

І.Б. ОЛЕНИЧ, Л.С. МОНАСТИРСЬКИЙ, Б.П. КОМАН

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005; e-mail: iolenych@gmail.com)

## ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДОКРЕМНІЄВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

УДК 537.312

*Методами вольт-амперних характеристик і термоактиваційної спектроскопії вивчено процеси перенесення та релаксації носіїв заряду в оксидокремнієвих гетероструктурах на основі поруватого кремнію. Досліджено температурні залежності провідності експериментальних структур в інтервалі 80–325 К та визначено енергію активації електропровідності. На основі температурних залежностей струму деполяризації розраховано енергетичний розподіл локалізованих електронних станів, які впливають на процеси перенесення заряду у структурах на основі поруватого кремнію. Проаналізовано вплив поверхневого покриття поруватого шару тонкою плівкою  $SiO_x$  на його електричні характеристики. Отримані результати розширюють перспективу застосування оксидокремнієвих наносистем.*

*Ключові слова:* поруватий кремній, плівка оксиду кремнію, ВАХ, енергія активації електропровідності, термостимульована деполяризація.

### 1. Вступ

Зменшення розмірів функціональних елементів на основі кремнію, як основного матеріалу мікроелектронної технології, стримується низкою фундаментальних фізичних обмежень, до яких можна віднести квантово-розмірні ефекти у наноструктурах, статистичну невизначеність параметрів малих елементів та існування мінімальної робочої напруги, яка обмежена непереборними тепловими флуктуаціями в напівпровіднику. У випадку елементів на основі структур метал–діелектрик–напівпровідник (МДН) проблемами мікромініатюризації також є тунелювання носіїв заряду через підзатворний діелектрик, інжекція гарячих носіїв в оксид, електричний пробій діелектрика, які по суті визначаються розвитком технології створення якісного шару ізолятора з високою термічною стабільністю, діелектричною проникні-

стю та широким діапазоном оптичної прозорості [1–3].

Тому фокус інтересів у дослідженнях МДН-структур останнім часом змістився в область нанорозмірів і гранично малих товщин діелектрика, при яких відбувається наскрізне перенесення заряду [4–8]. Таке перенесення може бути як вкрай небажаним (скажімо, в польовому транзисторі), так і необхідним для роботи приладів (структури з МДН-інжектором) явищем. У більшості технічно важливих випадків істотно, щоб носії не просто транспортувалися через діелектрик або сукупність бар'єрних шарів, а потрапляли в кремній з детермінованою енергією. Зокрема, це необхідно для резонансно-тунельних діодів і над'раток, а також для приладів на основі ударної іонізації.

Зважаючи на це, вивчення процесів транспорту зарядів через діелектрик у напівпровідникові нанокристали є актуальною задачею. Найбільш доступним і дешевим способом отримання системи кремнієвих наноструктур є технологія формува-

© І.Б. ОЛЕНИЧ, Л.С. МОНАСТИРСЬКИЙ,  
Б.П. КОМАН, 2017

ння поруватого кремнію (ПК): витравлювання в монокристалі дрібних порожнин, у результаті чого товщина стінок між порами може мати розміри декількох нанометрів [9–11]. ПК розглядають як зручний модельний об'єкт для дослідження широкого спектра оптичних і електрофізичних властивостей наноструктурованих матеріалів завдяки доступності одержання і можливості змінювати його структурні властивості. Формування на поверхні поруватого шару плівки оксиду кремнію забезпечує однорідну і високоефективну пасивацію поверхні кремнієвих нанокристалів, що має вирішальне значення для їх застосування в оптико-люмінесцентній, електронній та фотоелектронній галузях [12, 13].

Для отримання оксидних плівок на поверхні ПК зазвичай застосовують традиційне для мікроелектронної технології термічне окиснення кремнію [13–15]. Однак, згаданий метод зумовлює зменшення розмірів кремнієвих нанокристалів або цілковите окиснення поруватого шару. Уникнути цього дозволяє золь-гель технологія отримання оксидних плівок на ПК з колоїдних розчинів кремній-органічних сполук [16]. Перспективними також є методи іонно-плазмового та термічного осадження тонких плівок  $\text{SiO}_x$ , які застосовують при отриманні кремнієвих нанокристалів в оксидному шарі [17, 18].

Тому метою роботи було створення гетероструктур  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si та вивчення їх електричних параметрів. Для цього вивчалися зарядові властивості оксидокремнієвих наносистем шляхом вимірювань і аналізу вольт-амперних характеристик (ВАХ), температурних залежностей електропровідності та струму термостимульованої деполяризації (ТСД).

## 2. Експеримент

Експериментальні структури ПК були одержані методом фотоелектрохімічного травлення монокристалічного кремнію *n*-типу провідності, легованого фосфором з питомим опором 45 Ом·см в електроді на основі фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ . Тривалість анодування і густина анодного струму становили відповідно 10 хв. і 30 мА/см<sup>2</sup>. За таких технологічних умов утворюються шари макропоруватого кремнію. Після електрохімічної обробки

експериментальні зразки промивали дистильованою водою.

Осадження на поверхню ПК тонкої плівки  $\text{SiO}_x$  здійснювалось термічним випаровуванням кремнієвого порошку за допомогою вакуумної установки ВУП-5 М в атмосфері повітря при залишковому тиску близько  $10^{-3}$  мм рт. ст. Експериментальні зразки ПК, що слугували підкладками в процесі осадження, були розміщені на відстані близько 5 см від вольфрамового випарувача. Внаслідок взаємодії випарованого кремнію із залишковим киснем на підкладках конденсувалася плівка аморфного нестехіометричного оксиду  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ). Використання в ролі підкладки макропоруватого кремнію сприяє проникненню оксидної плівки в пори. Товщина отриманої плівки  $\text{SiO}_x$ , виміряна за допомогою мікроінтерферометра, становила близько 100 нм.

На поверхню діелектричної плівки і тильну сторону кремнієвої підкладки були нанесені електричні контакти за допомогою термовакuumного осадження металічної плівки та струмопровідного лаку. Таким чином, дослідження електричних властивостей експериментальних структур проводились при проходженні струму через структуру, перпендикулярно до поверхні.

Вольт-амперні характеристики вимірювались при зміні напруги від  $-5$  В до 5 В і у зворотному напрямку. Дослідження температурних залежностей електропровідності оксидокремнієвих наносистем на основі ПК проводилось в режимі змінного струму на частоті 1 МГц за допомогою цифрового LCR вимірювача Е7-12. Амплітуда тестуючого сигналу становила 250 мВ. Для цього експериментальні зразки розміщувались у криостаті, де підтримувався вакуум  $10^{-3}$  мм рт. ст. Температура в криостаті вимірювалась з точністю  $\pm 1$  К і могла змінюватися від 80 К до 325 К. Швидкість нагріву зразків становила 0,1 К/с. У ході досліджень ТСД експериментальні структури були попередньо поляризовані (напруга поляризації становила  $U = 5$  В) за кімнатної температури і охолоджені до температури рідкого азоту. Дослідження температурної залежності струму деполяризації проводились за відсутності зовнішнього електричного поля при лінійному нагріві зразків до 325 К за допомогою електрометра В7-30.

### 3. Результати та їх обговорення

ВАХ експериментальних структур на основі ПК, виміряні в темноті за кімнатної температури, наведені на рис. 1. Контрольний зразок ПК-Si володів нелінійною вольт-амперною залежністю, що свідчить про існування в такій структурі декількох потенціальних бар'єрів. Нелінійна ВАХ може бути зумовлена контактними явищами, електричними бар'єрами в поруватому шарі та на границі ПК-кремнієва підкладка, ефектом Пула-Френкеля [19, 20]. Осадження на поверхню ПК плівки SiO<sub>x</sub> призводило до зміни вигляду ВАХ на випрямляючий, що характерно для МДН-структур.

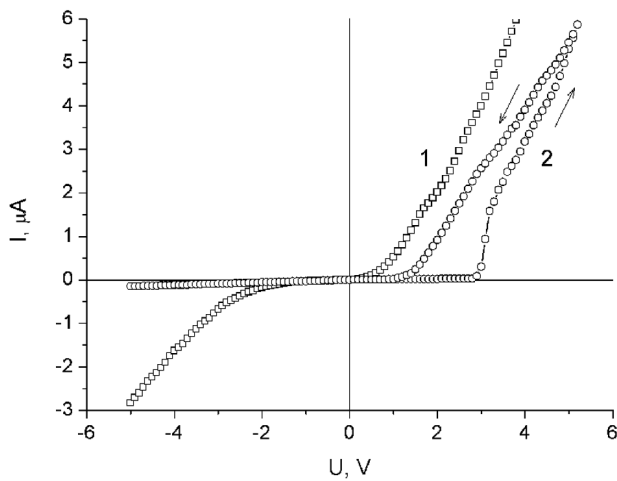


Рис. 1. ВАХ структур ПК-Si (1) і SiO<sub>x</sub>-ПК-Si (2)

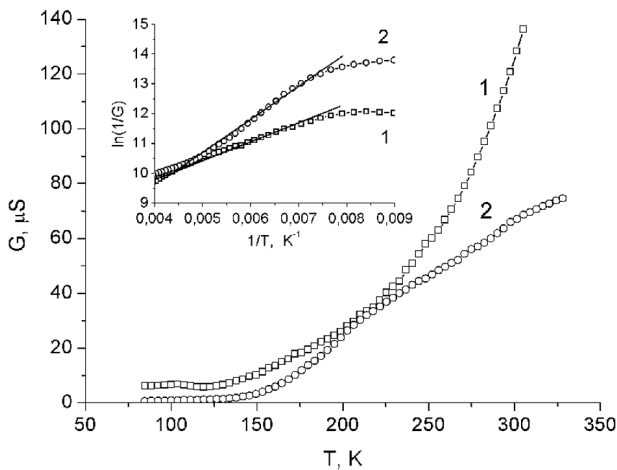


Рис. 2. Температурні залежності електропровідності структур ПК-Si (1) і SiO<sub>x</sub>-ПК-Si (2). На вставці: температурна залежність провідності в координатах  $\ln G^{-1} - T^{-1}$

У процесі вимірювань було виявлено гістерезис прямої вітки ВАХ при змінах напруги від негативних значень до позитивних і навпаки. Слід зазначити, що наростання струму в пропусковому режимі спостерігалось при напрузі понад 3 В, що може бути пов'язано з електричним пробоем діелектричної плівки SiO<sub>x</sub>. Причиною спостережуваного гістерезису також може бути нерівноважне заповнення поверхневих станів, які обмінюються електронами з напівпровідником і зумовлюють складні релаксаційні процеси в експериментальних структурах [13, 21, 22].

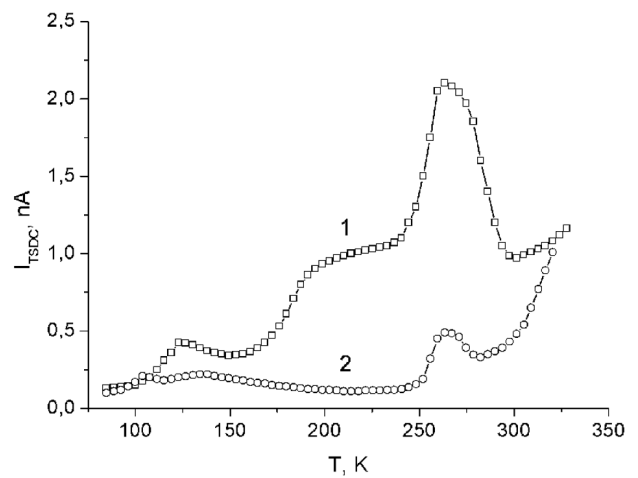


Рис. 3. Температурні залежності струму деполяризації структур ПК-Si (1) і SiO<sub>x</sub>-ПК-Si (2)

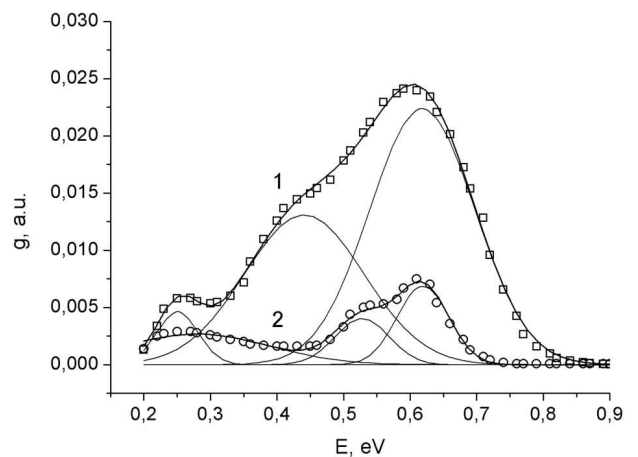


Рис. 4. Енергетичний розподіл густини заповнення станів в структурах ПК-Si (1) і SiO<sub>x</sub>-ПК-Si (2)

Для вивчення механізмів переносу носіїв заряду в структурах на основі ПК було досліджено температурні залежності електропровідності  $G$  в діапазоні 80–325 К, які показані на рис. 2. Осадження плівки  $\text{SiO}_x$  на поверхню поруватого шару приводило до зменшення електропровідності гетероструктури  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si у порівнянні з вихідним ПК у згаданій температурній області. Температурні залежності електропровідності добре описуються експоненціальною залежністю, що свідчить про активаційний механізм перенесення зарядів в експериментальних зразках. За характером зміни  $G(T)$  гетероструктур  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si можна виділити дві температурні ділянки з наближеними межами 80–140 К та 140–290 К.

На основі температурних залежностей питомого опору експериментальних структур на основі ПК, представлених в координатах  $\ln G^{-1} - T^{-1}$  (див. вставку на рис. 2), можна оцінити значення енергії активації провідності. Розрахована за кутом нахилу графіка  $\ln G^{-1}(T^{-1})$  енергія активації електропровідності ПК становила близько 0,05 еВ, а у випадку структури  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si в температурному діапазоні 140–290 К енергія активації становила 0,11 еВ.

Процеси релаксації заряду в структурах на основі ПК вивчалися за допомогою термоактиваційної спектроскопії. У випадку неупорядкованих систем, до яких належать оксидокремнієві наносистеми, рівні захоплення нерівноважних носіїв заряду будуть розподілені за енергією активації квазінеперервно. Для визначення енергії активації електрично активних дефектів у експериментальних структурах були проведені вимірювання струмів ТСД. Температурні залежності струму деполяризації структур ПК-Si та  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si мали подібний характер: їм властива емісія зарядів у разі термостимулювання від азотних температур і характерна широка смуга наростання струму з наближенням до кімнатних температур (рис. 3). Крім того, у спектрі ТСД вихідного зразка ПК-Si спостерігалися більші значення струму деполяризації у порівнянні з спектром структури  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si.

Аналіз спектрів ТСД здійснювався, опираючись на феноменологічну теорію струмів ТСД для неупорядкованих діелектриків [23]. На рис. 4 наведені результати розрахунку енергетичного розподілу густини заповнення станів, який здійснював-

ся числовим методом на основі регуляризаційного алгоритму Тихонова. Енергетичний спектр характеризувався не дискретними значеннями енергій, а певним розподілом, що може бути пов'язано з неупорядкованістю структури ПК.

На основі аналізу спектра ТСД встановлено енергетичний розподіл густини заповнення станів. Виявлено рівні захоплення носіїв заряду, різні за природою та енергією активації в діапазонах 0,2–0,3, 0,4–0,5 та 0,55–0,7 еВ. Проводячи аналогію з  $\text{SiO}_2$  можна припустити, що смуга 0,2–0,3 еВ відповідає енергіям активації іонів водню  $\text{H}^+$ , а рівні захоплення в ділянках 0,4–0,5 та 0,55–0,7 еВ пов'язані з електрично активними дефектами на інтерфейсі Si-SiO<sub>x</sub> [11, 24]. Внаслідок осадження на поверхню поруватого шару плівки  $\text{SiO}_x$  спостерігалось зміщення смуги 0,4–0,5 еВ в область більших енергій, що може бути пов'язано з трансформацією молекулярного складу поверхневого покриття нанокристалів ПК.

#### 4. Висновки

На основі комплексних досліджень електричних властивостей гетероструктур  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si вивчено процеси перенесення зарядів через діелектрик у кремнієві нанокристали та релаксацію нерівноважних носіїв заряду у таких неупорядкованих наносистемах. Виявлено гістерезис прямої вітки ВАХ, який може бути пов'язаний з електричним пробом діелектричної плівки  $\text{SiO}_x$  і нерівноважним заповненням поверхневих станів.

Проаналізовано температурні залежності електропровідності структур на основі ПК і встановлено активаційний механізм перенесення зарядів в таких наносистемах. На основі результатів експериментальних досліджень визначено енергію активації електропровідності в температурному діапазоні 140–290 К, яка становила близько 0,05 еВ у випадку структури ПК-Si і близько 0,11 еВ у випадку гетероструктури  $\text{SiO}_x$ -ПК-Si.

Розрахований на підставі температурних залежностей струму ТСД енергетичний розподіл густини заповнення рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду  $g(E)$  володів максимумами в діапазонах енергій 0,2–0,3, 0,4–0,5 та 0,55–0,7 еВ. Внаслідок осадження на поверхню ПК оксидної плівки відбувалась зміна густини заповнення станів в різних енергетичних діапазонах. Таким чи-

ном, отримані результати розширюють перспективу застосування оксидокремнієвих наносистем в оптоелектронних пристроях, елементах пам'яті, тунельно-резонансних діодах.

1. J. Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Rep. Prog. Phys.* **69**, 327 (2006) [DOI: 10.1088/0034-4885/69/2/R02].
2. A. Dutta, S. Oda, Y. Fu, M. Willander. Electron transport in nanocrystalline Si-based single electron transistors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 4647 (2000) [DOI: 10.1143/JJAP.39.4647].
3. G.G. Kareva, M.I. Vexler. Electrical phenomena in a metal/nanoxide/ $p^+$ -silicon structure during its transformation to a resonant-tunneling diode. *Semiconductors* **47**, 1084 (2013) [DOI: 10.1134/S1063782613080083].
4. V.A. Gritsenko, K.A. Nasyrov, Yu.N. Novikov, A.L. Aseev, S.Y. Yoon, Jo-Won Lee, E.-H. Lee, C.W. Kim. A new low voltage fast SONOS memory with high- $k$  dielectric. *Solid-State Electron.* **47**, 1651 (2003) [DOI: 10.1016/S0038-1101(03)00174-6].
5. S. Watanabe, M. Maeda, T. Sugisaki, K. Tsutsui. Fluoride resonant tunneling diodes on Si substrates improved by additional thermal oxidation process. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 2637 (2005) [DOI: 10.1143/JJAP.44.2637].
6. V.D. Kalganov, N.V. Mileskchina, E.V. Ostroumova. Tunnel emission of electrons in photo-field detectors and in an auger transistor in very strong electric fields. *Semiconductors* **37**, 354 (2003) [DOI: 10.1134/1.1561532].
7. N. Asli, M.I. Vexler, A.F. Shulekin, P.D. Yoder, I.V. Grekhov, P. Seegebrecht. Threshold energies in the light emission characteristics of silicon MOS tunnel diodes. *Microelect. Reliability* **41**, 1071 (2001) [DOI: 10.1016/S0026-2714(01)00079-8].
8. K. Yano, T. Ishi, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, K. Seki. Room-temperature single-electron memory. *IEEE Trans. Electron. Dev.* **41**, 1628 (1994) [DOI: 10.1109/16.310117].
9. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997) [DOI: 10.1063/1.366536].
10. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000) [DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00012-6].
11. L.S. Monastyrskii, T.I. Lesiv, I.B. Olenych. Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface. *Thin Solid Films* **343–344**, 335 (1999) [DOI: 10.1016/S0040-6090(98)01597-1].
12. I.B. Olenych. Stabilisation of surface and photoluminescent properties of porous silicon. *Ukr. J. Phys. Opt.* **12**, 54 (2011) [DOI: 10.3116/16091833/12/2/54/2011].
13. L.M. Sorokin, L.V. Grigor'ev, A.E. Kalmykov, V.I. Sokolov. Structural properties and current transport in a nanocomposite formed on a silicon surface by oxidation of the porous layer. *Phys. Solid State* **47**, 1365 (2005) [DOI: 10.1134/1.1992619].
14. A.E. Pap, K. Kordas, G. Toth, J. Levoska, A. Uusimaki, J. Vahakangas, S. Leppavuor. Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 041501 (2005) [DOI: 10.1063/1.1853519].
15. G. Maiello, S. La Monica, A. Ferrari, G. Masini, V.P. Bondarenko, A.M. Dorofeev, N.M. Kazuchits. Light guiding in oxidised porous silicon optical waveguides. *Thin Solid Films* **297**, 311 (1997) [DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09488-6].
16. A.M. Dorofeev, N.V. Gaponenko, V.P. Bondarenko, E.E. Bachilo, N.M. Kazuchits, A.A. Leshok, G.N. Troyanova, N.N. Vorosov, V.E. Borisenko, H. Gnaser, W. Bock, P. Becker, H. Oechsner. Erbium luminescence in porous silicon doped from spin-on films. *J. Appl. Phys.* **77**, 2679 (1995) [DOI: 10.1063/1.358735].
17. T. Nikitin, L. Khriachtchev. Optical and structural properties of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> films. *Nanomaterials* **5**, 614 (2015) [DOI: 10.3390/nano5020614].
18. D. Nesheva, C. Raptis, A. Perakis, I. Bineva, Z. Aneva, Z. Levi, S. Alexandrova, H. Hofmeister. Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO<sub>x</sub> thin films. *J. Appl. Phys.* **92**, 4678 (2002) [DOI: 10.1063/1.1504176].
19. N.S. Averkiev, L.P. Kazakova, N.N. Smirnova. Carrier transport in porous silicon. *Semiconductors* **36**, 336 (2002) [DOI: 10.1134/1.1461413].
20. O.V. Vakulenko, S.V. Kondratenko, B.M. Shutov. Varistor-like current-voltage characteristic of porous silicon. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **2**, 88 (1999).
21. D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaya, E.A. Zharkova, I.B. Mysenko, E.I. Khasina. The effect of adsorption on the electrical properties of structures based on oxidized porous silicon. *Semiconductors* **36**, 466 (2002) [DOI: 10.1134/1.1469197].
22. L.V. Grigor'ev, A.E. Kalmykov, V.I. Sokolov, L.M. Sorokin. Transport properties of a heterogeneous composite: Thermally oxidized silicon micropowder. *Tech. Phys. Lett.* **33**, 199 (2007) [DOI: 10.1134/S1063785007030054].
23. Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков* (Наука, 1991).
24. I. Olenych, B. Tsizh, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva, B. Sokolovskii. Preparation and properties of nanocomposites of silicon oxide in porous silicon. *Solid State Phenom.* **230**, 127 (2015) [DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.230.127].

Одержано 08.08.15

*I.B. Olenych, L.S. Monastyrskyi, B.P. Koman*

ELECTRICAL PROPERTIES  
OF SILICON-OXIDE HETEROSTRUCTURES  
ON THE BASIS OF POROUS SILICON

S u m m a r y

The processes of charge-carrier transport and relaxation in silicon-oxide heterostructures based on porous silicon have been studied, by using voltammetric measurements and thermoactivation spectroscopy. The temperature dependences of the con-

ductivity in experimental structures are measured in an interval of 80–325 K, and the activation energy of the electrical conductivity is determined. On the basis of the temperature dependences obtained for the depolarization current, the energy distribution of localized electron states, which affect the charge transport processes, is calculated. The influence of coating the porous silicon layer with a thin  $\text{SiO}_x$  film on the electrical properties of the layer is analyzed. The obtained results extend the application scope of silicon-oxide nanosystems.