

06;11

Автоколебательные процессы в структурах на основе пористого кремния

© А.Н. Лаптев, А.В. Проказников, Н.А. Рудь

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
E-mail: Prok@iman.yaroslavl.su

Поступило в Редакцию 27 июня 2000 г.

Обнаружена отрицательная дифференциальная проводимость динамических вольт-амперных характеристик структур на пористом кремнии *n*-типа, которые длительное время хранились при нормальных комнатных условиях. Воздействие паров веществ с полярными молекулами привело к появлению автоколебательных процессов как при исследовании вольт-амперных характеристик, так и при релаксации обратного тока структуры. Наблюдаемые эффекты связываются с образованием глубоких поверхностных уровней и их перезарядкой в процессе токопрохождения при наличии атмосферы, содержащей полярные молекулы.

Основное внимание исследователей пористого кремния (ПК) и структур на его основе уделяется явлениям фото- (ФЛ) и электролюминесценции (ЭЛ), их зависимости от условий получения пористого кремния, структуры и качества пористых слоев и металлических контактов. Исследования электрофизических свойств структур на основе ПК представляют интерес для понимания как самого процесса ЭЛ, так и процессов токопрохождения в ПК. Так, в работах [1,2] при исследовании динамических вольт-амперных характеристик (ВАХ) электролюминесцентных структур на *p*- и *n*-Si был обнаружен гистерезис на прямой и обратной ее ветвях. Позднее в работе [3] показано, что этот гистерезис наблюдается в фоточувствительных структурах на ПК *p*-типа. Авторы этих работ объясняют эти гистерезисные явления наличием медленных ловушек для основных носителей заряда в ПК. Как показали исследования, параметры гистерезиса в значительной мере зависят от свойств молекул (атомов) окружающей среды. Воздействие молекул (атомов) определенного сорта способно коренным образом изменить динамику происходящих в системе процессов. Так, в работе [4] обнаружены автоколебательные эффекты в процессе непрерывной полевой десорбции щелочных металлов (K,Cs) с вольфрама, покрытого пленкой

золота. В работе [5] наблюдалась отрицательная проводимость на ВАХ для структуры типа нанопроволоки, экспанзированной на воздухе. Отрицательная дифференциальная проводимость и различное поведение релаксационных кривых для тока объяснялось авторами [5] наличием поверхностных состояний вследствие адсорбции молекул воды.

В этом сообщении мы излагаем результаты исследования ВАХ и релаксации обратного тока структур на пористом кремнии *n*-типа после длительного хранения (несколько месяцев) в атмосфере с влажностью 50–70% и воздействия полярных молекул, которые присутствуют в атмосфере, на поверхностные состояния в ПК.

Слои ПК изготавливались на монокристаллических пластинах *n*-Si типа КЭФ-20 с кристаллографической ориентацией (100) путем электролитического анодирования [6,7]. Специальная технология приготовления электролюминесцентных структур [2,8,9] затрагивала два важных аспекта: управляемое, воспроизводимое формирование структур с особой морфологией пористой структуры и окончательное создание ЭЛ структур с помощью лазерной обработки образцов на базе сформированного слоя ПК.

На образце B_5 (см. классификацию в [2]) было сформировано два типа структур. Структуры типа "точки" состоят из равноотстоящих отверстий с диаметром около $20 \mu\text{m}$ (шаг $100 \mu\text{m}$) в пленке ПК. На структурах типа "квадраты" отверстия представляют собой равноотстоящие друг от друга (с тем же шагом) квадраты со стороной $20 \mu\text{m}$. В качестве верхнего контакта использовалась Pt, на которой формировалась ЭЛ структура путем прямого лазерного рисования. Сформированные на образце структуры имели различные характеристики. Для структур типа "точки" потенциал зажигания видимого глазом свечения составлял $U \approx 20 \text{ V}$ при $I \approx 30 \text{ mA}$, при этом наблюдалось не слишком яркое ровное бело-голубое свечение. Сопротивление структуры при пропускании тока через подложку от одной стороны структуры к другой ("сэндвичевая" геометрия) было порядка $r_{\uparrow}^{(\circ)} \cong 21 \text{ k}\Omega$ при "минусе" на Pt (обратное смещение) и $r_{\downarrow}^{(\circ)} \cong 9.4 \text{ k}\Omega$ при "плюсе" на Pt (прямое смещение). Для структур типа "квадраты" потенциал зажигания видимого ЭЛ свечения составлял $U \approx 50 \text{ V}$ при $I \approx 10 \text{ mA}$, при этом наблюдалось неравномерное бело-голубое свечение с яркими красными вспышками. Сопротивление структуры при пропускании тока через подложку от одной стороны структуры к другой ("сэндвичевая" геометрия) было порядка $r_{\uparrow}^{(\square)} \cong 346 \text{ k}\Omega$ при "минусе" на Pt (обратное смещение) и

$r_{\downarrow}^{(\square)} \cong 28.4 \text{ k}\Omega$ при "плюсе" на Pt (прямое смещение). Эти данные свидетельствуют о наличии слоя диэлектрика у обеих структур. Однако у структур типа "квадраты" этот слой имеет большую толщину [9] ввиду большего сопротивления и большего потенциала зажигания видимого ЭЛ свечения при меньшем токе [8,9].

Изучение ВАХ исследованных структур проводилось в динамическом режиме путем подачи на структуру периодически линейного меняющегося напряжения в диапазоне от +10 до -10 V. Период развертки напряжения варьировался от 10 до 10^3 s. Как отмечалось выше, в работах [1,2] нами обнаружен гистерезис ВАХ, при этом было отмечено, что гистерезис обратного тока (на монокристаллический Si подавался потенциал: для *p*-Si более отрицательный, а на *n*-Si более положительный, чем на верхний контакт) был относительно большим, чем для прямого тока, и существенным образом зависел от предыстории, т.е. какой заряд прямого тока протекал до этого через структуру и с какой скоростью изменялось обратное смещение. Так, если развертку напряжения начинаем с подачи обратного смещения, то гистерезис обратного тока практически отсутствует, в то время как гистерезис прямого тока практически не зависит от предыстории. Это обстоятельство мы связываем с захватом основных носителей заряда (электронов в *n*-Si, дырок в *p*-Si) на глубоких поверхностных состояниях при протекании прямого тока с последующей эмиссией этих носителей с ловушек. Этот механизм вполне объяснял поведение ВАХ при периодическом линейно изменяющемся смещении на структуре. Так, при уменьшении величины смещения независимо от предыстории прямой ток мог быть только выше, чем при нарастании смещения. В то же время для обратного тока картина диаметрально противоположна: при уменьшении величины смещения ток меньше, чем при росте смещения. Такая картина поведения динамических ВАХ наблюдалась на различного типа ЭЛ структурах, как на *n*-Si, так и на *p*-Si [1,2,8,9].

После хранения данных структур с ПК на *n*-Si при комнатной температуре при нормальном атмосферном давлении и влажности 50–70% в течение нескольких месяцев произошли существенные изменения ВАХ некоторых структур. Так, у структур типа B_5 "точки" для обратного смещения появилась отчетливая область отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП) (рис. 1, *b*). Эта область ОДП проявлялась при различных периодах развертки от 10 до 10^3 s. Было установлено, что ОДП появляется для обратного смещения только после прохождения прямого

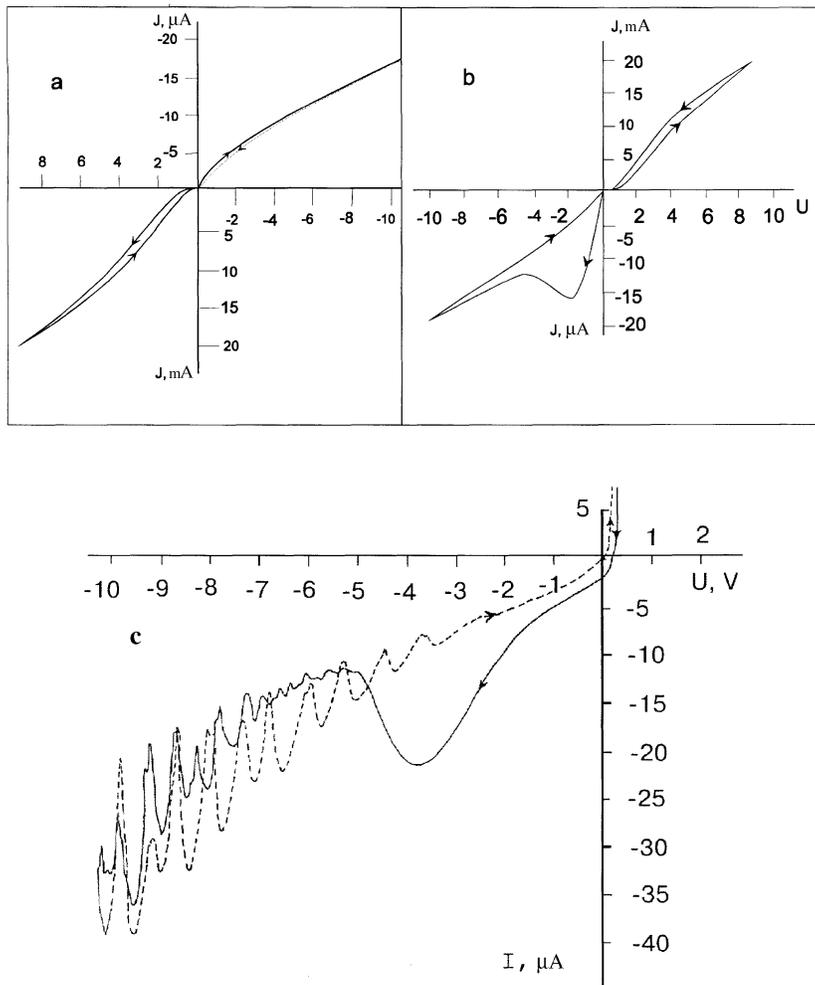


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики ЭЛ структур: *a* — при обходе от обратного смещения ("плюс" на образец Si, "минус" на Pt) к прямому в воздухе; *b* — при обходе от прямого смещения ("минус" на образец Si, "плюс" на Pt) к обратному в воздухе; *c* — то же, что и *b*, но в атмосфере полярных молекул (эфир).

тока через структуру. В противном случае, при обратном смещении, ОДП на исследуемой структуре не наблюдается (рис. 1, *a*). Наличие ОДП всегда может привести к колебательным процессам, если в системе имеется положительная обратная связь. Подобная ВАХ с ОДП была получена для специально изготовленной структуры типа "Air-Bridge-Structure" кремний на изоляторе (SOI) [5]. В этой работе исследовалась релаксация тока через такого рода структуру при различных смещениях. Было отмечено различное поведение релаксации тока при смещениях, меньших критического V_p и больших этого значения (V_p — смещение, при котором появляется участок с ОДП).

Нами также были исследованы для структур процессы релаксации обратного тока после переключения с прямого смещения на обратное до появления в них с ОДП. На рис. 2, *b* представлена типичная зависимость релаксационного тока от времени. Исследования показали, что характер релаксации практически слабо зависит от величины обратного смещения, но значение релаксационного тока в момент переключения знака смещения на структуре зависело от величины прямого смещения. Следует отметить, что в этой релаксации присутствует как быстрая компонента (характерное время менее секунды), так и медленная с характерными временами от нескольких секунд до нескольких минут. Наличие релаксации прямого тока при переключении смещения на структуре с ПК установлено в работе [10]. Авторы этой работы объясняют наличие обнаруженной релаксации прямого тока перезарядкой глубоких уровней на интерфейсе ПК-SiO₂.

Таким образом, все исследования динамических ВАХ и релаксации прямого и обратного тока в структурах с ПК указывают на существенное влияние глубоких уровней (играющих роль ловушек для основных носителей заряда), которые могут образоваться как в самом ПК, так и на границе ПК с окислами. Следовательно, мы можем влиять на их состояния полярными молекулами. По-видимому, структура на ПК в силу специфики ее формирования, в которой проявляются ОДП, подвергалась существенному воздействию полярных молекул атмосферы (вероятнее всего, это молекулы воды). Для проверки этого предположения мы поместили исследуемую структуру с наличием ОДП в среду с наличием молекул эфира, которые обладают большим дипольным моментом, чем вода. Мы предполагали, что воздействие этих молекул на поверхностные состояния в ПК более существенное, поэтому эффект влияния их на электрофизические свойства исследованных структур проявится за более короткое время. Через 1.5–2 часа произошли разительные изменения

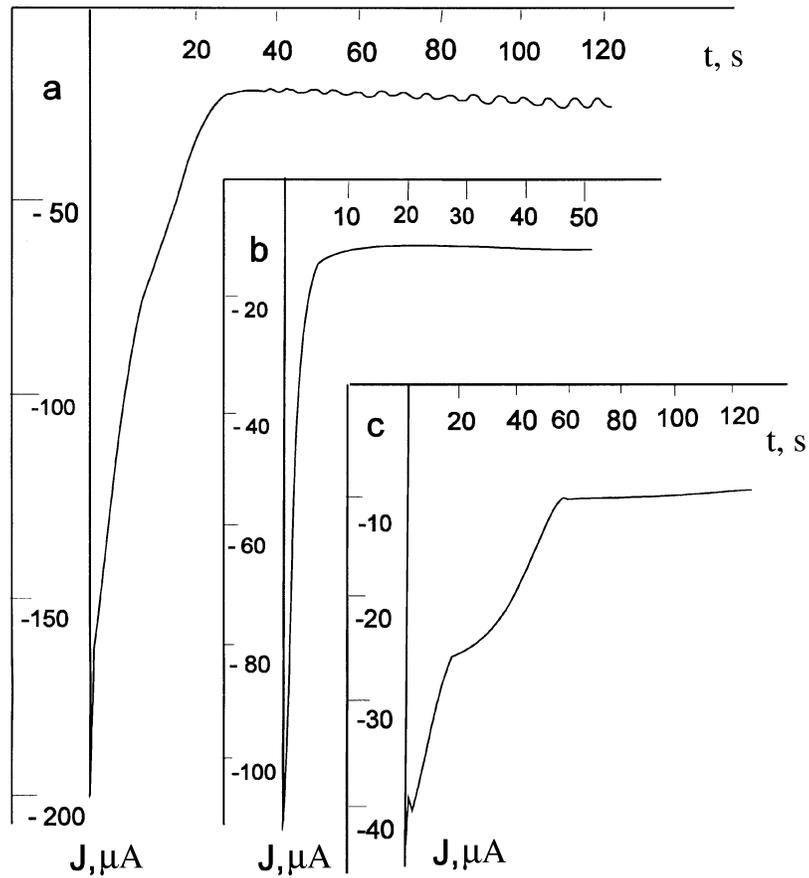


Рис. 2. Релаксация обратного тока после переключения с прямого на обратное направление в атмосфере полярных молекул (эфир): *a* — при $U \geq 5$ В; *c* — при $U \approx 4.5$ В; *b* — в атмосфере без дополнительных полярных молекул при $U = 10$ В.

ВАХ структур. На рис. 1, *c* представлена типичная зависимость обратного тока от смещения после воздействия прямого смещения (период развертки напряжения составлял 100 с). На этой зависимости четко

обнаруживаются осцилляционные эффекты в поведении обратного тока, которые начинают развиваться при обратных смещениях $U \geq 5 \text{ V}$ и увеличиваются по амплитуде с ростом этого смещения. Наиболее четко они наблюдаются на обратном ходе (пунктир на рис. 1, *c*). Отметим, что затухание осцилляций на обратном ходе происходит при меньших величинах смещения, чем их возникновение. Поскольку на исследуемых ВАХ изменяются смещение на структуре и время, то мы не наблюдаем периодических колебаний обратного тока. Однако при изучении релаксации обратного тока, после переключения с прямого ($+10 \text{ V}$) на обратное ($U \geq 5 \text{ V}$) смещение, были обнаружены строго периодические, со временем нарастающие по амплитуде колебания обратного тока при фиксированном обратном смещении (рис. 2, *a*). Однако при смещениях, меньших 5 V , таковых периодических колебаний обратного тока не наблюдается, хотя релаксация явно имеет достаточно сложный характер (рис. 2, *c*). Отметим, что при обратном смещении 4.5 V релаксационный обратный ток, по-видимому, обуславливается различными механизмами.

Коснемся коротко основ теоретической модели исследуемого явления. Молекулы из атмосферы встраиваются определенным образом в слой диэлектрика, порождая поверхностные центры, способные изменять свое зарядовое состояние либо под воздействием приложенного внешнего электрического поля, либо под воздействием адсорбированных полярных молекул. Как показывают эксперименты (рис. 1, *a*, *b*), под действием внешнего электрического поля определенной полярности поверхностные состояния, теряя электрон, заряжаются положительно. При обратной полярности зарядки поверхностных состояний не происходит (рис. 1, *a*, *b*). Эти факты позволяют сделать заключение о знаке зарядов поверхностных центров при определенной поляризации. Число поверхностных состояний достаточно велико, о чем свидетельствует мощность "ямы" на гистерезисе (рис. 1, *b*), так что при смене полярности, когда заряженные состояния вступают в действие, на обратной ветви ВАХ обнаруживается образование в виде "ямы" ("мешка"). При сравнительно небольших потенциалах часть электронов с полярных молекул начинает приходиться на поверхностные состояния за счет туннелирования. Полярные молекулы при этом заряжаются положительно. С повышением потенциала заполняется все большая часть поверхностных состояний. Наблюдается максимум тока на ВАХ; это значение потенциала соответствует наиболее оптимальным условиям туннелирования электронов с полярных молекул на поверхностные центры. При заполнении большей части поверхностных центров ток

при повышении потенциала начинает падать. Образуется участок ВАХ с отрицательной проводимостью. При этом заряды с поверхностных центров уходят вследствие диффузии по поверхностным состояниям (сравни с [4]). Для работы этого механизма необходимо наличие большого числа поверхностных центров в рабочем состоянии, способных принимать носители определенного знака, что достигается на начальном этапе приложением разности потенциалов определенной полярности. Затем с поверхности десорбируются активационным образом заряженные молекулы. На их место приходят новые, и процесс возобновляется.

Отметим в заключение, что развитая теоретическая модель допускает аналитическое решение. Более подробно результаты исследования, включая теоретическое рассмотрение, будут опубликованы позднее.

Список литературы

- [1] Лаптев А.Н., Проказников А.В., Рудь Н.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 11. С. 59–65.
- [2] Бучин Э.Ю., Лаптев А.Н., Проказников А.В., Рудь Н.А., Световой В.Б., Чирков А.Н. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 11. С. 70–76.
- [3] Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 3. С. 327–331.
- [4] Бернацкий Д.П., Павлов В.П. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 6. С. 22–26.
- [5] Fujii H., Kanemaru S., Matsukawa T., Itoh J. // Jpn. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 7237–7240.
- [6] Бучин Э.Ю., Проказников А.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 6. С. 1–7.
- [7] Бучин Э.Ю., Проказников А.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 6. С. 80–84.
- [8] Babanov Yu.E., Prokaznikov A.V., Rud N.A., Svetovoy V.B. // Phys. Stat. Sol. (a). 1997. V. 162. P. R7–R8.
- [9] Babanov Yu.E., Buchin E.Yu., Prokaznikov A.V., Rud N.A., Svetovoy V.B. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. V. 7/8. P. 77–80.
- [10] Cadet C., Deresmes D., Vuillaume D., Stievenard D. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64 (21). P. 2827–2829.