



УДК 538.956

М. П. Севрюгина, Н. С. Пщелко

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Ю. М. Спивак, В. А. Мошников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

А. Р. А. Кастро

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена

Импеданс-спектроскопия слоев пористого кремния (por-Si)

Исследованы особенности поведения импедансных характеристик слоев пористого кремния. В основном частотном диапазоне наблюдается дисперсия компонент импеданса, отвечающая дипольно-релаксационной поляризации с распределением времен релаксации. В области низких частот обнаружено отклонение импедансных спектров от дебаевских, которое хорошо описывается импедансом Варбурга для полубесконечной длины диффузии.

Импеданс, релаксация поляризации, миграционная поляризация, диффузия ионов

Использование пористого кремния (por-Si) в микроэлектронике позволяет решить широкий ряд технологических проблем, связанных с формированием глубоких легированных слоев и толстых диэлектрических пленок, осуществлением геттерирования нежелательных примесей и т. д. Вследствие наличия развитой регулируемой поверхности por-Si имеет большие перспективы для создания датчиков влажности, газовых, химических и биологических сенсоров, топливных элементов, а также для применения в других областях [1]–[5].

При разработке приборов микро- и нанoeлектроники на основе слоев пористого кремния, основной задачей является возможность формирования пористых слоев с заданными структурными и электрофизическими параметрами. В отличие от задачи формирования требуемой морфологии многие вопросы целенаправленного управления электрическими параметрами пористого кремния остаются нерешенными. Дальнейшее улучшение качества работы приборов на основе пористого кремния связано с необходимостью получения информации об электронных процессах, наблюдаемых в области низких частот. Такие сведения могут быть получены, в частности, из данных изучения диэлектрических свойств ис-

следуемого материала, в частности, из данных импедансной спектроскопии.

Работа была посвящена экспериментальному изучению диэлектрических свойств слоев пористого кремния методом импедансной спектроскопии в области сверхнизких частот.

Образцы слоев пористого кремния изготавливали методом электрохимического анодного травления монокристаллического кремния марок КЭФ-5 (111), КЭФ-1 (111) и КДБ-10 (100) в течение 10 мин при плотности тока анодирования 20 mA/cm^2 в гальваностатическом режиме [6]. В качестве электролита был использован водный раствор плавиковой кислоты с добавлением изопропанола.

Измерения частотных зависимостей диэлектрических коэффициентов слоев por-Si были выполнены с применением спектрометра Concept-41 фирмы «Novocontrol Technologies» в частотном интервале $1 < f < 10^6$ Гц при температуре 293 К. Установка состояла из частотного анализатора импеданса, измерительной ячейки, системы автоматического сбора данных с компьютерным интерфейсом.

На рис. 1 приведена частотная зависимость модуля импеданса слоя пористого кремния. В рассматриваемом интервале импеданс моно-

тонно убывает с ростом частоты, что характерно для конденсаторных структур. Такой характер зависимости $|Z|(f)$ определяется тем, что при увеличении частоты в общую проводимость слоя начинает вносить вклад ток смещения, и на высоких частотах импеданс полностью определяется реактивной компонентой проводимости.

Частотные зависимости действительной и мнимой компонент импеданса представлены на рис. 2. Полученные зависимости обнаруживают дисперсию, выраженную в уменьшении значений компонент комплексного импеданса с ростом частоты электрического поля. В области низких частот резкий спад функции $Z''(f)$ наблюдается в интервале 1...15 Гц, а для функции $Z'(f)$ такой спад наблюдается до $6 \cdot 10^2$ Гц. Начиная с значительной частоты $f > 60$ Гц и $f > 1.6 \cdot 10^3$ Гц спектры мнимой и действительной компонент импеданса, соответственно, отвечают постоянному минимальному уровню. Дисперсия импеданса характеризуется временем электрической релаксации, которое определяется графически путем построения зависимости мнимой компоненты импеданса Z'' от действительной Z' .

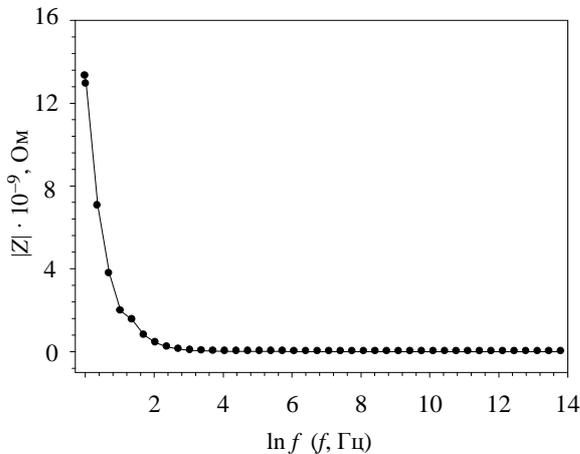


Рис. 1

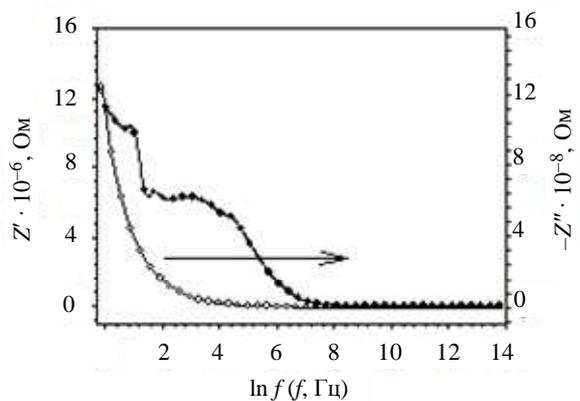


Рис. 2

На диаграмме импеданса для слоя пористого кремния (рис. 3) в координатах $Z''-Z'$ наблюдается дуга окружности с центром на частоте $f_0 \sim 7 \cdot 10^2$ Гц, которая переходит в прямолинейный участок. Такой характер зависимости $Z''(Z')$ позволяет говорить о существовании низкочастотных релаксационных процессов, связанных с диффузией ионов, в исследуемом материале, а именно миграционной поляризации, характерной для неоднородных полупроводниковых структур. Миграционная поляризация характеризуется перемещением (миграцией) зарядов во включениях до их границ и накоплением зарядов на границах раздела.

Для описания линейных диффузионных процессов принято использовать импеданс Варбурга для полубесконечной длины диффузии W_s [7]:

$$Z_W = \frac{(1-j)W}{\omega^{0.5}},$$

где W – постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии.

В данном случае линейный участок диаграммы импеданса может быть удовлетворительно описан с использованием классического импеданса Варбурга полубесконечной длины диффузии. В работах, анализировавших перенос зарядов с учетом диффузии в пористой системе, было отмечено отклонение угла наклона прямой от 45° [8].

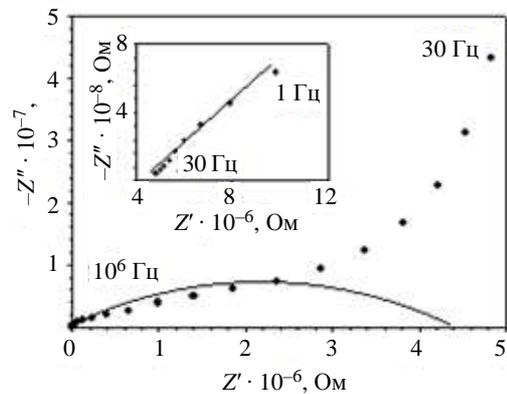


Рис. 3

Участок диаграммы, соответствующий дуге окружности, характеризуется дебаевским типом релаксации с одним временем релаксации τ . Центр полуокружности смещен ниже оси Z' , что свидетельствует об отклонении от идеального дебаевского поведения в области релаксационных потерь и также является характерным для сложных структур. Величину τ можно оценить по частоте f_0 , соответствующей максимуму Z'' :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_0}$$

Для $f_0 = 10^2$ Гц находим $\tau = 1.5 \cdot 10^{-3}$ с.

На рис. 4 представлены частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ образца слоя пористого кремния. В области низких частот $1 < f < 10$ Гц наблюдается слабая дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ' , связанная с образованием пространственного заряда подвижными ионами и, как следствие, с появлением тока сквозной проводимости. В интервале частот $10 < f < 9 \cdot 10^2$ Гц происходит резкое уменьшение значений диэлектрической проницаемости, а, начиная со значения $f = 9 \cdot 10^2$ Гц и выше, ϵ' становится практически не зависящей от частоты переменного поля, что связано с упорядочением дипольных молекул в направлении электрического поля.

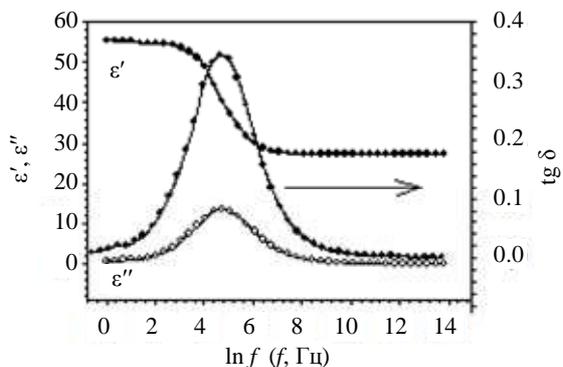


Рис. 4

Как видно из рис. 4, частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ имеет выраженный максимум. Такой характер зависимости указывает на дипольный механизм поляризации, когда увеличение значений $\text{tg } \delta$ происходит до тех пор, пока время релаксации дипольных молекул не достигнет значения ($\tau = 1/(2\pi f)$), а затем наблюдается спад $\text{tg } \delta(f)$ [8].

На частотной зависимости $\text{tg } \delta$ (рис. 4) должен наблюдаться максимум на частоте

$$f = f_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}},$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ – диэлектрические проницаемости на низких и высоких частотах соответственно. Для por-Si $\epsilon_0 = 55.4$ и $\epsilon_\infty = 27$ (рис. 4), отсюда максимум $\text{tg } \delta$ должен появиться на частоте 143 Гц, что соответствует величине $f_m = 159$, определенной экспериментально.

Исследование импедансных характеристик пористого кремния позволяет сделать вывод о влиянии различного рода включений на механизмы протекающих в нем электронных процессов. В слабых полях существенное влияние оказывает наличие объемных неоднородностей исследуемого образца, что определяет недебаевский тип релаксации составляющих импеданса. Наблюдаемые процессы отвечают двум типам поляризации: дипольно-релаксационной и миграционной в области низких частот. Вклад миграционной составляющей поляризации обуславливается существованием в порах пористого кремния абсорбированных ионов в электрически активном состоянии, которые перемещаются к границе раздела «пористый кремний–монокристаллический кремний» и образуют пространственный заряд. Таким образом, результаты полученных исследований позволяют говорить о пористом кремнии, как о сложном композитном материале, электронные свойства которого существенно меняются в зависимости от частоты приложенного электрического поля.

Работа выполнялась в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 16.2112.2014/К по теме «Получение и исследование пористых систем, функционализированных наноматериалами, для применения в фотонике, сенсорике и медицине».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / под общ. ред. акад. РАН В. Я. Шевченко, акад. РАН О. И. Киселева, проф. В. Н. Соколова. СПб.: Химиздат, 2015. 367 с.
2. Химические методы получения керамических и полимерных наноматериалов из жидкой фазы: учеб. пособие / под общ. ред. В. В. Лучинина и О. А. Шиловой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013. 218 с.
3. Мошников В. А., Спивак Ю. М. Электрохимические методы получения пористых материалов для топливных элементов / под ред. В. А. Мошникова и Е. И. Терукова. 2-е изд. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 288 с.

4. Анизотропные фотонные кристаллы и микро-резонаторы на основе мезопористого кремния / О. А. Акципетров, Т. В. Долгова, И. В. Соболева, А. А. Федянин // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 1. С. 150–152.
5. Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions / Yu. M. Spivak, S. V. Mjakin, V. A. Moshnikov, M. F. Panov, A. O. Belorus, A. A. Bobkov // J. of Nanomaterials. 2016. Vol. 2016, Spec. iss. Advances in Nanoporous Materials. Article ID 2629582. 8 p. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2629582>.

6. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov, I. E. Gracheva, A. S. Lenshin, Yu. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik // J. of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358, № 3. P. 590–595.

7. Warburg E. Uber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Electroden gegen Wechselstrom // Ann. Phys. Chem. 1899. Vol. 67, № 3. P. 493–499.

8. Компан М. Е., Кузнецов В. П., Малышкин В. Г. Нелинейный импеданс твердотельных энергонако-

пительных конденсаторов-ионисторов // Журн. техн. физики. 2010. Т. 80, № 5. С. 100–106.

9. Севрюгина М. П., Спивак Ю. М., Пщелко Н. С. Низкочастотная диэлектрическая спектроскопия слоев por-Si // Intermatic-2014: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения». М.: Энергоатомиздат, 2014. Ч. 3. С. 59–61.

M. P. Sevryugina, N. S. Pshchelko
National Mineral Resources University «Gorniy»

Yu. M. Spivak, V. A. Moshnikov
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

A. R. A. Castro
Russian Herzen State Pedagogical University

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF LAYERS OF POROUS SILICON (POR-SI)

The peculiarities of behavior of the impedance characteristics of porous layers of silicon. Basically the frequency range observed variance component of the impedance, corresponding to the dipole-polarization relaxation with a distribution of relaxation times. In the low frequency region the deviation of the pulse-dannyh spectra from Babaevsij, which is well described by Warburg impedance for semi-infinite length diffusion.

Impedance, relaxation of polarization, the polarization of the migration, diffusion of ions