

Влияние давления атмосферного воздуха на токоперенос в структурах с окисленным пористым кремнием

© Д.И. Биленко[¶], О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, Д.В. Терин, Е.И. Хасина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410026 Саратов, Россия

(Получена 16 января 2007 г. Принята к печати 17 января 2007 г.)

Исследованы процессы токопереноса в структурах с окисленным пористым кремнием (ПКО) при адсорбции и десорбции полярных молекул из атмосферы при вариации давления воздуха. Показано, что причиной существования напряжения холостого хода в структурах Pd-ПКО- p^+ -Si-Al в исходном состоянии является изменение поверхностного заряда на интерфейсе Pd-ПКО за счет адсорбции полярных молекул из атмосферного воздуха. Десорбция молекул атмосферного воздуха приводит к изменению вольт-амперных характеристик структур, росту барьера металл-ПКО в образцах с барьером Шоттки, возникновению нестабильностей тока. Нанокристаллическая природа ПКО проявляется в локализации носителей заряда в квантовых точках при десорбции в образцах с токами, ограниченными объемным зарядом.

PACS: 61.43.Gt, 73.30.+y, 73.40.-c, 81.40.Vw

1. Введение

Особенности поведения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур на основе пористого и специально окисленного пористого кремния (ПКО) при воздействии окружающей среды в зависимости от состава газов, влажности и температуры изучались рядом авторов [1–10]. Обнаружено аномальное поведение ВАХ, в частности наличие тока при нулевом смещении [1,4,7], а также колебания тока в обратной ветви [5,6,9].

Проведенные нами ранее исследования на воздухе в нормальных условиях показали, что в структуре Pd-ПКО- p^+ -Si-Al в исходном состоянии наблюдается положительный пространственный заряд у Pd-электрода. Это подтверждено измерениями напряжения холостого хода V_{oc} и тока короткого замыкания. Адсорбция полярных молекул ацетона и сероводорода существенно влияет на вид ВАХ структуры и управляет пространственным зарядом по знаку и величине. Значения V_{oc} зависят от большого числа технологических факторов и параметров структур [4–6]. Природа обнаруженного положительного заряда в структуре у перехода металл-ПКО осталась невыясненной.

В данной работе проведены дальнейшие исследования структур на основе окисленного пористого кремния в атмосферном воздухе. Выбранная окружающая среда содержит полярные молекулы — в основном воды, концентрацию которых можно изменять путем откачки воздуха.

2. Методика эксперимента

Слои ПКО были получены электрохимическим травлением монокристаллического кремния p -типа проводимости ($\rho = 0.03 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с последующим анодным окислением по технологии, описанной в работах [3,4].

Толщины слоев пористого кремния d и их пористость q контролировались непосредственно в ходе образования. Исследовались образцы с $d = 2\text{--}10 \text{ мкм}$ и $q = 0.6\text{--}0.85$. Структуры Pd-ПКО- p^+ -Si-Al создавались следующим образом: осаждение в вакууме алюминиевого омического контакта на подложку p^+ -Si при давлении $P \approx 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$ и температуре подложки $\sim 120^\circ\text{C}$ после предварительного прогрева с последующим вжиганием при 400°C в течение 40 мин; получение слоя ПКО и напыление на него в вакууме палладиевого каталитического электрода. Контролируемые в ходе осаждения толщина слоя и пористость Pd варьировались от 50 до 60 нм и в диапазоне 0.2–0.3 соответственно.

Изучение влияния атмосферного воздуха на свойства структур в зависимости от давления проводилось в вакуумной установке. Образец помещался в откачиваемый колпак, в котором давление P изменялось от атмосферного 10^5 Па до 10^{-2} Па . Измерялись ВАХ при фиксированных значениях P и установившейся величине тока I при каждом значении напряжения на структуре V с интервалом 15–20 с.

Измерения $I(t)$ проводились с шагом $\Delta t = 2\text{--}10 \text{ с}$. Напряжение холостого хода определялось милливольтметром-электрометром или по напряжению смены знака обратного тока с минуса на плюс [4].

3. Результаты и их обсуждение

Структуры Pd-ПКО- p^+ -Si-Al по виду зависимости тока от напряжения $I(V)$ разделялись на 2 группы: первая группа — $I(V)$ имеет экспоненциальную зависимость, характерную для барьера Шоттки; вторая группа — $I(V)$ описывается степенным законом $I \propto V^m$ ($m = 2\text{--}4$), что характеризуется токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ) [4]. Анализ вольт-амперных характеристик показал, что вид ВАХ зависит от времени окисления пористого кремния t_{ox} . Структуры с барьером Шоттки были получены при меньшем време-

[¶] E-mail: bil@sgu.ru

ни окисления ($t_{\text{ок}} \approx 1.5\text{--}2$ мин), чем структуры с ТОПЗ ($t_{\text{ок}} \approx 3$ мин) [5].

Характерные вольт-амперные зависимости образцов двух видов при различных давлениях приведены на рис. 1, 2. Как видно из полученных результатов, уменьшение давления воздуха при откачке приводит к резкому падению тока в структурах как с барьером Шоттки, так и с ТОПЗ — по сравнению со значениями тока при нормальных условиях во всем измеряемом диапазоне напряжений.

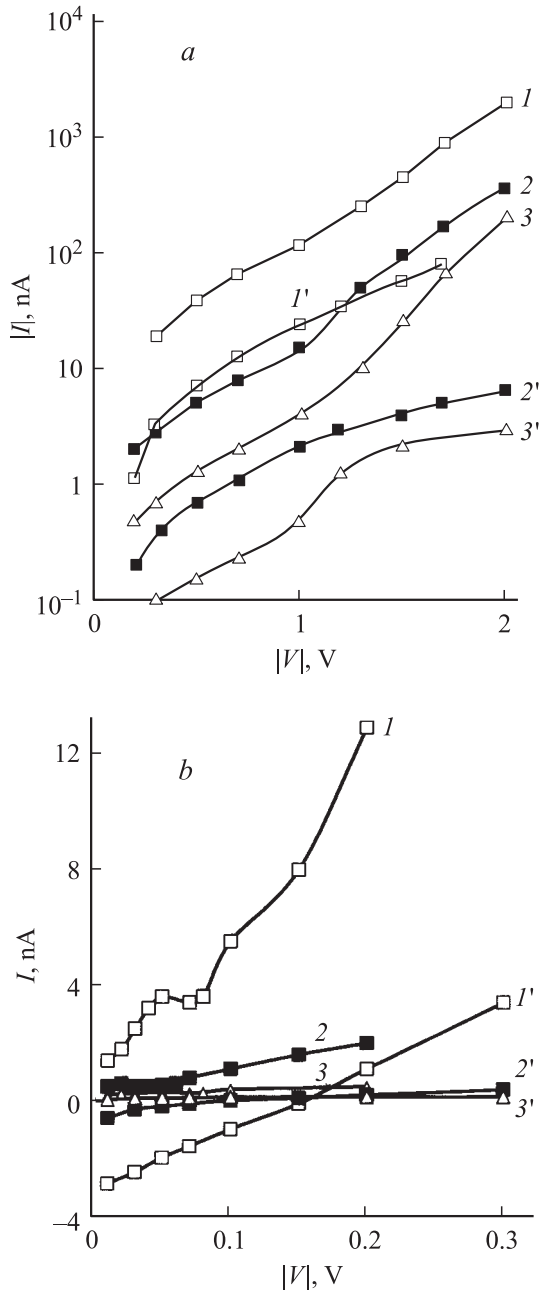


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образца Pd-PKO- p^+ -Si-Al с барьером Шоттки при различных давлениях воздуха P : a — $|V| > 0.2$ В, b — $|V| < 0.2$ В. P , Па: 1, 1' — 10^5 , 2, 2' — $5 \cdot 10^4$, 3, 3' — $2 \cdot 10^4$. Кривые 1, 2, 3 — прямые ветви, 1', 2', 3' — обратные.

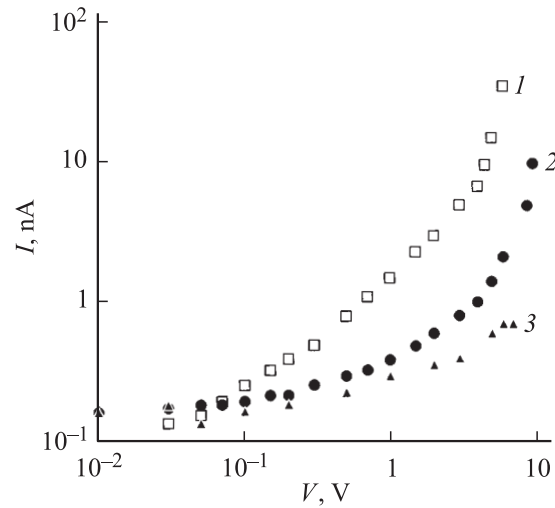


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структуры Pd-PKO- p^+ -Si-Al с ТОПЗ при различных давлениях воздуха P , Па: 1 — 10^5 , 2 — $5 \cdot 10^4$, 3 — $2 \cdot 10^4$.

Вид ВАХ для образцов с барьером Шоттки при изменении давления в диапазоне $10^5\text{--}10^4$ Па и $|V| > 0.2$ В (рис. 1, a) сохраняет характерный для исходного состояния экспоненциальный рост прямого тока (Pd_-) и участки насыщения в обратной ветви (Pd_+). При этом значения тока по мере падения давления уменьшаются в $10\text{--}10^2$ раз. Высота барьера ϕ_b на контакте Pd-PKO рассчитывалась по току насыщения в прямом направлении в соответствии с [11]:

$$\phi_b = \frac{kT}{q \ln(A^{**}T^2/J_s)}, \quad (1)$$

где A^{**} — эффективная постоянная Ричардсона, J_s — плотность тока насыщения, T — температура.

При изменении давления от атмосферного до $5 \cdot 10^4$ Па значение ϕ_b возрастало от 0.87 до 0.93 эВ. Исследуемый окисленный пористый кремний характеризуется высокой плотностью поверхностных состояний [8], при этом высота барьера определяется свойствами поверхности полупроводника [11]. Наблюдаемое изменение ϕ_b с давлением может быть связано с изменением заполнения поверхностных состояний адсорбируемыми молекулами. Коэффициент выпрямления по току составляет 15–20 как в исходном состоянии, так и при изменении давления.

В области $|V| < 0.2$ В (рис. 1, b) имеются особенности ВАХ в исходном состоянии, связанные с наличием в образце внутренней эдс [3]. При обратном смещении наблюдается отрицательный ток, но по мере уменьшения давления происходит смена знака и ток становится положительным. В прямой ветви ВАХ (Pd_-) имеется минимум тока, который при уменьшении давления сглаживается. Аналогичный вид ВАХ наблюдался нами ранее при изучении влияния адсорбции сероводорода и ацетона на структуру с ПКО [3,4].

Зависимости $I(V)$ образцов с ВАХ, определяемые ТОПЗ, приведены на рис. 2. В области $P = 10^5 - 4 \cdot 10^4$ Па сохраняется исходный вид кривых $I(V)$. Напряжение V_{tr} , соответствующее переходу от омического участка к ТОПЗ, и наклон $I(V)$ в области ТОПЗ с уменьшением давления изменяются незначительно.

Усредненные по запрещенной зоне значения концентрации ловушек $N_n(E)$ определялись по методу „step by step“. На участках ВАХ, на которых ток ограничен пространственным зарядом, $N_n(E)$ определяется следующим образом [12]:

$$N_n(E) = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 (V_2 - V_1)}{ed^2 \Delta E_F}, \quad (2)$$

где ε , d — диэлектрическая проницаемость и толщина слоя. ΔE_F — величина сдвига уровня Ферми при инжекции носителей заряда.

$$\Delta E_F = kT \ln \left(\frac{I_2 V_1}{I_1 V_2} \right), \quad (3)$$

где I_1 , V_1 и I_2 , V_2 — ближайшие точки на участке ВАХ.

Расчет N_n для образцов с ТОПЗ (рис. 2) проводился для двух значений давлений $P = 10^5$ Па (кривая 1) и $P = 5 \cdot 10^4$ Па (кривая 2) в интервале $V = 2-6$ В. Величина сдвига ΔE_F для близких значений V составляла 0.014–0.017 эВ при $P = 10^5$ Па и 0.012–0.013 эВ при $P = 5 \cdot 10^4$ Па. Усредненная концентрация ловушек составляет $N_n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Таким образом, в этом диапазоне давления концентрация ловушек меняется незначительно.

При уменьшении давления ниже $5 \cdot 10^4$ Па зависимость $I(V)$ существенно изменяется (кривая 3 на рис. 2), наблюдается резкое уменьшение проводимости, ток слабо зависит от приложенного напряжения и исчезает участок с ТОПЗ.

Кинетика изменения тока в обратно смещенных структурах при постоянном напряжении и различных давлениях иллюстрируется на рис. 3. Ток падает со временем с последующей стабилизацией значения I до постоянного значения при $t \approx 20-30$ с. При напуске воздуха ток возрастает до исходного значения в течение ~ 60 с. При увеличении давления от $\sim 10^{-2}$ Па до атмосферного время восстановления не изменяется.

Характерная зависимость напряжения холостого хода от давления для образца с барьером Шоттки представлена на рис. 4. С уменьшением атмосферного давления от 10^5 Па до $(1-3) \cdot 10^4$ Па значение V_{oc} падает и при $P \approx 10^4$ Па становится практически равным нулю в пределах погрешности измерений.

Независимо от типа ВАХ в обратной ветви в исходном состоянии наблюдаются аperiодические колебания тока I с интервалом 2–10 с и отношением амплитуд $I_{max}/I_{min} \approx 5-10$. Значения напряжения, при которых наблюдаются колебания, у образцов с барьером Шоттки

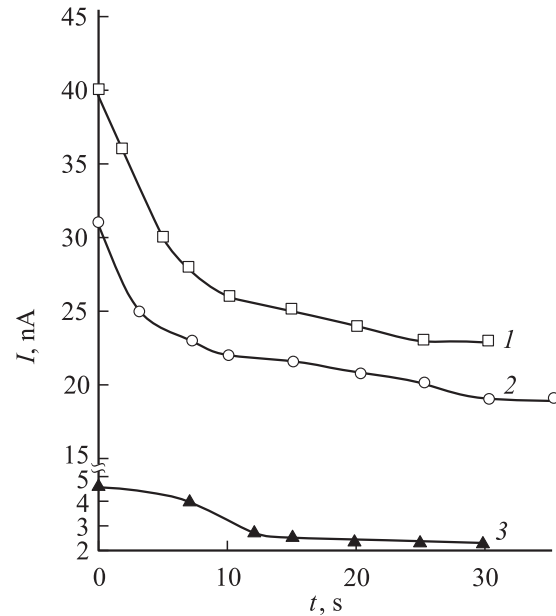


Рис. 3. Кинетика изменения обратного тока структуры с барьером Шоттки. P Па: 1 — 10^5 , 2 — $5 \cdot 10^4$, 3 — $2 \cdot 10^4$.

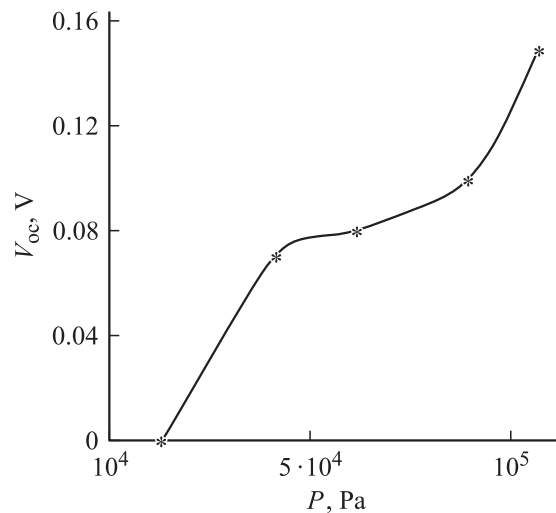


Рис. 4. Зависимость напряжения холостого хода от давления для структуры Pd-ПКО- p^+ -Si-Al с барьером Шоттки.

превышают 2 В, а у образцов с ТОПЗ — больше 6 В. Особенностью образцов с ТОПЗ является то, что при давлении $P < 10^4$ Па, когда изменяется вид ВАХ, колебания исчезают. Ранее нами наблюдались аналогичные нестабильности тока в исследуемых структурах при адсорбции полярных молекул сероводорода [6].

Чувствительность структур к давлению воздуха P характеризуется изменением тока при постоянном напряжении. Наибольшей чувствительностью к P обладают структуры с барьером Шоттки. Так, уменьшение давления на 10% от $9 \cdot 10^4$ до $8 \cdot 10^4$ Па приводит к изменению тока в 5–10 раз.

Полученные зависимости вольт-амперных характеристик, кинетики тока, напряжения холостого хода от давления структур Pd–ПКО– p^+ –Si–Al с нанопористыми слоями связаны с процессом адсорбции–десорбции полярных молекул из атмосферного воздуха. Наблюдаемые особенности токопереноса при изменении давления от атмосферного до $P = 10^3$ Па, очевидно, определяются адсорбцией молекул воды на поверхность Pd-электрода. В исходном состоянии часть молекул H_2O диссоциируют на каталитическом палладиевом электроде на ионы H^+ и OH^- , которые диффундируют до границы Pd–ПКО. Одновременно возможен перенос молекул H_2O в связи с пористостью палладия. На границе Pd–ПКО часть ионов и молекул воды участвуют в перезарядке поверхностных состояний и образуют дипольный слой [8,10].

В структурах с барьером Шоттки в исходном состоянии за счет внутренней контактной разности потенциалов и асимметрии барьеров Pd–ПКО и ПКО– p^+ –Si у интерфейса накапливаются дырки, аккумуляция которых поддерживается полем диполей, что приводит к существованию напряжения холостого хода V_{oc} . При откачке в процессе десорбции поверхностные состояния становятся отрицательно заряженными. Это приводит к захвату скопившихся у интерфейса дырок. Происходит изменение распределения концентрации свободных носителей в квантовых нитях Si, что сопровождается наблюдаемым уменьшением V_{oc} , ростом барьера ϕ_b и падением тока. Перезарядка поверхностных состояний проявляется в колебаниях тока.

Исследуемые слои ПКО с пористостью 0.6–0.75 представляют нанокмпозитную среду, содержащую квантовые точки и отрезки квантовых нитей Si в матрице SiO_2 [6,13]. Для образцов с ТОПЗ, в которых не образуется барьер Шоттки, модель системы квантовых точек Si в матрице SiO_2 наиболее вероятна для описания неупорядоченной среды. Зонный спектр квантово-размерного слоя представляет собой набор минизон, которые при адсорбции полярных молекул сдвигаются за счет дополнительного падения напряжения, создаваемого полем диполей на системе квантовых точек.

Оценка влияния возникающего электрического поля на зонный спектр носителей заряда квантовой точки проводилась в одномерном приближении на основании решения уравнения Шредингера для одиночной квантовой ямы с асимметричным потенциальным барьером при вариации концентрации молекул воды и размеров нанокристаллитов (квантовых точек) в ПКО [14]. Установлено следующее: взаимодействие адсорбата с адсорбентом сказывается на положении первых двух подуровней: проводимость квантово-размерного слоя изменяется при сдвиге положения уровня Ферми относительно первого подуровня. Так, рассчитанное относительное уменьшение проводимости при усредненном диаметре квантовой точки 40 \AA и уменьшении дополнительного падения напряжения на квантовой яме от 0.1 до 0.05 В за счет десорбции воды составляет 10^2 раз. Изменение доли проводящих квантовых точек ниже порога протекания

может перевести систему в высокоомное состояние, учитывая туннельно-перколяционный характер проводимости образцов с ТОПЗ [6,8]. Это экспериментально подтверждено в образцах с ТОПЗ (рис. 2, кривая 3).

4. Заключение

Полученные результаты показывают, что причиной изменения напряжения холостого хода в структурах Pd–ПКО– p^+ –Si–Al является изменение поверхностного заряда на интерфейсе Pd–ПКО за счет адсорбции полярных молекул из атмосферного воздуха. Десорбция молекул атмосферного воздуха приводит к изменению ВАХ структур, росту барьера металл–ПКО в образцах с барьером Шоттки, возникновению нестабильностей тока. Нанокристаллическая природа ПКО проявляется в локализации носителей заряда в квантовых точках у образцов с ТОПЗ при десорбции.

Список литературы

- [1] M. Ben-Chorin, A. Kux. Appl. Phys. Lett., **64A**, 481 (1991).
- [2] С.В. Слободчиков, Д.Н. Горячев, Х.М. Салихов, О.М. Сресели. ФТП, **33**, 340 (1999).
- [3] D. Bilenko, O. Belobrovaja, E. Jarkova, O. Coldobanova, I. Mysenko, E. Khasina, V. Polyanskaya, T. Melnikova, V. Smirnov, G. Filippova. Sens. Actuators A, **79**, 147 (2000).
- [4] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Е.И. Хасина. ФТП, **36**, 490 (2002).
- [5] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, Т.Е. Мельникова, И.Б. Мысенко, В.П. Полянская, Е.И. Хасина. Микросистемная техника, № 11, 14 (2001).
- [6] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. ФТП, **39**, 834 (2005).
- [7] М.С. Аблова, М.В. Загорянская, В.И. Соколова, Р.И. Хасанов. Письма ЖТФ, **29** (11), 41 (2003).
- [8] Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, А.Н. Ефимова, Г.Б. Демидович. Структура и динамика молек. систем, **X** (3), 41 (2003).
- [9] А.Н. Лаптев, А.В. Проказников, Н.А. Рудь. Письма ЖТФ, **26**, 47 (2000).
- [10] T.D. Dzhaferov, C. Oruc, S. Aydin. J. Phys. D: Appl. Phys., **37**, 404 (2004).
- [11] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984) т. 1, с. 453.
- [12] K. Shimakawa, Y. Katsuma. J. Appl. Phys., **60** (4), 1417 (1986).
- [13] С.П. Зимин. ФТП, **34**, 359 (2000).
- [14] J.W. Gardner. *Microsensor: Principles and Applications* (Wilts, Redwood Book Trowbridge, 1994) p. 331.

Редактор Т.А. Полянская

Influence of atmosphere air pressure on electron transport in structures with oxidized porous silicon

D.I. Bilenko, O.J. Belobrovaja, E.A. Zharkova, D.V. Terin, E.I. Khasina

The Saratov State University,
410026 Saratov, Russia

Abstract The current processes in structures on the base of oxidized porous silicon PS(O) are studied at adsorption and desorption of polar molecules from atmosphere under the variation of air pressure. The investigation have shown, that the change of the surface charge on the interface Pd-PS(O) due to adsorption of polar molecules in the reason of existence of the open-circuit voltage V_{oc} in structures Pd-PS(O)- p^+ -Si-Al in initial state. Desorption of molecules leads to modification of current-voltage characteristics of structures, the metal-PS(O) barrier increase, the advent of current instabilities in samples with Schottky barrier. Nanocrystalline nature of PS(O) is displayed in localization of charge carries in quantum wells under desorption for the samples with space-charge limited currents.