

Электрофизические свойства мезопористого кремния, пассивированного железом

© Д.И. Биленко[¶], В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Д.В. Терин, Е.И. Хасина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия

(Получена 30 июля 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Исследованы вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики структур на основе мезопористого кремния, полученного методом неэлектролитического травления при пассивации железом (SiMP : Fe). Показано, что в гетероструктурах Al–SiMP : Fe–*p*-Si–Al проводимость и барьеры зависят от концентрации Fe неоднозначно. Пассивация железом изменяет не только величину проводимости слоя SiMP : Fe, но и характер переноса носителей на низких частотах. При концентрации железа ~ 1 ат% преимущественным становится туннельный перенос сквозь барьеры по сравнению с „прыжковым“ по оборванным связям. Пассивация железом слоя SiMP стабилизирует электрофизические свойства, что подтвердилось значениями концентрации ловушек, оцененными по ВАХ, при длительном хранении структур. Это, вероятно, связано с процессами взаимодействия ионов железа с поверхностью кремния с образованием окислов.

1. Введение

В последние годы особое внимание уделяется изучению свойств пористого кремния (PS) с осажденными частицами металлов, в частности железа, кобальта, меди и других [1,2]. Такие материалы считают перспективными для получения новых композитных структур, обладающих каталитическими, сенсорными свойствами и высокой биологической активностью. Введение железа в нанопористый кремний влияет на процесс фотолюминесценции, приводя к ее увеличению и стабилизации [3–5].

В работах [6,7] исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) слоев нанопористого кремния, пассивированного железом в водном растворе Fe(NO₃)₃. Показано, что ВАХ неоднозначно зависит от времени погружения в раствор и последующего хранения на воздухе.

Однако электрофизические свойства гетероструктур на основе PS, пассивированного Fe, исследованы недостаточно. Так, не изучено влияние барьеров на токоперенос в гетероструктурах, нет данных о механизме частотной зависимости проводимости и вольт-фарадных характеристиках. Представляет интерес исследование влияния железа на свойства мезопористого кремния (SiMP), полученного методом неэлектролитического вытравливания кремния [8], который позволяет создавать слои SiMP с широким диапазоном размеров пор от 50 до 200 нм с пористостью 0.4–0.7 с различной морфологией слоев [9].

Статья посвящена изучению влияния пассивирования железом слоев SiMP на электрофизические свойства и вольт-фарадные характеристики структур на их основе.

2. Образцы и методика измерений

Мезопористые слои кремния были получены методом неэлектролитического травления кремния (ЕЕ), кото-

рый состоит в вытравливании атомов кремния при восстановлении ионов серебра Ag⁺ → Ag⁰ в водном растворе AgNO₃ и плавиковой кислоты [8]. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния *p*-типа КДБ-4.5 с ориентацией (100). Часть поверхности подложек оставалась защищенной от влияния раствора. Поверхность SiMP после получения пассивировалась железом в растворах — в травящем HF : C₂H₃OH : H₂O или водном, содержащих 0.1 или 0.3M Fe(NO₃)₃. Время пассивации составляло от 5–10 мин до 24 ч. На полученных образцах SiMP : Fe были созданы гетероструктуры Al–SiMP : Fe–*p*-Si–Al осаждением алюминиевых контактов — полосок в вакууме $P \approx 10^{-5}$ мм.рт.ст. на защищенную часть подложки и на пассивированный железом слой.

Морфология, состав и толщины модифицированных слоев определялись на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2LMU. Микроанализ проводился энергодисперсионным методом системой INCA Energy 350. При выбранных режимах измерений и расположения образца по отношению к электронному пучку область генерации рентгеновского характеристического излучения по глубине составляет 1 мкм. Площадь исследуемого участка поверхности равна 100 × 100 мкм. Характеристические пики Fe подтверждают наличие железа в слое пористого кремния. Результаты количественного анализа и EDX спектры образца (SiMP : Fe) представлены на рис. 1.

Исследовались вольт-амперные характеристики, низкочастотная проводимость и вольт-фарадные свойства структур. При измерении ВАХ напряжение от источника постоянного тока подавалось по ступенчатой зависимости в диапазоне 0–10 В с шагом 0.01–0.1 В при временном интервале 30 с; измеряемые величины токов составляли 10⁻⁹–10⁻³ А. Значения тока при таких временных интервалах не обнаруживали нестабильности. Частотные зависимости емкости, добротности и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) измерялись с

[¶] E-mail: bil@sgu.ru, lab32@mail.ru

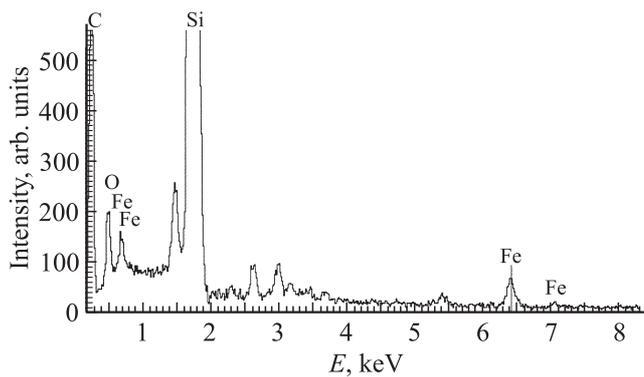


Рис. 1. EDX спектры образца мезопористого кремния, пассивированного железом.

помощью цифрового измерителя иммитанса LCR 819 и прецизионного анализатора WK 6440 В в диапазоне частот $10-10^5$ Гц. Вольт-фарадные характеристики снимались при подаче на структуру внешнего напряжения $-10\text{ В} - +10\text{ В}$.

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования позволили установить следующее.

— Определена количественно концентрация железа в слоях мезопористого кремния в зависимости от концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в растворе и времени пассивации. При концентрации $0.1-0.3\text{ М Fe}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O в течение $5-10$ мин концентрация Fe в образцах находилась в пределах $0.1-0.2\text{ ат\%}$, пребывание в растворе $0.5\text{ М Fe}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O в течение 24 ч увеличивало концентрацию железа до 1 ат\% (рис. 1).

— Вид вольт-амперных характеристик на постоянном токе: барьерного типа или с токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), который определяется морфологией исходного образца [9], сохраняется при пассивации Fe. Параметры ВАХ зависят от концентрации железа в образце немонотонно.

— Как показано ранее [9], структуры Al-SiMP-p-Si-Al имеют два барьера: металл-полупроводник Al-SiMP и изотипный барьер — гетеропереход SiMP-p-Si . Барьер Al-SiMP:Fe проявляется в прямой ветви ВАХ [10]: в характерной зависимости тока от напряжения на барьере $I \sim I_0 \exp(-q\phi/kT) \exp(qV/nkT)$. Высота барьера $\phi = (kT/q) \ln(AT^2/I_s)$, где I_s — плотность тока насыщения при $V=0$, A — постоянная Ричардсона для кремния. При концентрации Fe $0.1-0.2\text{ ат\%}$ в образцах ϕ уменьшается от значений $0.68-0.85\text{ В}$ в исходных образцах до $0.61-0.81\text{ В}$. Это коррелирует с увеличением эмиссионного тока I_s с поверхностных состояний [11]. У образцов с концентрацией Fe $\sim 1\%$ высота барьера возрастает до $0.85-0.95\text{ В}$.

Изменение состава SiMP:Fe влияет на величину барьеров Al-SiMP:Fe и на проводимость слоя, о чем

свидетельствуют зависимости прямого и обратного токов ВАХ (рис. 2, 3). Так прямой ток при концентрации Fe $0.1-0.2\text{ ат\%}$ и времени пассивации (t_p) $5-10$ мин возрастает в $5-10$ раз по сравнению с исходным, а затем при времени t_p свыше 20 мин уменьшается. При концентрации Fe $\sim 1\text{ ат\%}$ прямой и обратный токи при тех же значениях напряжения уменьшаются в 10 раз (рис. 2), что свидетельствует о возрастании сопротивления слоя.

Обнаружена зависимость коэффициента выпрямления структуры от содержания железа. При малых концентрациях Fe коэффициент выпрямления $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}}$ при напряжениях от 0.1 до 1 В находится в пределах $10-10^2$, в то время как в отсутствие Fe составляет $\sim 5 \cdot 10^2$, что, вероятно, связано с ростом проводимости слоя SiMP:Fe . При напряжении $1-3\text{ В}$ происходит насыщение прямого и обратного токов, что можно объяснить туннелированием носителей заряда через границы кристаллитов.

Необходимо отметить, что с возрастанием содержания Fe в образце до одного атомного процента знак прямого смещения на подложке изменяется с положительного на отрицательный (рис. 2). Таким образом, гетеропереход становится инжектирующим неосновные носители заряда и высота барьера изотипного перехода

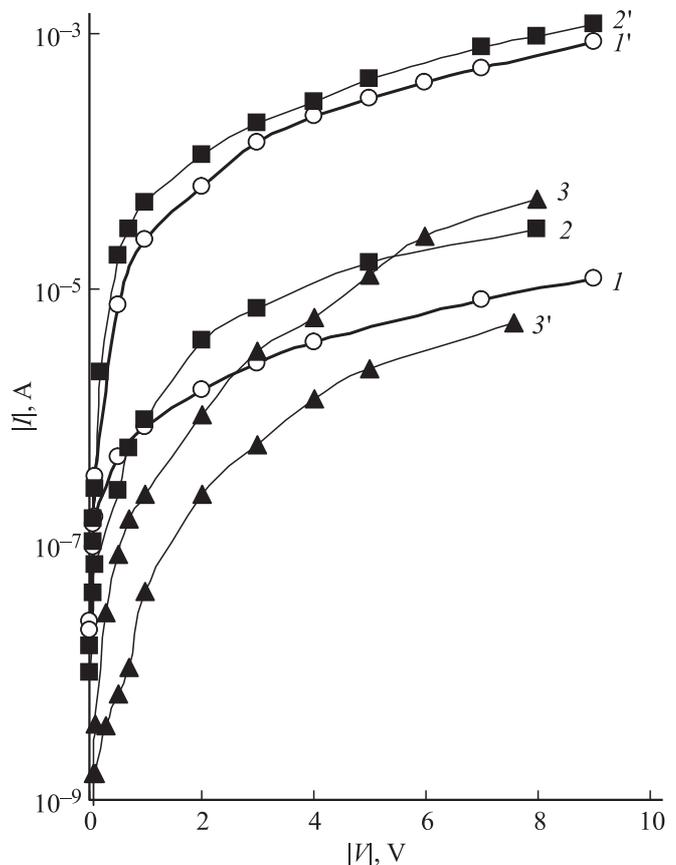


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика структуры $\text{Al-SiMP:Fe-p-Si-Al}$ барьерного типа при различных концентрациях Fe, ат%: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1; 1, 2, 3 — минус на подложке; 1', 2', 3' — плюс на подложке.

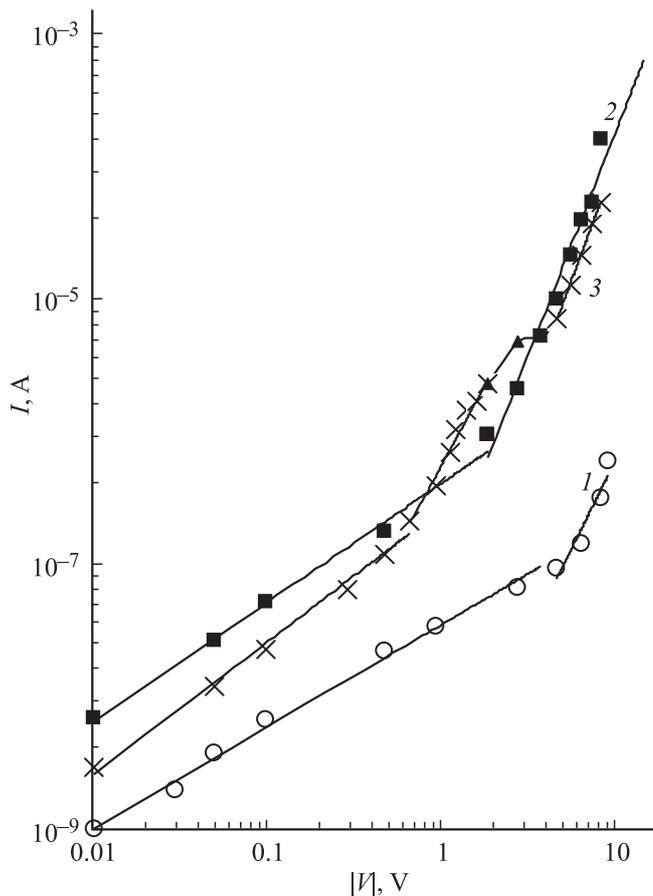


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики структуры Al-SiMP:Fe-p-Si-Al с ТОПЗ при пассивации железом с различной концентрацией Fe, ат%: 1 — 0, 2 — 0.1–0.2, 3 — 0.1–0.2 после хранения на воздухе 60 дней.

SiMP:Fe-p-Si, оцененная по току насыщения прямой ветви ВАХ, соответствует 0.62 В при отрицательном смещении на подложке.

Неоднозначную зависимость проводимости слоя нанопористого кремния и величины барьера Ag/PS:Fe от концентрации железа при пассивации наблюдали в работе [6].

— У образцов с ВАХ, определяемыми токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), а именно $I \sim V^n$ (рис. 3), при пассивации железом показатель степени n растет от 2 (для слоя SiMP) до значений 2.5–3 для SiMP:Fe. Это может быть связано с заполнением мелких акцепторных уровней, вызванным осаждением железа [12].

На участках ВАХ, на которых ток ограничен пространственным зарядом, можно определить сдвиг уровня Ферми ΔE_F при инжекции [12]: $\Delta E_F = kT \ln(I_2 V_1 / I_1 V_2)$, где I_1 , V_1 и I_2 , V_2 — ближайшие точки на ВАХ. Оцененный по этой формуле ΔE_F у исходного образца, не содержащего железа, составляет 0.03 эВ, при пассивации железом $\Delta E_F \sim 0.045$ эВ. Концентрация ловушек, найденная по методу step by step [13], несколь-

ко возрастает по сравнению с исходным образцом от $2-5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ до $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ и стабилизируется до значений $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ через три месяца хранения. Это можно объяснить взаимодействием ионов железа с поверхностью кремния с участием кислорода и водорода и вероятным образованием окислов железа, что стабилизирует поверхность. Этими процессами объясняется возрастание и стабилизация фотолюминесценции PS, пассивированного Fe, приводимые в ряде работ [4,5]. Таким образом, пассивация железом стабилизирует электрофизические свойства структур и изменяет параметры ВАХ.

— Измерения частотных зависимостей емкости $C(f)$, добротности $Q(f)$ и вольт-фарадных характеристик позволили выяснить влияние пассивации железом на проводимость слоя SiMP:Fe на переменном токе в области низких частот и распределение объемных зарядов в структуре Al-SiMP:Fe-p-Si-Al (рис. 4). Проводимость на переменном токе $\sigma(\omega)$ определялась по экспериментальным значениям добротности $Q(f)$, тангенса угла потерь $tg = 1/Q(f)$ структур как $\sigma(\omega) = \epsilon_{\text{eff}} \epsilon_0 \omega / tg \delta$, где $\omega = 2\pi f$, ϵ_{eff} — диэлектрическая проницаемость слоя. Значение ϵ_{eff} SiM:Fe рассчитывалось по модели Бруггемана-Максвелла с учетом пористости ~ 0.5 и составляло $\sim 4.5-5$. Полученные зависимости показали, что проводимость на переменном токе в области частот 10–10³ Гц в исходных образцах и

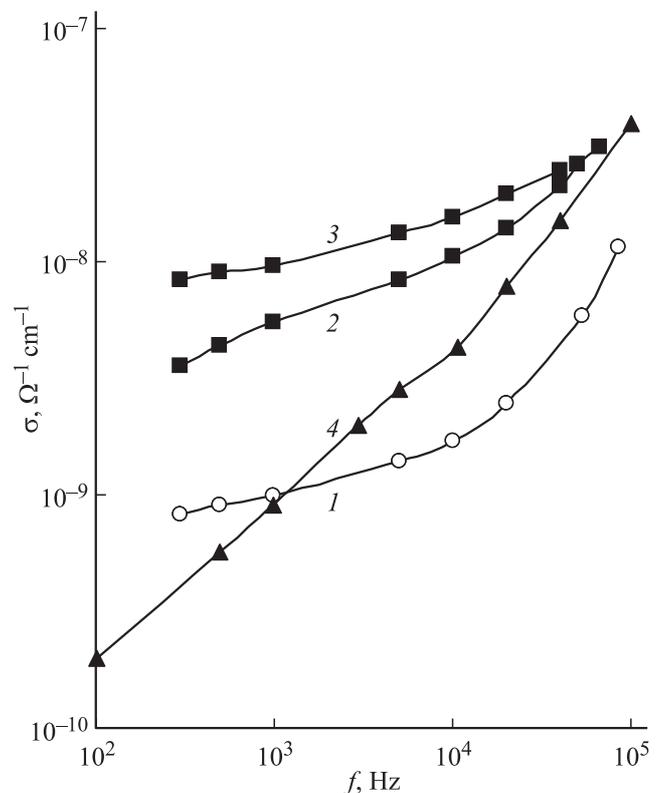


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости структуры при пассивации железом при различных концентрациях Fe, ат%: 1 — 0; 2, 3 — 0.1, 0.2; 4 — ~ 1 .

при малой концентрации железа слабо зависит от частоты. При этом проводимость пассивированного образца при концентрации Fe 0.1–0.2 ат% превосходит проводимость исходного в 5–10 раз на частоте 10^2 – 10^3 Гц.

С ростом частоты (10^3 – 10^5 Гц) проводимость возрастает по степенному закону $\sigma \propto \omega^s$ при $s \approx 0.4$ – 0.8 , что соответствует „прыжковому“ характеру переноса носителей заряда через потенциальный барьер соседних свободных состояний. Высота барьера W_n и длина прыжка r на переменном токе были определены по экспериментально найденной величине s по зависимостям для неупорядоченных материалов [14]: $W_n = 6kT/(1-s)$; $r = \ln(\theta_{ph}/\omega)/2\alpha$, где θ_{ph} — частота фонона, α — параметр, характеризующий скорость спада волновой функции в изолированной яме. Значения α^{-1} , рассчитанные на уровне Ферми по модели Андерсона, составляют 6–8 Å и $\theta_{ph} \approx 10^{12}$ с⁻¹.

При пассивации Fe показатель s в степенной зависимости σ от частоты изменяется и зависит от концентрации железа. Так, s уменьшается от 0.75–0.8 в исходных образцах до 0.4–0.5 при пассивации железом с малой концентрацией (рис. 4 кривые 2, 3) и возрастает до 0.9–0.95 при концентрации Fe примерно 1 ат% (кривая 4). Уменьшение показателя степени s в зависимости $\sigma \propto \omega^s$ свидетельствует об изменении длины прыжка и величины потенциального барьера W_n . При малых концентрациях железа уменьшаются барьер W_n от 0.6 до 0.3 эВ и длина прыжка от 70–60 Å в исходных образцах до значений 40–50 Å в образцах с железом.

С ростом концентрации Fe ≥ 1 ат% показатель s приближается к единице, и зависимость проводимости σ от частоты становится линейной. Это характерно для туннельного переноса носителей заряда сквозь барьер по оборванным связям или над барьером в случае сильной деформации решетки вокруг занятого центра в ряде неупорядоченных материалов [14]. В этом случае проводимость на переменном токе выражается через плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ следующим образом:

$$\sigma(\omega) = A \frac{e^2}{\alpha^5} \{N(E_F)\}^2 kT \omega \{\ln(\theta_{ph}/\omega)\}^4,$$

где $A \approx 0.3$ при учете двух направлений спина.

Концентрация ловушек, определенная по $\sigma(\omega)$ в области частот 10^3 – 10^4 Гц для образца с ВАХ барьерного типа, составляет $\sim 10^{17}$ – 10^{18} см⁻³эВ⁻¹, а у образцов с ТОПЗ значения $N(E_F)$ на постоянном токе 2 – $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³эВ⁻¹.

Вольт-фарадная характеристика образца с ВАХ барьерного типа с малыми токами утечки имеет вид, подобный для МДП структуры с полупроводником p -типа (рис. 5). При постоянном смещении в диапазоне частот 10^3 – 10^5 Гц проявляются явления аккумуляции при отрицательном и обеднения при положительном смещении на Al–SiMP как для образца в исходном состоянии, так и после пассивации железом. При этом

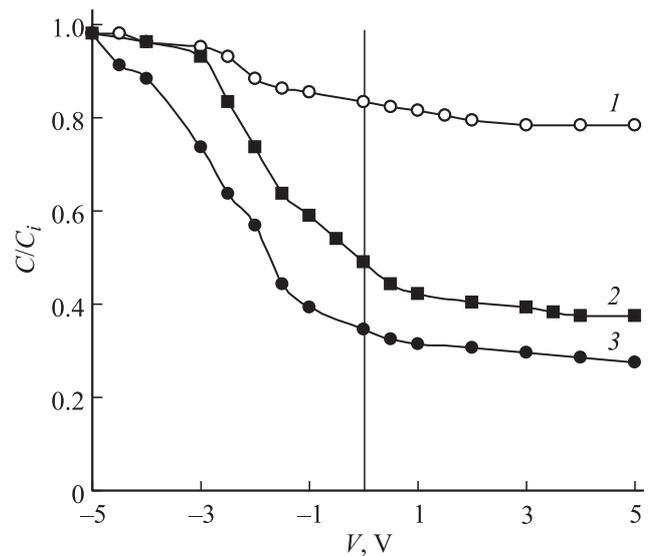


Рис. 5. Вольт-фарадная характеристика Al–SiMP : Fe– p -Si–Al при пассивации железом при различных концентрациях Fe, ат%: 1 — 0, 2 — 0.1–0.2, 3 — 0.1–0.2 после выдержки на воздухе 20 дней.

изменяются следующие параметры C/V характеристики: емкость изолятора C_i при аккумуляции дырок возрастает до 200 пФ по сравнению с 70 пФ у структур в исходном состоянии; отношение емкости в условиях аккумуляции и обеднения при пассивации железом возрастает в 3 раза при том же напряжении смещения; характеристика C/V сдвигается в область отрицательных значений напряжения, что свидетельствует о наличии положительного заряда, связанного с аккумуляцией дырок.

Уменьшение емкости, приведенной к емкости диэлектрика C_i в структуре Al–SiMP : Fe– p -Si–Al, по сравнению с емкостью исходного образца свидетельствует об увеличении C_i и уменьшении толщины диэлектрика в структуре [10]. Это, возможно, связано с новыми поверхностными связями кремния Si–O, O–Si–Fe, Fe–O при формировании слоя мезопористого кремния, пассивированного железом.

4. Заключение

Определена количественно зависимость концентрации железа в слоях мезопористого кремния с Fe от технологических параметров пассивации.

Показано, что пассивация железом структур на основе мезопористого кремния позволяет управлять электрофизическими свойствами слоев SiMP : Fe.

В гетероструктурах Al–SiMP : Fe– p -Si–Al при концентрациях Fe 0.1–0.2 ат% проводимость на постоянном токе растет, барьер на границе Al–SiMP : Fe падает. С ростом концентрации Fe (до 1 ат%) проводимость уменьшается, изменяется роль барьеров в структуре, и

прямой ток определяется не барьером Al–SiMP : Fe, а изотипным переходом SiMP : Fe–*p*-Si.

Пассивация железом изменяет не только величину проводимости слоя SiMP : Fe, но и характер переноса носителей на низких частотах. При концентрации железа ~ 1 ат% преимущественным становится туннельный перенос сквозь барьеры по сравнению с „прыжковым“ по оборванным связям.

Пассивация железом слоя SiMP стабилизирует электрофизические свойства, что подтвердилось значениями концентрации ловушек, оцененными по ВАХ, при длительном хранении структур.

Полученные результаты, вероятно, объясняются процессами взаимодействия ионов железа с поверхностью кремния с участием кислорода и стабилизации поверхности мезопористого кремния и соответственно свойств структур на основе SiMP : Fe. Целесообразно дальнейшее исследование свойств слоев мезопористого кремния пассивированных железом.

Список литературы

- [1] J. Verbeck, O.I. Lebedev, G. Van Jendeloo, L. Cagnon, C. Bougeral. *J. Electrochem. Soc.*, **150** (10), 468 (2003).
- [2] Э.П. Домашевская, А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, И.Н. Шабанова, Н.С. Терехова. *Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед.*, № 2, 11 (2012).
- [3] Q.W. Chen, X. Li, Y. Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 507 (2001).
- [4] M. Rahmani, A. Moadhen, M.A. Zaibi, H. Elhouichet, M. Oueslati. *J. Luminesc.*, **128**, 1763 (2008).
- [5] О.Ю. Шевченко, Д.И. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели. *ФТП*, **44**, 669 (2010).
- [6] M. Rahmani, A. Moadhen, M.A. Zaibi, A. Lussion, H. Elhouichet, M. Oueslati. *J. Alloys Comp.*, **485**, 422 (2009).
- [7] D.I. Bilenko, E.A. Jarkova, I.B. Mysenko, D.V. Terin, E.I. Hasina. *Mater. Proc. 8th Inter.Conf. PSST-2012*.
- [8] K. Peng, Y. Wu, H. Fung, X. Zhong, Y. Xu, J. Zhu. *Angew. Chem. Intl. Edn.*, **44**, 2737 (2005).
- [9] Д.И. Биленко, В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. *ФТП*, **45**, 984 (2011).
- [10] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1, с. 453.
- [11] Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников. *ФТП*, **33**, 327 (1999).
- [12] J.A. Balagurov, D.G. Yarkin, E.A. Petrova. *Mater. Sci. Engin. B*, **69-70**, 127 (2000).
- [13] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. *ФТП*, **41**, 945 (2007).
- [14] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, с. 368.

Редактор Т.А. Полянская

Electrophysical properties of mesoporous silicon, passivated by iron

D.I. Bilenko, V.V. Galushka, E.A. Zharkova, I.B. Mysenko, D.V. Terin, E.I. Khasina

The Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract The current-voltage and the current-capacitance characteristics of structures on the basis of mesoporous silicon received by nonelectrolytic method of etching at passivation by iron (SiMP : Fe) and investigated. It is shown, that in heterostructures Al–SiMP : Fe–*p*-Si–Al conductivity and barriers depend on Fe concentration no monotonic. Passivation by iron changes not only the value of conductivity of layer SiMP : Fe, but also the character of carrier transport on low frequencies. At concentration of iron ~ 1 at.% a tunnel transport through barriers becomes primary in comparison with „jump“ on interface states. Passivation by iron of layer SiMP stabilizes the physical properties that has justified by the values of the traps concentration, estimated on $I(V)$ at long storage of structures. It is probably connected to processes of interaction of iron with a surface of silicon with formation of oxides.