

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКРАШИВАЮЩЕГО ТРАВЛЕНИЯ

Е. В. Астрова, С. В. Белов, А. А. Лебедев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 июля 1993 г. Принята к печати 2 сентября 1993 г.)

Исследованы электрофизические свойства кремний-водородных пленок (КВП), полученных методом окрашивающего травления, и светоизлучающих структур на их основе Me—КВП—Si. Получены значения показателя преломления пленки  $n = 1.8 \div 3.0$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 3.9$ , удельного электрического сопротивления  $\rho = 0.6 \div 2.5 \cdot 10^6$  Ом · см, электрической прочности  $\sim 10^6$  В/см. Вольт-фарадные характеристики в зависимости от толщины КВП аналогичны МДП структурам с «толстым» или туннельно-прозрачным диэлектриком. Суммарный заряд в структуре с КВП изменяется с отрицательного на положительный при освещении структуры или охлаждении. Спектры DLTS структур на *n*-Si содержат пик, который, по-видимому, следует отнести за счет генерации неосновных носителей в инверсном слое.

Открытие фото-, а затем и электролюминесценции пористого кремния [1, 2] в видимой области спектра вызывает большой интерес исследователей. Наибольшее внимание уделяется пористому кремнию, полученному анодированием Si в электролите на основе HF, в то время как те же свойства проявляют кремний-водородные пленки (КВП), получаемые методом химического окрашивающего травления [3, 4]. Цель настоящей работы — определение показателя преломления, диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления и электрической прочности КВП, а также исследование вольт-фарадных зависимостей (ВФХ) и спектров DLTS в структурах металл—КВП—монокристаллический кремний, используемых для получения электролюминесценции.

### Образцы и методика эксперимента

Для эксперимента использовались полированные пластины монокристаллического кремния *n*- и *p*-типа проводимости с различным удельным сопротивлением от 0.01 до 10 Ом · см или эпитаксиальные структуры с сильно легированной подложкой *n-n<sup>+</sup>*- и *p-p<sup>+</sup>*-типов. При использовании монокристаллического кремния обратную сторону пластины добавочно легировали для создания низкоомного слоя, обеспечивающего хороший омический контакт. После гидрофилизации поверхности в HNO<sub>3</sub> или перекисно-аммиачном растворе КВП формировались в травителе, содержащем в качестве окислителя NaNO<sub>2</sub> [5] в концентрации  $5 \cdot 10^{-3}$  М в 48% HF. Для замедления процесса и подавления образования пузырей в травитель добавляли уксусную кислоту и глицерин (соответственно 2.5 и 6% по объему). Использовался также состав HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O в соотношении 1 : 4 : 5.

Полученные пленки были окрашены в интерференционные цвета, последовательность которых по мере увеличения толщины полностью повторяет цвета, характерные для пленок термического окисла на кремнии. Для определения толщины КВП часть ее стравливали в 1%-м растворе КОН, на образовавшуюся ступеньку напыляли слой металла (Ag, Al) и измеряли толщину пленки на интерференционном микроскопе МИИ-4 [6]. Толщина КВП пленок была в диапазоне 0.05—0.5 мкм.

Диодные структуры создавали путем термического напыления металла (Au, Ag, Al) на КВП через маску с диаметром отверстий 0.34—2.0 мм. Омическим контактом служила также металлизированная нижняя поверхность подложки. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур в зависимости от толщины пленки были либо практически такими же, как у МДП структур с токами утечки < 1 мкА (первый тип), либо имели диодную ВАХ (рис. 2, а) с различными значениями прямого падения напряжения от 0.2 до 6 В (второй тип). Полярность прямого и обратного напряжения, как и в диоде Шоттки, определялась типом проводимости подложки.

На большинстве исследованных диодных структур с тонким слоем КВП и полупрозрачной металлизацией при пропускании прямого тока плотностью  $> 30 \text{ А/см}^2$  наблюдалось хорошо видимое глазом белое свечение. При пропускании больших прямых токов зачастую обнаруживался эффект формовки светоизлучающих структур, выразившийся в плавном росте прямого падения напряжения со временем и появлении ярких светящихся точек под металлическим контактом. При возбуждении таких КВП излучением от ртутной лампы с фильтром, пропускающим свет с длиной волны менее 0.45 мкм, фотолюминесценции в видимой области не зарегистрировано. В то время как более толстые слои (с большой пористостью) светились при этом красновато-оранжевым светом.

Измерение ВФХ и спектров DLTS проводились на частоте 100 кГц. Использовался метод box cap [7] с регистрацией разности емкостей в два момента времени  $t_1$  и  $t_2$  после падающей заполняющей глубокие уровни импульса основных носителей длительностью  $t_f = 1 \text{ мс}$ . Отношение  $t_2/t_1 = 3$  оставалось фиксированным, а изменение окна скоростей эмиссии осуществлялось выбором  $t_1$ .

## Результаты измерений и обсуждение

*Показатель преломления.* Известно, что показатель преломления пористого кремния (ПК) зависит от его пористости. По данным работы [8] для ПК с пористостью 61÷83% показатель преломления в видимой области спектра изменялся от 1.1 до 2.3. При увеличении толщины КВП на поверхности полированной пластины кремния в процессе ее роста цвет ее изменяется и повторяет те же цвета, что и пленки термического  $\text{SiO}_2$ . Сравнение толщины КВП с толщиной пленки двуокиси кремния того же цвета (и порядка интерференции) [6] позволило найти отношение показателей преломления  $n_{\text{КВП}}/n_{\text{SiO}_2}$ . Полагая, что  $n_{\text{SiO}_2} = 1.48$ , мы определили, что  $n_{\text{КВП}}$  наших пленок находится в диапазоне 1.8÷3.0. Это несколько более высокие значения, чем приведенные выше величины для ПК с высокой пористостью, из чего можно предположить, что пористость исследованных КВП была меньшей.

*Диэлектрическая проницаемость.* Измерения проводились на МДП структурах, изготовленных на низкоомном ( $\rho = 0.01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) кремнии с диаметром напыленных металлических контактов 340 мкм.  $\epsilon$  находили из значений емкости структуры  $C$ , площади контакта  $S$  и толщины пленки  $d$

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$$

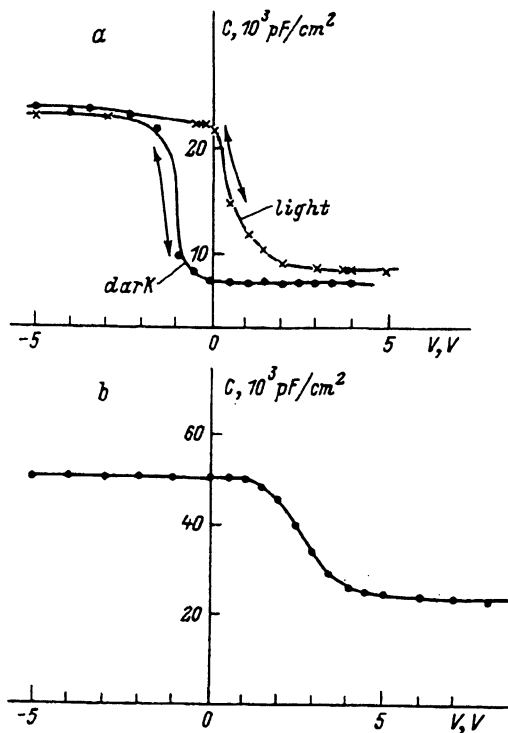


Рис. 1. Вольт-фарадные зависимости для МДП структур на основе КВП (а) и термического  $\text{SiO}_2$  (b) при 300 К. а — толщина КВП 1500 Å, подложка — КЭФ-20, затвор — Au. б — толщина  $\text{SiO}_2$  670 Å, подложка — КЭФ-0.3, затвор — Al.

Средняя величина для нескольких структур с толщиной КВП 0.18 мкм составила  $\epsilon = 3.91$ , что близко к диэлектрической проницаемости пленок  $\text{SiO}_2$ . При измерении емкости МДП структур на более высокоомном кремнии при напряжениях, соответствующих области аккумуляции, когда измеряемая емкость равна емкости диэлектрика, были получены близкие значения для КВП разной толщины.

*Удельное сопротивление и электрическая прочность КВП.* Оценивались из ВАХ МДП структур на низкоомном Si (когда толщина слоя объемного заряда в кремнии значительно меньше толщины КВП). Удельное сопротивление КВП было  $0.6 \div 2.5 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , электрическая прочность порядка  $10^6 \text{ В/см}$ .

Вольт-фарадные характеристики структур первого типа были сходны с классическими высокочастотными ВФХ МДП структур (рис. 1) с характерными горизонтальными участками аккумуляции и инверсии. Для более тонких (или более дефектных КВП) второго типа, когда через структуру протекает заметный сквозной ток, характерны ВФХ, показанные на рис. 2, б. Из-за протекания сквозного тока не происходит накопления неосновных носителей тока на границе КВП—Si, и в этой области напряжений емкость зависит от напряжения из-за образования объемного заряда в кремнии. Аналогичная ситуация имеет место в МДП структурах с туннельно-тонким слоем  $\text{SiO}_2$ , ВФХ которого приведена для сравнения на рис. 2, с.

В обоих случаях при напряжениях, соответствующих резкой ступеньке на ВФХ, наблюдается релаксация емкости, т. е. медленное изменение емкости  $C$  в сторону возрастания или уменьшения в зависимости от того, с какой стороны по оси напряжений двигаться. На рис. 1, а эта область показана

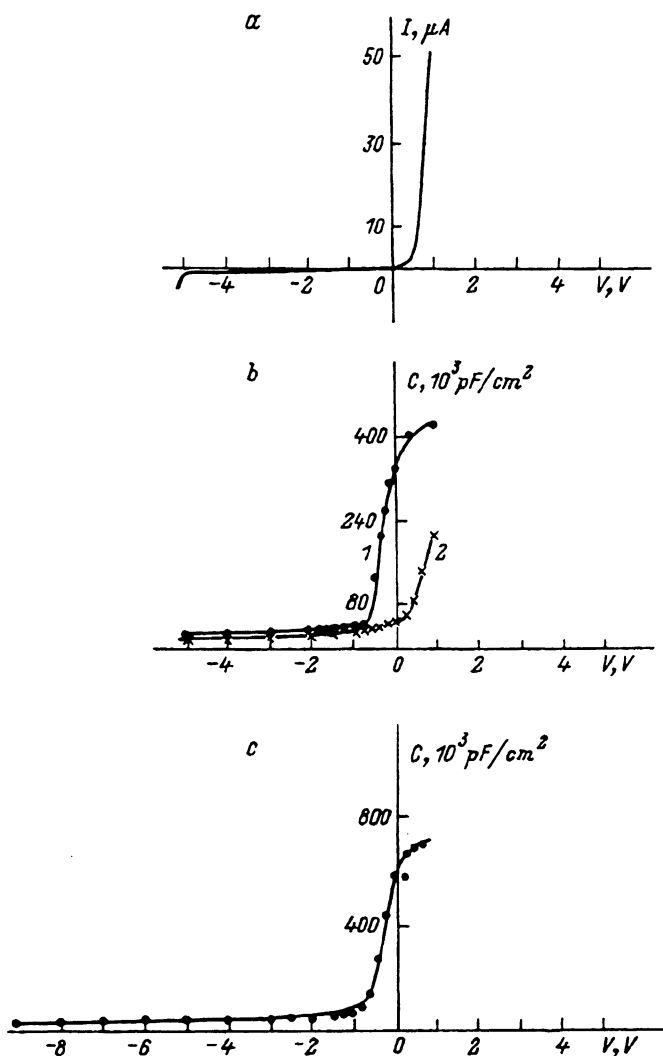


Рис. 2. ВАХ и ВФХ структур с тонким диэлектриком для Al—КВП—Si (a и b) и Al—SiO<sub>2</sub>—Si (c). Подложки: КДБ-1. a, b — толщина КВП 500 Å. T, К: 1 — 300, 2 — 193; c — толщина SiO<sub>2</sub> 50 Å.

стрелками. Кроме того, наблюдалось смещение ВФХ в условиях естественного освещения (рис. 1, a), а на некоторых образцах — при изменении температуры в темноте (рис. 2, b). Такое поведение говорит о медленном изменении заряда на центрах, расположенных на границе Si—КВП или в самой пленке.

В структурах второго типа КВП, по-видимому, еще более дефектна, и протекание тока происходит в местах, где пленка имеет локально меньшую толщину (пробой, туннелирование). ВАХ таких структур аналогична ВАХ барьеров Шоттки. Наклон зависимости  $1/C^2 = f(V)$  соответствует концентрации примеси в исходном Si, а напряжение отсечки порядка 0.5 В.

**Спектры DLTS.** В структурах с подложкой n-типа проводимости, как правило, регистрировались один или два пика основных носителей при температуре вблизи комнатной и выше (рис. 3, кривые a и b). Наблюдаемые

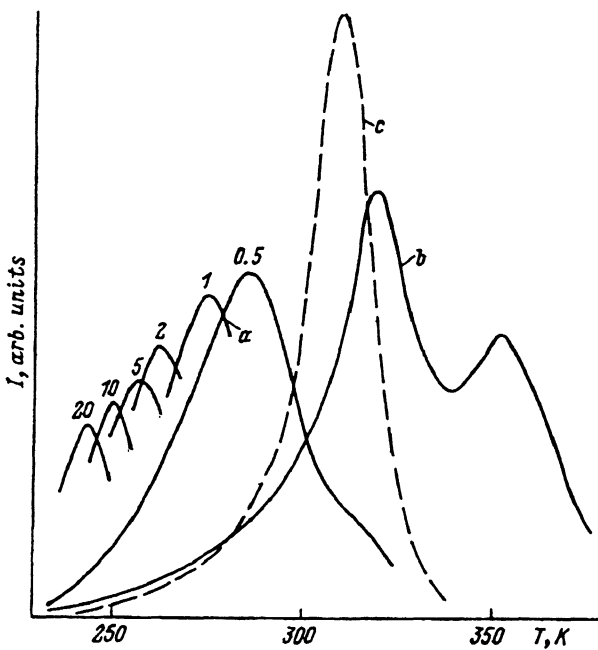


Рис. 3. Спектры DLTS для МДП структур Au—КВП—*n*-Si (*a* и *b*) и Al—SiO<sub>2</sub>—*n*-Si (*c*), записанные с окном  $t_1 = 1$  мс при напряжениях  $V$ , В: *a*—2, *b*—2.5, *c*—7. Пики с окнами  $t_1$ , мс: 0.5, 2, 5, 10 и 20 записаны на структуре с КВП при  $V = 2$  В.

пики вряд ли можно связать с уровнями вблизи границы КВП—Si, так как они обладают рядом особенностей. Во-первых, температурное положение максимума зависит от напряжения обратного смещения на подложке  $V$ . Во-вторых, высота пика сильно увеличивается для окон с большей скоростью эмиссии в максимуме. И, в-третьих, постоянная времени релаксации резко уменьшается при подсветке структуры светом видимого диапазона.

Такая картина во многом схожа с поведением известного пика неосновных носителей на спектре DLTS МДП структур [9] и дает основание предположить единую причину появления пика в структурах с диэлектриком в виде кремний-водородной пленки и с диэлектриком в виде SiO<sub>2</sub>. На рис. 3, *c* приведен полученный нами для сравнения спектр DLTS на структуре Al—SiO<sub>2</sub>—*n*-Si (ВФХ этой структуры изображен на рис. 1, *b*). Сравнение показывает, что пик DLTS расположен также вблизи комнатной температуры. Сигнал появляется за счет генерации неосновных носителей в инверсном слое на границе Si—SiO<sub>2</sub> при напряжениях  $\geq 5$  В. Так как в структурах с КВП горизонтальный участок, соответствующий инверсии, располагается в непосредственной близости от нулевого смещения, то четкой границы по напряжению для появления пика в этом случае не просматривается.

На подложках *p*-типа проводимости в структурах металл—КВП—кремний регистрировалась релаксация емкости при напряжении  $V \approx 0$  после импульсного переключения от обратного смещения к нулевому. Постоянная времени этого процесса составляет 11 с и увеличивается при понижении температуры. Соответственно сдвиг ВФХ при низкой температуре (рис. 2, *b*) позволил оценить плотность заряда перезаряжающихся при этом центров. Она составила  $2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>.

Таким образом, кремний-водородные пленки проявляют свойства диэлектрика, который при достаточно большой толщине и плотности приводит

к образованию МДП структур с соответствующими ВАХ и ВФХ. Более тонкие (или дефектные, в том числе неоднородные) пленки приводят к ВАХ и ВФХ, близким к МДП структурам с туннельно-тонким окислом. Обращает на себя внимание, что суммарный заряд в диэлектрике для системы  $\text{Me}-\text{КВП}-\text{Si}$  отрицателен в отличие от системы  $\text{Me}-\text{SiO}_2-\text{Si}$  и изменяет свой знак на положительный в результате освещения или подачи импульсов обратного смещения при более низкой температуре.

Релаксацию емкости, наблюдаемую в области напряжений, соответствующей ступеньке на ВФХ с постоянной времени порядка десятков секунд ( $T = 300 \text{ K}$ ), по-видимому, следует отнести за счет миграции ионов внутри КВП. Известно, что КВП при хранении на воздухе окисляется [5], т. е. реально при измерениях мы имеем дело с неким неоднородным по толщине диэлектриком, часть которого есть  $\text{SiO}_2$ . Возможно, что в силу этих причин  $\epsilon$  и  $n$  КВП не сильно отличаются от  $\text{SiO}_2$ .

В заключение авторы выражают признательность М. Л. Павловой и Г. К. Морозу за предоставление образцов с КВП и термическим окислом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] L. T. Canham. Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
- [2] N. Koshida, H. Koyama. Appl. Phys. Lett., 60, 347 (1992).
- [3] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, R. P. Vasquez. Appl. Phys. Lett., 60, 995 (1992).
- [4] С. В. Белов. Письма в ЖТФ, 18, 16 (1992).
- [5] Б. Б. Логинов, С. И. Кольцов. ЖПХ, 55, 1232 (1982).
- [6] Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия (под ред. Р. Бургера, Р. Донована). М.: Мир (1969).
- [7] Л. С. Берман, А. А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л.: Наука (1981).
- [8] В. В. Мушниченко, И. Б. Губенко. Электрон. техн. Материалы, вып. 3 (240), 58 (1989).
- [9] N. M. Jonson. J. Vac. Sci. Techn., 21, 303 (1982).

Редактор Т. А. Полянская