

07

Электрическая пассивация поверхности кремния полиэлектrolитным покрытием

© С.В. Стецюра, А.В. Козловский, И.В. Маляр

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: stetsyurasv@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 августа 2014 г.

Исследовано влияние монослоя катионного полиэлектrolита на электрофизические параметры монокристаллического кремния с дырочным типом проводимости и разным уровнем легирования. Показано, что для p -Si метод фотостимулированной адсорбции полиэлектrolита позволяет дополнительно уменьшить эффективную плотность поверхностных электронных состояний на порядок по сравнению с пассивацией в результате адсорбции полиэлектrolита в темноте, при этом максимальные изменения наблюдаются для характеристических времен „быстрых“ состояний в p -Si с более высоким уровнем легирования.

Проблема пассивации поверхностных электронных состояний (ПЭС) при изготовлении полупроводниковых приборов остается актуальной, поскольку состояние поверхности и границ раздела в тонкопленочных оптоэлектронных приборах является определяющим для воспроизводимости и стабильности характеристик. Кроме того, пассивирующие покрытия часто имеют дополнительные функции, например, могут использоваться в качестве просветляющего покрытия в оптоэлектронных структурах [1], или буферного слоя, или слоя-гомologa в биодатчиках [2] и т.д. В частности, нанесение органического покрытия на кремний позволяет повысить функциональные характеристики получаемых структур за счет специфических свойств органических покрытий, а также провести пассивацию поверхности. Таким образом, получение органических покрытий, несущих определенную функциональную нагрузку и оказывающих максимальное пассивирующее воздействие на ПЭС кремниевых структур представляется актуальной задачей.

В настоящее время для нанесения пассивирующих покрытий получили распространение методы химического или электрохимического осаждений, адсорбции органических слоев из раствора, осаждения

из газовой фазы или вакуумного напыления [3,4]. Использование полиэлектролитных молекул для получения органических покрытий позволяет повысить управляемость процесса нанесения с помощью внешних воздействий (электрического поля, освещения). В предыдущих работах нами [5,6] был описан эффект фотостимулированной адсорбции слоя катионного полиэлектролита (полиэтиленимина) на монокристаллические пластины Si *n*- и *p*-типов, заключающийся в изменении параметров осаждаемого полиэлектролитного покрытия при освещении. Сопоставление экспериментальных данных по толщине и шероховатости покрытий со значениями поверхностного потенциала в сочетании с представлениями об изменении эффективного заряда поверхности полупроводниковой подложки при освещении позволило провести количественную оценку изменения толщины и морфологии полиэлектролитных слоев, адсорбируемых при освещении и без него на кремниевые подложки с разным типом проводимости [6]. При этом в расчетах было принято модельное допущение о неизменности зарядов поверхностных состояний на границе Si/SiO₂, а эффект достигался за счет изменения заряда на медленных ПЭС, расположенных в толще оксида и на границе SiO₂/полиэлектролит. Такое допущение привело в некоторых случаях (особенно для *p*-Si) к занижению расчетных значений величины эффекта фотостимулированной адсорбции по отношению к эксперименту.

Известно, что на характеристики реальной поверхности кремниевой структуры оказывают влияние два типа состояний: быстрые и медленные. В основном медленные состояния связаны со структурой оксида и адсорбированными на его поверхности молекулами и находятся в слое оксида либо на его поверхности, а быстрые ПЭС локализованы на границе Si/SiO₂ и влияют на потенциальный барьер, от которого зависят работа выхода, выпрямление, скорость поверхностной рекомбинации, поверхностная проводимость, шумы. Пассивация быстрых ПЭС, таким образом, может привести к снижению шумов и скорости поверхностной рекомбинации и увеличению чувствительности сенсорных структур. Электронный обмен медленных ПЭС с объемом полупроводника затруднен тем более, чем дальше они расположены от границы Si/SiO₂, но при высокой концентрации носителей заряда именно медленные ПЭС могут контролировать положение уровня Ферми и стабилизировать электрофизические характеристики во времени.

Поэтому целью данной работы являлось изучение влияния фотостимулированной адсорбции на эффективность пассивации структуры *p*-Si/SiO₂ катионным полиэлектролитом, проведенное посредством

анализа вольт-амперных (ВАХ), вольт-фарадных (ВФХ) и частотных характеристик.

В экспериментах были использованы кремниевые пластины с дырочным типом проводимости толщиной $540 \pm 5 \mu\text{m}$ и удельным сопротивлением $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$ и $4 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}$. На них адсорбировали катионный полиэлектролит полиэтиленимин (ПЭИ) с молекулярной массой 25kDa из его водного раствора с концентрацией 2.5mg/ml аналогично методике, описанной в [5,6]. Для освещения использовали галогеновую лампу Philips 13186 EPX/EPV. Поверх слоя ПЭИ и на тыльную сторону Si методом термического испарения в вакууме без дополнительного подогрева подложек были нанесены алюминиевые контакты для дальнейших измерений ВАХ, ВФХ и частотных зависимостей емкости ($C-f$ -характеристик) (рис. 1), которые проводились при помощи зондовой станции компании „Cascade Microtech“, управляемой характериографом „Agilent B1500A“. Измерения ВАХ на каждом образце проводились в интервале напряжений U от -5 до 5V в пяти точках образца с усреднением по пяти характеристикам в каждой точке. Потенциал подавался на зонд, а нижний (тыльный) электрод МДП-структуры заземлялся. Частотные характеристики емкости были получены в диапазоне от 1kHz до 1MHz с шагом 96.5kHz при амплитуде напряжения 50mV , ВФХ измерялись на частоте 400kHz .

ВАХ (рис. 1, а) наглядно демонстрируют, что слой ПЭИ уменьшает токи как на прямой, так и на обратной ветвях, изменяя коэффициент выпрямления K . При этом слой ПЭИ, осажденный в темноте, снижает его, а слой ПЭИ, осажденный при освещении — увеличивает за счет существенного уменьшения токов утечки в результате изменения конформации адсорбированных молекул ПЭИ и, как следствие, более сильного электростатического взаимодействия молекул органического покрытия и кремния [5,6].

Для оценки влияния адсорбированного слоя ПЭИ для каждого образца были рассчитаны значения коэффициента неидеальности n и эффективной высоты потенциального барьера ϕ , определяемого изгибом зон $p\text{-Si}$, слоями SiO_2 и органического покрытия, согласно методике и формулам, приведенным в [7]. В таблице показаны изменения ϕ при нанесении на Si катионного полиэлектролита в темноте и на свету. Нанесение слоя ПЭИ увеличивает значения ϕ , причем максимальные изменения характерны для низкоомного Si, пассивированного при освещении. Значения n практически неизменны при нанесении

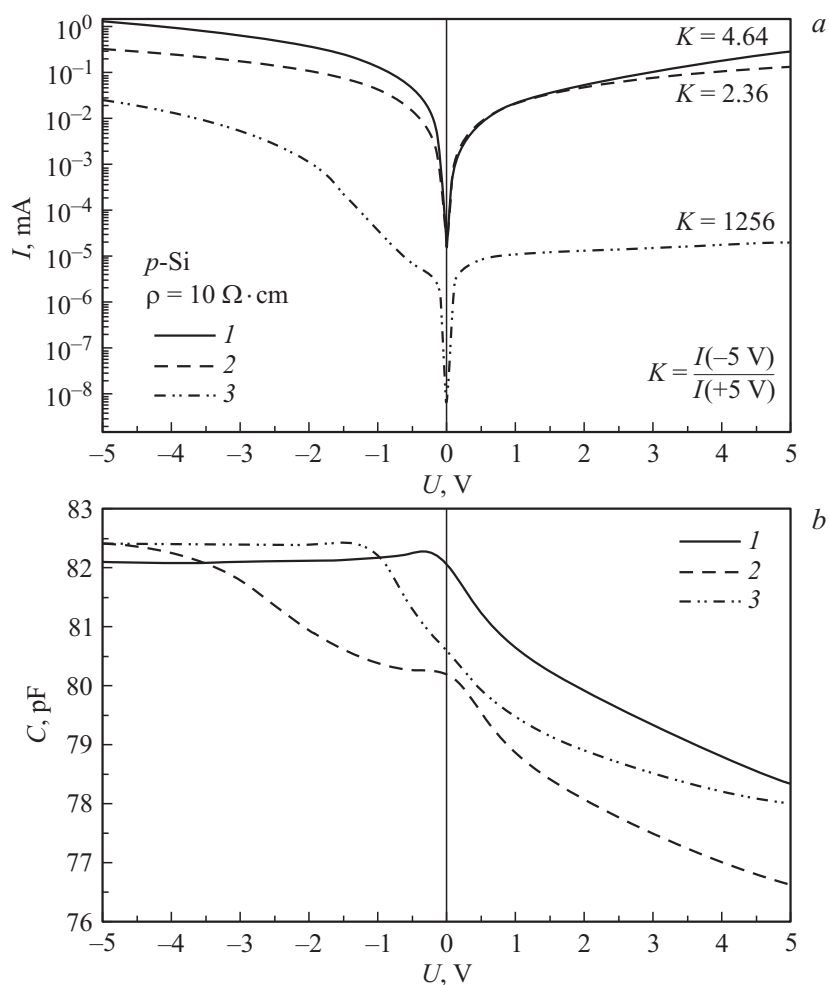


Рис. 1. ВАХ (а), ВФХ (b) и $C-f$ -характеристики (c) структур на основе p -Si: 1 — после перекисно-аммиачной обработки; 2 — после адсорбции ПЭИ в темноте; 3 — после адсорбции ПЭИ при освещении. K — коэффициент выпрямления ВАХ.

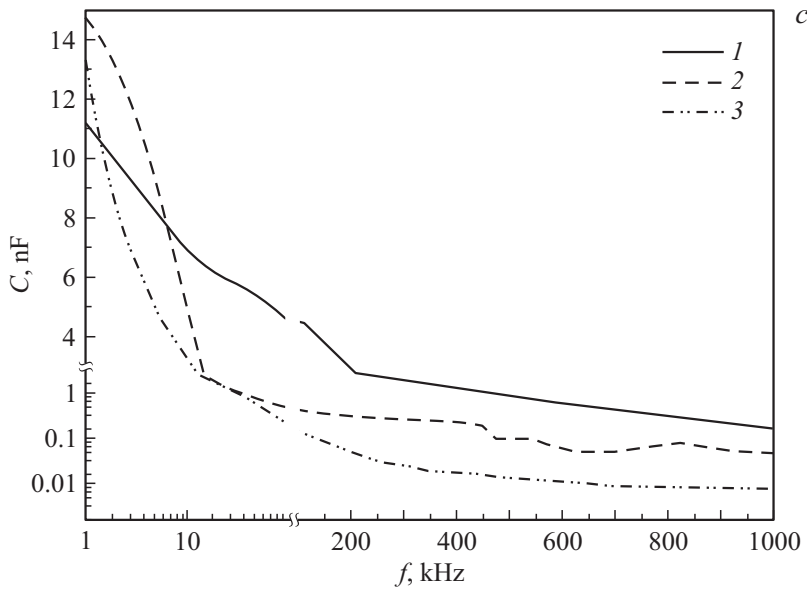


Рис. 1 (продолжение).

ПЭИ ($n = 1.02$), незначительно возрастают только для низкоомного Si, пассивированного при освещении (до значения $n = 1.05$).

Так как вид экспериментальных ВФХ соответствует высокочастотным ВФХ для МДП-структур (рис. 1, *b*), то это позволяет применить известную методику расчета ПЭС N_{ss} из значений емкости и потенциала плоских зон [8,9]. Результаты вычислений представлены в таблице. Нанесение слоя ПЭИ приводит к уменьшению интегральной плотности электрически активных ПЭС N_{ss} , при этом освещение во время пассивации позволяет улучшить конечный результат более чем в 2 раза для высокоомного Si и почти в 30 раз для низкоомного Si.

Из $C-f$ -характеристик (рис. 1, *c*) были рассчитаны времена релаксации τ ПЭС:

$$\tau = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_1^2 - C_2^2}{(C_2 f_2)^2 - (C_1 f_1)^2}}, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 — значения емкости на частотах f_1 и f_2 в Hz соответственно. Значение частоты f_2 выбиралось таким, чтобы величина

Значения эффективного потенциального барьера φ , времен релаксации медленных электронных состояний τ_s и быстрых электронных состояний τ_f и их плотности N_{ss} для p -Si после перекисно-аммиачной обработки, после пассивации Si слоем ПЭИ в темноте и после фотостимулированной пассивации

Расчетные параметры	Si без ПЭИ		Si, пассивированный ПЭИ			
			в темноте		при освещении	
	$\rho = 4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho = 4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho = 4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$
$\varphi, \text{ mV}$	743	681	755	718	766	899
$\tau_f, \mu\text{s}$	0.21	0.25	0.68	0.34	0.76	7.11
$\tau_s, \mu\text{s}$	83	38	90	78	123	280
$N_{ss} \cdot 10^{10},$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{eV}^{-2}$	4.69	53.4	4.05	10.8	1.7	2.9

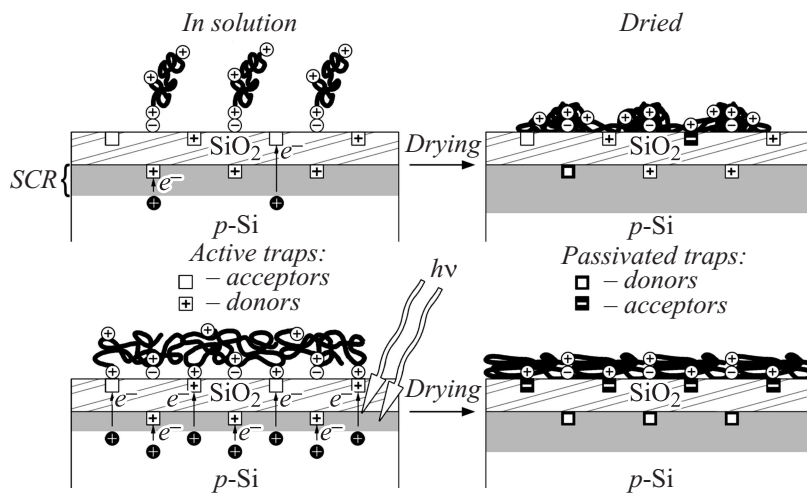


Рис. 2. Схематичные изображения изменения зарядового состояния медленных и быстрых ПЭС структуры $p\text{-Si}/\text{SiO}_2/\text{ПЭИ}$, соответствующих случаю осаждения ПЭИ из раствора в темноте и при освещении кремния. SCR (space charge region) — область пространственного заряда.

емкости на этой частоте была в 0.7 раз меньше, чем при f_1 . Если на исследуемых участках $C-f$ -характеристики сигнал не успевал уменьшиться в 0.7 раз, то использовались верхние и нижние значения емкости на соответствующем участке (рис. 1, с). На полученных $C-f$ -кривых можно выделить участки быстрого и медленного снижения емкости с увеличением частоты напряжения, которым соответствуют медленные и быстрые ПЭС. Результаты расчетов τ , представленные в таблице, наглядно демонстрируют эффективность фотостимулированной адсорбции ПЭИ для стабилизации электрофизических характеристик, уменьшения скорости поверхностной рекомбинации и снижения шумов структуры на основе низкоомного $p\text{-Si}$ за счет роста значений времен релаксации τ_s медленных состояний в 3–3.5 раза и увеличения более чем в 20 раз времен τ_f , характеризующих быстрые ПЭС, по сравнению с проведением пассивации в темноте. Для высокоомного Si изменения менее выражены: на 28 % для τ_s и в 10 раз для τ_f .

Объяснить фотостимулированную пассивацию Si полиэлектролитом можно, используя модель, представленную на рис. 2. Эффективный

заряд поверхности кремниевой пластины, как известно, определяется зарядами ПЭС, ловушек в слое оксида, а также состоянием поверхности. Знак заряда ПЭС обычно соответствует знаку заряда основных носителей, а заряд ловушек в SiO_2 , как правило, является положительным [10,11]. Эффективный заряд поверхности определяется также ее предварительной обработкой: после перекисно-аммиачной обработки он отрицательный (в результате закрепления ОН-групп на поверхности SiO_2), после осаждения ПЭИ — положительный, причем положительный заряд ПЭИ лишь частично компенсируется зарядом ОН-групп. При освещении Si светом с длинами волн из области его собственного поглощения генерируются электронно-дырочные пары, которые разделяются полем вблизи границы Si/SiO₂. Величина и направление электрического поля определяются эффективным зарядом ПЭС, ловушек в оксиде и адсорбированных на SiO₂ молекул, и в нашем случае этот заряд положительный. Таким образом, при освещении во время адсорбции неравновесные электроны будут дрейфовать к границе Si/SiO₂ (рис. 2) и частично захватываться „быстрыми“ ПЭС. Наличие некомпенсированного положительного заряда адсорбированных молекул ПЭИ способствует как удержанию электронов на ПЭС, так и их туннелированию в слой туннельно-прозрачного SiO₂, захвату ловушками внутри слоя и на „медленные“ ПЭС поверхности оксида (рис. 2). В результате происходит стабилизация зарядового состояния этих уровней и электрофизических параметров структуры в целом. Без освещения в процессе осаждения ПЭИ описанные процессы лимитируются количеством электронов у поверхности, являющихся неосновными носителями заряда, и слабым электростатическим взаимодействием заряда молекул ПЭИ и ПЭС кремниевой структуры. При освещении, благодаря наличию неравновесных электронов, достигается максимально возможное электростатическое взаимодействие органического покрытия и ПЭС полупроводника, что обеспечивает его эффективную пассивацию.

Таким образом, адсорбция ПЭИ при освещении является эффективным способом пассивации поверхности Si, что перспективно при создании малощумящих высокочувствительных биосенсоров потенциометрического типа.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 14-02-31089-мол_a).

Список литературы

- [1] *Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Звероловлев В.М. и др. // ФТП. 2014. Т. 48(3). С. 375–383.*
- [2] *Poghossian A., Schning M.J. // Electroanalysis. 2014. V. 26. P. 1–17.*
- [3] *Антонова И.В., Соотс Р.А., Селезнев В.Л., Принц В.Я. // ФТП. 2007. Т. 41(8). С. 1010–1016.*
- [4] *Zavadil K.R., Ashby C.I.H., Howard A.J., Hammons B.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12. P. 1045.*
- [5] *Маляр И.В., Santer S., Стецюра С.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39(14). С. 69–76.*
- [6] *Malyar I.V., Gorin D.A., Santer S., Stetsyura S.V. // Langmuir. 2013. V. 29(52). P. 16 058–16 065.*
- [7] *Malyar I.V., Gorin D.A., Stetsyura S.V., Santer S. // J. Electronic Materials. 2012. V. 41(12). P. 3427–3435.*
- [8] *Пека Г.П. Физические явления на поверхности полупроводников. Киев: Вища школа, 1984. 214 с.*
- [9] *Королевич Л.Н., Борисов А.В., Прокопенко А.С., Миняйло А.Н. // Электроника и связь. 2008. № 42. С. 35–37.*
- [10] *Sze S. Physics of semiconductor devices. N. Y.: Willey-Interscience, 1981. 456 p.*
- [11] *Александров О.В., Дусь А.И. // ФТП. 2011. Т. 45(4). С. 474–480.*