кривыми 1 и 2, полученными на первом импульсе соответственно белого и красного света не столь существенно, как это было на свежизготовленной структуре. Меньший захват дырок на состаренной структуре проявляется, в частности, в том, что фотопамять при освещении белым светом при 220 К меняет знак

(кривая 1'). При $T > 220$ К преобладает захват дырок на поверхностях nc -Si, а при $T < 220$ К преобладает захват электронов на границе раздела SiO_x/p -Si, который, как видно из полученных при красном свете кривых 2 и 2', начинается уже при $T = 240$ К.

Еще одной особенностью состаренной структуры por -Si/ p -Si было появление после воздействия цугом импульсов белого света фотопамяти, связанной с зарядкой электронами ловушек оксида кремния [12], толщина которого на nc -Si увеличивается при старении. Если насыщение ловушек на поверхности nc -Si дырками и ловушек на границе p -Si с por -Si электронами происходило во время действия первого импульса света, то для насыщения ловушек оксида SiO_x необходимо было около 120 импульсов белого света. При этом при комнатной температуре значение $-V_{ph}$ изменялось от 120 до 34 мВ, а время сохранения фотопамяти превышало 10^5 с. Количество захватываемых электронов на ловушки оксида, как показала оценка, проведенная на основе расчетов при измерениях фотоэдс в красном свете, превышает $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Отметим, что не наблюдалось заметной фотопамяти этого вида на состаренной поверхности p -Si, поэтому в структуре por -Si/ p -Si захват электронов происходит именно в оксиде por -Si.

Как уже отмечалось, при применении импульсов красного света величина $-V_{ph}$ равна потенциалу φ_s подложки p -Si на границе с por -Si. Из рис. 1 и 2 видно, что граничный потенциал φ_s всегда положителен (истощающий изгиб энергетических зон вниз) и его величина больше на свежеприготовленной структуре por -Si/ p -Si, а возрастание φ_s с понижением температуры сменяется при достижении некоторой температуры его уменьшением. На участке возрастания φ_s , обусловленном зарядкой дырками граничных электронных состояний (ГЭС) p -Si при перемещении уровня Ферми к валентной зоне с понижением температуры, можно рассчитать [13] плотность ГЭС на зондируемом участке запрещенной зоны p -Si. Оказалось, что плотность ГЭС на свежизготовленной структуре в энергетическом промежутке $0.14 \div 0.17$ эВ выше середины запрещенной зоны E_i составляет $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, а на состаренной структуре в энергетическом промежутке $0.14 \div 0.22$ эВ ниже E_i $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. На поверхности p -Si в интервале $0.08 \div 0.13$ эВ ниже E_i плотность состояний составляет всего $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Таким образом, очевидно возрастание плотности состояний при создании на p -Si слоя por -Si и ее уменьшение при старении структуры por -Si/ p -Si. Участки зависимостей $\varphi_s(T)$, где наблюдается уменьшение φ_s при понижении температуры, можно объяснить перестройкой системы ГЭС за счет структурных изменений на границе p -Si с por -Si с изменением температуры. На состаренной структуре por -Si/ p -Si эти структурные изменения начинаются при более высокой температуре, чем на свежизготовленной.

При освещении красным светом при температурах ниже $230 \div 220$ К проявляется фотопамять φ_s , связанная с захватом неравновесных электронов на граничные

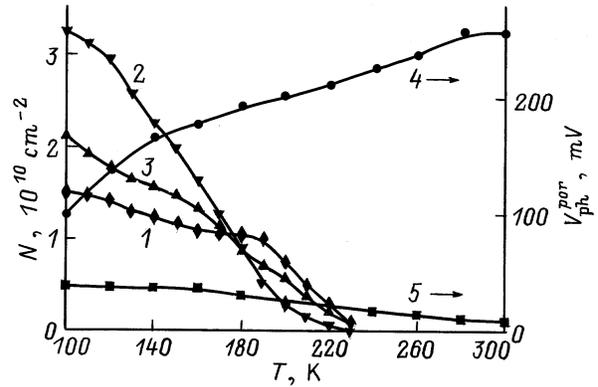


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации N захваченных электронов на поверхности p -Si (1), на границе свежизготовленной (2) и состаренной (3) структур por -Si/ p -Si, а также температурные зависимости фотоэдс V_{ph}^{por} , возникающей в por -Si свежизготовленной (4) и состаренной (5) структур.

ловушки p -Si (рис. 1, 2). На рис. 3 приведены рассчитанные [7] температурные зависимости количества захватываемых электронов $N(T)$ на плоской поверхности p -Si (кривая 1) и на границах p -Si с por -Si свежизготовленной (кривая 2) и состаренной (кривая 3) структур. Так как ловушки насыщаются электронами уже при первом импульсе света, зависимости $N(T)$ представляют собой также температурные зависимости концентраций ловушек. Возрастание величины N с понижением температуры связано с участием в захвате и сохранении электронов все более мелких, расположенных ближе к зоне проводимости, ловушек. Из рис. 3 видно, что если при более высоких температурах несколько больше захват электронов на глубокие ловушки поверхности p -Si, то при низких температурах наибольший захват электронов ($\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$) на мелкие ловушки границы раздела свежизготовленной структуры por -Si/ p -Si. Отметим, что еще большим, чем $3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, при низких температурах оказывается количество захватываемых дырок на поверхностях nc -Si при освещении этой структуры белым светом, так как величина $-V_{ph}$ на втором импульсе возрастает, несмотря на происходящий при этом такой же захват электронов, как в красном свете (рис. 1).

На рис. 3 приведены также температурные зависимости возникающих в пористом кремнии фотоэдс V_{ph}^{por} , полученных как разность между значениями V_{ph} на первых импульсах белого и красного света. Видно, что величины V_{ph}^{por} на свежизготовленной структуре (кривая 4) существенно больше, чем на состаренной (кривая 5). Это означает, что por -Si свежизготовленной структуры имеет больший изгиб энергетических зон nc -Si вверх, чем por -Si состаренной структуры. Существенно отличается также характер температурных зависимостей V_{ph}^{por} для свежизготовленной и состаренной структур. Очевидно, что на изгиб зон nc -Si оказывают значительное влияние их окисленность и структурные изменения на их поверхности при понижении температуры.

Заключение

Методом температурных зависимостей импульсной фотоэдс исследованы электронные свойства структур *por-Si/p-Si*, в которых *por-Si* получен химическим травлением без приложения электрического поля. Температурные зависимости величины фотоэдс при большом уровне генерации электронно-дырочных пар в *por-Si* и *p-Si* измерялись при облучении структур *por-Si/p-Si* импульсами белого света, поглощающегося в *por-Si* и в *p-Si*, и импульсами красного света, поглощающегося лишь в *p-Si*. Это позволило установить, что возникающая в *por-Si* фотоэдс противоположно направлена по отношению к фотоэдс, возникающей в *p-Si*. Кроме того обнаружено, что в свежеизготовленных структурах *por-Si/p-Si* в температурном диапазоне 300 ÷ 100 К во время действия первого импульса белого света происходит захват неравновесных дырок, а в состаренных структурах *por-Si/p-Si* при $T > 220$ К преобладает захват неравновесных дырок и при $T < 220$ К захват неравновесных электронов. Это обеспечивает соответствующую память фотоэдс. На состаренных структурах наблюдается также память фотоэдс, которая связана с зарядкой электронами ловушек оксида кремния *por-Si* после освещения структуры цугом импульсов белого света.

Исследование фотоэдс при освещении красным светом позволило определить изгиб энергетических зон *p-Si* на границе с *por-Si* в температурной области 300 ÷ 100 К, а также оценить плотность граничных электронных состояний *p-Si*. При определенной температуре с ее понижением система ГЭС перестраивается. Рассчитаны температурные зависимости количества захватываемых электронов на границе *p-Si* с *por-Si* для исследованных структур.

Список литературы

- [1] А.Б. Матвеева, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТП, **29**, 2180 (1995).
- [2] В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, Т. Дитрих. ФТП, **32**, 613 (1998).
- [3] L. Burstein, Y. Shapira, J. Partee, J. Shinar, Y. Lubianiker, I. Balberg. Phys. Rev. B, **55**, R1930 (1997).
- [4] R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, R.P. Vasquez. Appl. Phys. Lett., **60**, 995 (1992).
- [5] С.В. Белов. Письма ЖТФ, **18**, 16 (1992).
- [6] Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец. ФТП, **31**, 6 (1997).
- [7] В.Е. Примаченко, О.В. Снитко. *Физика легированной металлами поверхности полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [8] А.В. Саченко, О.В. Снитко. *Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [9] З.С. Грибников, В.И. Мельников. ФТП, **2**, 1352 (1968).
- [10] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, В.А. Чернобай. Оптоэлектрон. и полупроводн. тех., № 20, 15 (1991).

- [11] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай, О.В. Снитко. Поверхность, № 11, 74 (1991).
- [12] С.Н. Козлов, С.Н. Кузнецов. ФТП, **12**, 1680 (1978).
- [13] Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай. УФЖ, **42**, 1333 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Porous silicon/silicon structures investigation by temperature dependence of photovoltage method

E.F. Venger, E.B. Kaganovich, S.I. Kirillova, E.G. Manoilov, V.E. Primachenko, S.V. Svechnikov

Institute for Physics of Semiconductors,
National Academy of Sciences of Ukraine,
252650 Kiev, Ukraine

Abstract The temperature dependences of the photovoltage at a high level of electron-hole pair generation have been investigated in as-prepared and aged porous silicon/silicon (*por-Si/p-Si*) structures formed by stain etch. It was shown that the photovoltage appearing in *por-Si* had an opposite direction as compared to that in *p-Si* and it was characterized by capture of non-equilibrium holes on the *por-Si* nanocrystallite surface during the first white light pulse. In addition, there is electron capture in *por-Si* oxide in aged structures. The densities of boundary electron states and electron traps on the interface of *p-Si* with *por-Si* were determined by photovoltage measurements at red light pulses.