

© 2000 р. Л.С.Монастирський, І.І.Булик*, І.Б.Оленич,
П.П.Парандій, А.М.Брода

Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів
*Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, Львів

ЕФЕКТИ НАВОДНЕННЯ У ПОРИСТОМУ КРЕМНІЄВІ

Експериментально здійснено контрольоване наводнення зразків пористого кремнію під високим тиском ($P \sim 50$ атм). Досліджено вплив гідрогенізації на фізичні властивості ПК. Застосовано ряд взаємодоповнюючих методик, зокрема, методи вольт-ємнісної спектроскопії, вольтамперних характеристик і фотолюмінесценції. На основі наведених експериментальних результатів встановлено роль водневих комплексів у формуванні властивостей ПК.

The experimentally controlled hydrogenation of porous silicon under high pressure ($P \sim 50$ atm.) has been conducted. The influence of hydrogenation on porous silicon physical properties was investigated by means of a number of experimental methods such as volt-capacity spectroscopy, volt-current measurements and photoluminescence investigations. On the basis of experimental results the role of hydrogen complexes in the formation of porous silicon properties has been defined.

Створення пристроїв інтегральної мікро- та оптоелектроніки на базі однієї кремнієвої пластини є однією з перспектив прикладного застосування структур світловипромінюючого та фоточутливого пористого кремнію (ПК). Незважаючи на перші успішні спроби створення пристроїв фотоніки на основі ПК, фізика процесів люмінесценції ПК у видимій ділянці спектра не знайшла однозначного трактування. Одна з основних концепцій випромінювання у видимій області – гіпотеза про свічення воднево-кисневих сполук кремнію, що формуються у процесі електрохімічного травлення ПК. У зв'язку з цим, у роботі нами проведені дослідження впливу додаткового наводнення на процеси перенесення електричних зарядів та фотолюмінесцентні властивості гетероструктур пористий кремній – кремнієва підкладка.

Експеримент

Проведено дослідження властивостей наводнених і однотипних ненаводнених зразків пористого кремнію з метою вивчення впливу водню на електричні і люмінесцентні властивості ПК. Для досліджень використовувались зразки ПК, отримані електрохімічним травленням пластин кремнію p -типу КДБ-10. Особлива увага приділялась забезпеченню рівномірного розподілу густини струму по поверхні пластини [1], що сприяло однорідності свічення пластин ПК.

Наводнення зразків пористого кремнію про-

водилось в автоклаві під тиском водню 50 атм з нагріванням до 800°C і при кімнатній температурі. У процесі гідрування проводились дослідження фазових переходів методом диференціального термічного аналізу (ДТА), а також знімалася крива еволюції тиску в автоклаві (рис.1), яка фіксувала факт наводнення зразків [2,3]. При напусканні водню в камеру та зростанні його тиску до 40-50 атм стрибок температури на зразку ПК за даними ДТА досягав кількох градусів і чітко реєструвався (рис.1). Крива ДТА при нагріванні до 800°C не мала екстремумів, що говорить про відсутність повторних адсорбційних процесів та фазових переходів, пов'язаних з гідрогенізацією ПК у цьому діапазоні температур.

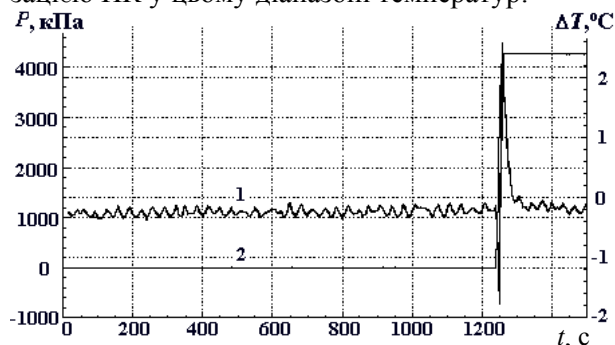


Рис.1. Диференціальний термічний аналіз наводнення зразка ПК (КДБ-10, $t=55$ хв., $I=60$ мА) при кімнатній температурі: різниця температур між наводненим зразком і еталоном до і після напуску водню в камеру (1); залежність тиску водню у камері від часу (2).

Для дослідження і порівняння електричних властивостей наводненого і ненаводненого ПК вимірювались вольт-фарадні та ємнісно-частотні характеристики при різних температурах. Дослідження високочастотних вольт-фарадних характеристик проводилося на зразках ПК і наводненого ПК на підкладці кремнію КДБ-10. З двох сторін кремнію напильовались плівки індію, до яких підпаювались контакти.

Для реалізації методу модуляційної ємнісної спектроскопії до досліджуваної структури прикладались: постійне зміщення U_g , яке забезпечувало існування у приповерхневому шарі напівпровідника області просторового розподілу заряду [4], високочастотна напруга $dU \sim \exp(i\omega t)$ (у нашому випадку частота становила 2,2 МГц) та низькочастотна напруга модуляції $dU_a = U_{am} \times \exp(i\omega_a t)$, $f_a = \omega_a / (2\pi) = 20$ кГц, $U_{am} \sim kT/q$. У зразках виникав сигнал модуляції високочастотної ємності структури. Оскільки на межі поділу діелектричний шар - напівпровідник відсутні швидкі поверхневі стани з характерними часами перезарядки порядку мікросекунди, то існуючі на межі поділу поверхневі стани відкликалися лише на низькочастотну напругу модуляції.

Результати експерименту

На вольт-фарадних характеристиках при кімнатній температурі в області великих зміщень спостерігається зменшення високочастотної ємності, тобто відбувається нейтралізація акцепторних рівнів за рахунок заповнення їх дірками, що приводить до збільшення абсолютного значення позитивного заряду на межі поділу ПК-кремній. Це у свою чергу зумовлює ефективне збільшення товщини d з'єднаного шару та зменшення величини ємності $C = \epsilon_0 \epsilon_d S/d$.

При невисоких зворотних прикладених напругах у ненаводнених зразках відбувається зменшення високочастотної ємності (рис.2). У наводнених зразках ПК ємність зростає з прикладеною напругою, виходячи на насичення (класичний вигляд кривої). Побудовані на основі цих вимірювань залежності квадрата оберненої ємності структури ПК/Si від прикладеної напруги $C^{-2} = f(U)$ добре апроксимуються прямими лініями, які перетинаючи ось абсцис визначають висоту потенціального бар'єра. Отже, для наводненого ПК висота потенціального бар'єра складає $\phi_b = 1,2$ еВ (рис.3), для ненаводненого - $\phi_b = 2,2$ еВ (рис.2). Звідси видно, що висота потенціального бар'єра для наводнених зразків майже у два рази

менша, ніж для ненаводнених. Крім того, у наводнених зразках ПК, на відміну від ненаводнених, гістерезис вольт-фарадної характеристики не спостерігається. При низьких температурах (77-200 К) зі зміною напруги спостерігалось майже постійне мале значення ємності – ефект “виморожування” провідності у гетероструктурі ПК/Si [5].

Нами досліджено також частотні залежності комплексної ємності для гетероструктур ПК - кремнієва підкладка p -типу. Для даних зразків при температурах, близьких до кімнатної, отримана аномальна експоненціально спадна частотна залежність $C(f)$ (рис.4).

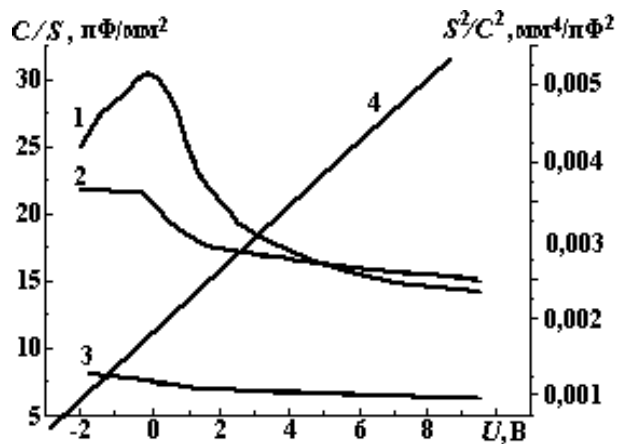


Рис.2. C - V -характеристика ненаводненого зразка ПК (КДБ-10, $t=30$ хв, $I=150$ мА) при частоті $f=2,2$ МГц: пряма характеристика (напруга змінювалась від + до -) при температурі $T=295$ К (1), зворотна характеристика (напруга змінювалась від - до +) при температурі $T=295$ К (2), при температурі рідкого азоту $T=77$ К (3); залежність $C^{-2}(U)$ при $T=295$ К (4).

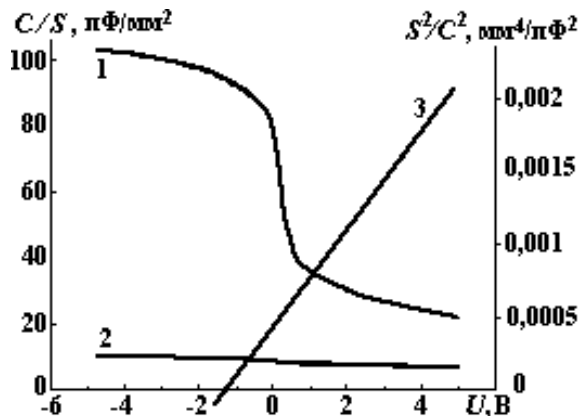


Рис.3. C - V -характеристики наводненого зразка ПК (КДБ-10, $t=30$ хв, $I=150$ мА) при частоті $f=2,2$ МГц і температурах $T=295$ К (1) та $T=77$ К (2), залежність $C^{-2}(U)$ при $T=295$ К (3).

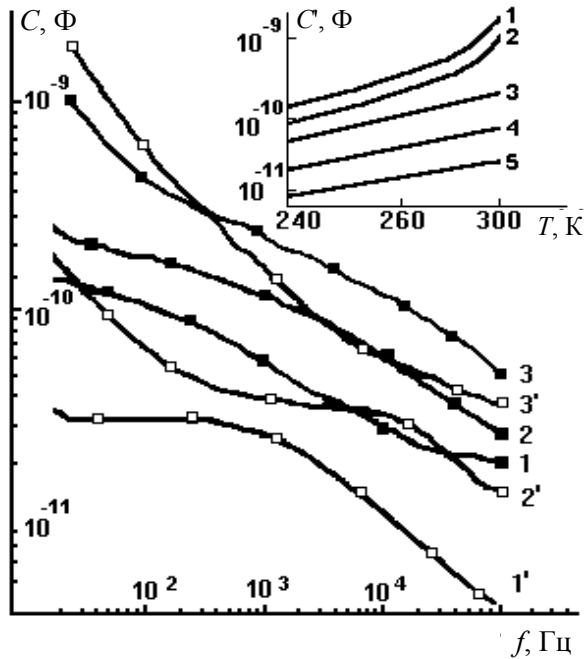


Рис.4. Залежність дійсної частини ємності C' зразків ПК від частоти при температурах 240 К (1'), 266 К (2'), 294 К (3'). Залежність уявної частини ємності C'' зразків ПК від частоти при 240 К (1), 266 К (2), 294 К (3). Вставка: залежність ємності C від температури на різних частотах: 10 Гц (1), 10^2 Гц (2), 10^3 Гц (3), 10^4 Гц (4), 10^5 Гц (5).

Проаналізовано характер провідності ПК. Планарні вольт-амперні характеристики наводненого і ненаводненого ПК наведені на рис.5. Для ненаводнених зразків ділянка Ома спостерігається при дуже малих напругах зовнішнього поля. Невелике його зростання веде до появи ділянки насичення, що простяглась до напруг приблизно 10 В між контактами на віддалі 5 мм.

Наводнені зразки при досягненні напруг, більших 6 В, починають різко проводити струм незалежно від напрямку зовнішнього електричного поля (рис.5б). Отже, характер провідності наводнених зразків ПК суттєво змінюється для великих полів напруг порівняно з ненаводненими.

У наводнених та ненаводнених зразках досліджено фотолюмінесценцію (ФЛ) пористого кремнію. Нами зафіксовано збільшення інтенсивності ФЛ (рис.6), причому наводнений ПК володів більш широким спектром випромінювання (на 20-40 нм ширшим, ніж у ненаводненого ПК), а максимум фотолюмінесценції зміщувався в бік довгих хвиль.

Обговорення результатів

На основі кривих ДТА можна стверджувати про спостереження ефекту наводнення зразків ПК при кімнатній температурі та про відсутність

фазових переходів при гідруванні ПК одночасно з нагріванням до 800°C.

Поглинутий водень у ПК проявляє себе зміною діелектричних властивостей ПК. Зокрема, зміною залежності ємності структури Ме-ПК-Si від прикладеної напруги, обумовленою ліквідацією внутрішніх електричних неоднорідностей у такій структурі. Наводнення зразків приводить також до зміни планарних ВАХ ПК, яка проявляється у різкому зростанні струму через наводнені зразки ПК при прикладенні зовнішньої напруги незалежно від напрямку поля.

Аномальну частотну залежність $C(f)$ можна пояснити стрибкоподібним механізмом перенесення зарядів через локалізовані стани в ПК. При цьому зростання температури до кімнатної посилює активаційні процеси стрибкоподібної провідності пористого кремнію. При нижчих температурах величина ємності спадає зі збільшенням частоти, що характерно для діелектриків.

Такий вплив наводнення можна пояснити його пасивуючими властивостями як для домішкових дефектів, так і для поверхневих і об'ємних атомів кремнію з обірваними зв'язками. На основі наших попередніх досліджень [6] відомо, що ПК являє собою конгломерат кластерів SiO_xC_y , SiO_x , Si у квантових дротинах ПК. Водень поглинаючись може здійснювати роль додаткових пасивантів прошарків між цими мікрогранулами, змінюючи провідні властивості межі розділу між ними та властивості поверхонь квантових дротин, зокрема стимулюючи явище холодної емісії між мікрогранулами (ступеневий характер ВАХ). Очевидно, що водень, проникаючи у ПК, повинен впливати і на центри його свічення. Дослідження наводнених і ненаводнених зразків показало, що в наших умовах процесу наводнення вплив на центри свічення проявляється у деякій модифікації спектрів ФЛ ПК. У видимій області інтенсивність свічення зростає в смузі 625-750 нм, порівняно з ненаводненим ПК, у зв'язку з чим спектр світловипромінювання в цілому розширюється. Такі зміни у спектрі можна також пояснити зміною стану міжгранулярних границь та поверхні ПК при його наводненні.

Висновки

Проведено контрольоване наводнення зразків ПК під високим тиском водню (~50 атм) з нагріванням до 800 °C і при кімнатній температурі.

На кривих ДТА зафіксовано пік різкого поглинання водню ПК при кімнатній температурі.

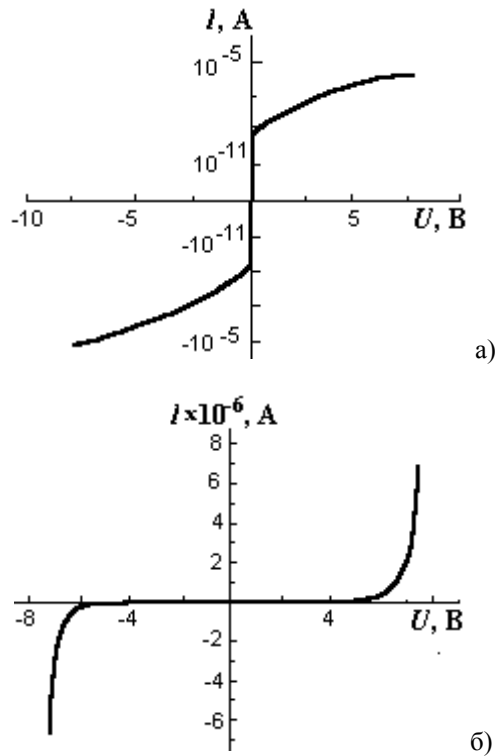


Рис.5. Планарні вольт-амперні характеристики ненаводненого (а) та наводненого (б) зразків ПК.

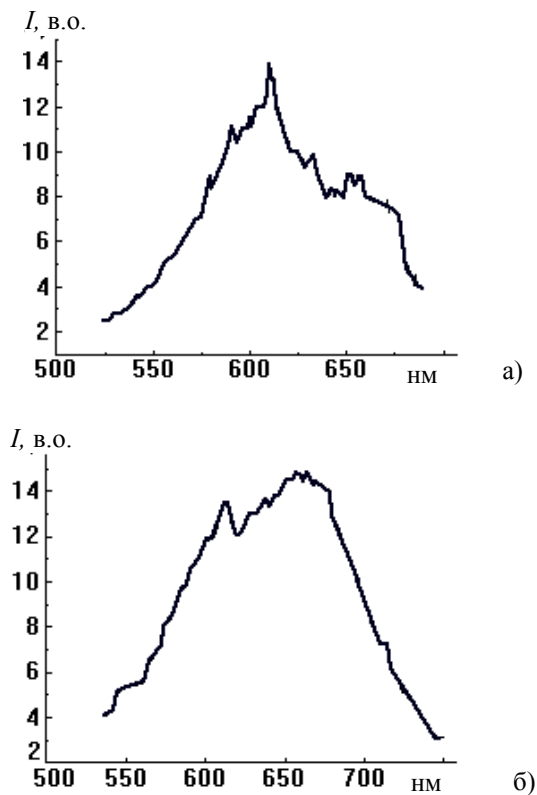


Рис.6. Спектр фотолумінесценції ненаводненого (а) та наводненого (б) зразків ПК

Зростання температури до 800 °С не приводить до змін на кривій ДТА.

Вольт-фарадною та ємнісно-частотною спектроскопією зареєстровано зменшення поверхневого потенціалу у два рази, зникнення гістерезису $C-U$ характеристик, аномальне збільшення ємності при низьких частотах для наводненого ПК порівняно з ненаводненим.

Наводнення ПК привело до зміни вольт-амперних характеристик – від гіперболічного типу до варисторного.

Аналіз фотолумінесценції показав збільшення інтенсивності випромінювання у довгохвильовій області, розширення спектра ФЛ у довгохвильовий бік, незмінність короткохвильової області.

Отже, показано, що водень у гідрогенізованому зразку ПК вносить зміни як в оптичні, так і електричні властивості ПК. Вплив наводнення на досліджені властивості ПК пояснений на основі моделі міжгранулярної та поверхневої пасивації воднем мікрогранул, які формують квантові дротини ПК.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Свечников С.В., Саченко А.В., Сукач Г.А. Светоизлучающие слои пористого кремния: получение, свойства, применение // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. - 1994 - вып.27. - С.3-29.
2. Физика гидрогенизированного аморфного кремния / Под ред. Дж. Джоунополулоса, Дж. Люковски. - М.: Мир, 1988.
3. Yartys V.A., Bulyk I.I. Studies of Hydrogen Absorbition-Desorbition Propeties // International Journal of Hydrogen Energy. - 1999. - P.189-194.
4. Мукашев Б.Н., Тамендаров М.Ф., Токмолдин С.Ж. Состояние водорода и механизм пассивации примесей и радиационных дефектов в кристаллическом кремнии // ФТП. - 1992. - 26, №6. - С.1711-1715.
5. Аверкиев Н.С., Капитонова Л.М., Лебедев А.А. Частотная зависимость емкости в структурах на основе пористого кремния // ФТП. - 1996. - 30, №12. - С.2178-2182.
6. Galiy P.V., Lesiv T.I., Monastyrskii L.S., Nenchuk T.M., Olenych I.B. Surface investigations of nanostructured porous silicon // Thin Solid Film. - 1998. - 318. - P.113-116.