

金属/多孔硅/单晶硅(M/PS/Si) 微结构的电学特性*

孙鹏[†] 胡明 刘博 孙凤云 许路加

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2010年7月22日收到; 2010年8月29日收到修改稿)

采用双槽电化学腐蚀法制备多孔硅层, 然后在多孔硅表面沉积形成金属电极, 制备出 M/PS/Si 微结构. 利用 SEM 分析多孔硅的表面形貌, 通过测试其 I - V 特性分析 M/PS/Si 微结构的电学特性. 结果表明: 由 Pt 做电极形成的 M/PS/Si 结构, 表现出非整流特性. M/PS/Si 结构的 I - V 曲线由线性区和非线性区组成, 多孔硅孔隙率越高的 M/PS/Si 结构的 I - V 特性曲线线性区越宽. 由 Cu 做电极形成的 M/PS/Si 结构, 表现出整流特性. 其整流比随多孔硅孔隙率增加而减小.

关键词: M/PS/Si 微结构, 孔隙率, I - V 特性, 欧姆接触

PACS: 73.40. Ns, 73.40. Cg, 73.40. Ei

1. 引言

多孔硅是由单晶硅基底通过腐蚀方法制备出的具有疏松结构的一种半导体材料. 虽然它依然是由硅元素组成, 但由于其独特的结构, 多孔硅表现出许多单晶硅所不具有的特殊性能, 其特殊的结构、电学和光学特性使得其在 SOI^[1], 微传感器^[2-6] 和 MEMS^[5-10] 中得到了广泛的应用.

金属/多孔硅/单晶硅(M/PS/Si)微结构是很多多孔硅材料微器件的基本结构形式, 金属和多孔硅之间的接触会在很大程度上影响这些微器件的电学特性. 当金属和半导体接触时, 一般要求金属与半导体之间形成良好的欧姆接触^[11,12]. 对于金属与多孔硅的接触来说, 当多孔硅和金属之间的接触电阻比多孔硅的电阻小得多时, 接触不影响器件的电流-电压特性, 即电流-电压特性是由器件的特性决定的. 不同的金属与多孔硅会形成不同的接触, 测试时需要选择合适的金属与多孔硅形成欧姆接触. 此外, 由于多孔硅是一种特殊的半导体, 满足欧姆接触的线性区间一般会有一定范围, 区分 M/PS/Si 微结构 I - V 特性曲线中满足欧姆特性的线性区与不

满足欧姆特性非线性区, 选择合适的测试电压, 对于器件的电学特性测试来说有重要的意义. 而且不同孔隙率的多孔硅形成的 M/PS/Si 微结构也具有不同的电学特性. 因此, M/PS/Si 微结构电学特性的研究和表征变得十分重要^[13-15].

本工作采用双槽电化学腐蚀法制备多孔硅, 随后在多孔硅表面溅射金属电极形成 M/PS/Si 结构, 分析多孔硅与不同金属电极形成的 M/PS/Si 结构的 I - V 特性, 寻找 M/PS/Si 结构 I - V 特性曲线中满足欧姆接触的线性区, 研究多孔硅的孔隙率对 M/PS/Si 结构电学特性的影响.

2. 实验

将单面抛光的 P⁺ <100>, 厚度为 $380 \pm 10 \mu\text{m}$, 电阻率为 $(1-2) \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅片切成尺寸为 $0.9 \text{ cm} \times 2.4 \text{ cm}$ 的样片, 采用双槽电化学腐蚀法在硅样片表面制备形成多孔硅层^[16]. 其中所形成的多孔硅层区域尺寸为 $0.4 \text{ cm} \times 1.6 \text{ cm}$, 腐蚀液为体积比 1:1 的的氢氟酸(40%)与无水乙醇的混合液, 所施加的腐蚀电流密度分别为 40, 60 和 80 mA/cm², 腐蚀时间均为 30min. 然后利用 DPS-III 型超高

* 国家自然科学基金(批准号:60771019)资助的课题.

[†] E-mail: sunpengtju@163.com

真空对靶磁控溅射镀膜机,采用直流磁控溅射法在所制备多孔硅表面沉积形成 Pt 和 Cu 的薄膜电极,

电极尺寸为 0.3 cm × 0.3 cm. 两种不同金属电极的制备条件如表 1 所示.

表 1 两种不同金属电极的制备条件

| 电极 | 靶材 | 本体真空/Pa | 溅射压强/Pa | 溅射功率/W | 溅射时间/min | 工作气体 | 溅射温度/K |
|----|------------|--------------------|---------|--------|----------|------|--------|
| Pt | Pt(99.99%) | 1×10^{-4} | 2 | 80 | 10 | Ar | 300 |
| Cu | Cu(99.99%) | 1×10^{-4} | 2 | 80 | 10 | Ar | 300 |

根据不同的多孔硅工艺条件分别制成了 6 种样品,具体制备参数如表 2 所示,制成的 M/PS/Si 样

品的简单结构示意图如图 1 所示.

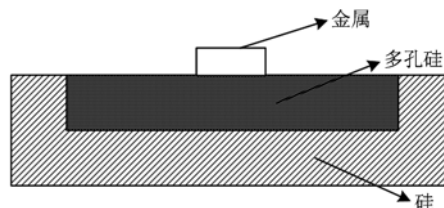
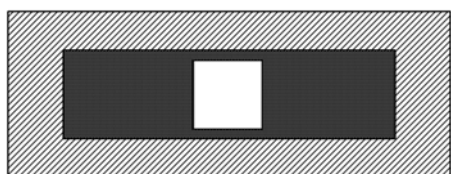


图 1 M/PS/Si 结构示意图

表 2 M/PS/Si 样品的具体制备条件

| 样品 | 电极 | 电流密度/(mA/cm ²) | 腐蚀时间/min |
|----|----|----------------------------|----------|
| S1 | | 40 | 30 |
| S2 | Pt | 60 | |
| S3 | | 80 | |
| P1 | | 40 | 30 |
| P2 | Cu | 60 | |
| P3 | | 80 | |

用 JEOL JSM-700F 型场致发射扫描电子显微镜 (SEM) 观测多孔硅的表面形貌. 多孔硅的孔隙率 ε 利用称重法根据以下公式计算得出:

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)}, \quad (1)$$

其中, m_1 为腐蚀前硅片的质量, m_2 为腐蚀后硅片的质量, m_3 为用 1% 浓度的 KOH 溶液去除多孔硅层后硅片的质量, 所用天平为 Adventure OHAUS 公司生产的 AR1400 型电子天平, 精确度为 0.0001 g.

采用 ZF-9 恒电位-恒电流仪对样品进行伏安特

性测试. 图 2 为样品测试的示意图.

3. 结果与讨论

3.1. 多孔硅的微观形貌及孔隙率分析

多孔硅的 SEM 表面形貌如图 3 所示. 从图 3 (a)—(c) 可以看出, 多孔硅表面呈均匀的孔隙结构, 其平均孔径尺寸约为 10—20 nm, 孔壁较薄呈网状. 随着腐蚀电流密度的增大, 多孔硅表面孔洞密度增加, 孔洞分布更加均匀.

当腐蚀电流密度分别为 40, 60 和 80 mA/cm² 时, 利用称重法计算得 3 个样片的孔隙率依次为 65.3%, 71.1% 和 76.8%, 多孔硅的孔隙率随电流密度的增大而增大.

3.2. 不同孔隙率的多孔硅与 Pt 电极形成的 M/PS/Si 结构的 I-V 特性

Remaki 等人^[17]对 P⁺-Si/PS/P⁺-Si 结构进行了深入研究, 发现 P⁺-Si 和 PS 之间为欧姆接触. 因此, 金属与多孔硅所形成的异质结会对 M/PS/Si 结构的电学特性起决定作用.

根据 Beale 耗尽模型^[18], P⁺ 硅微晶粒中的空穴并没有完全耗尽, 因此多孔硅是一种 p 型的半导体. 对空穴注入的 p 型半导体, 选择具有高功函数的金属, 使 $W_m > W_s$, 其热平衡后能带图如图 4 所示. 接

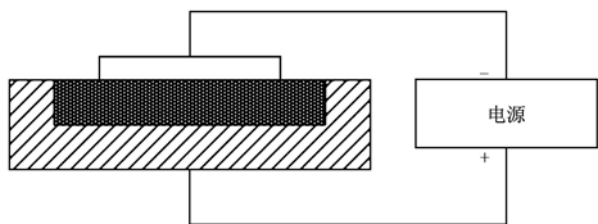


图 2 样品 I-V 特性测试示意图

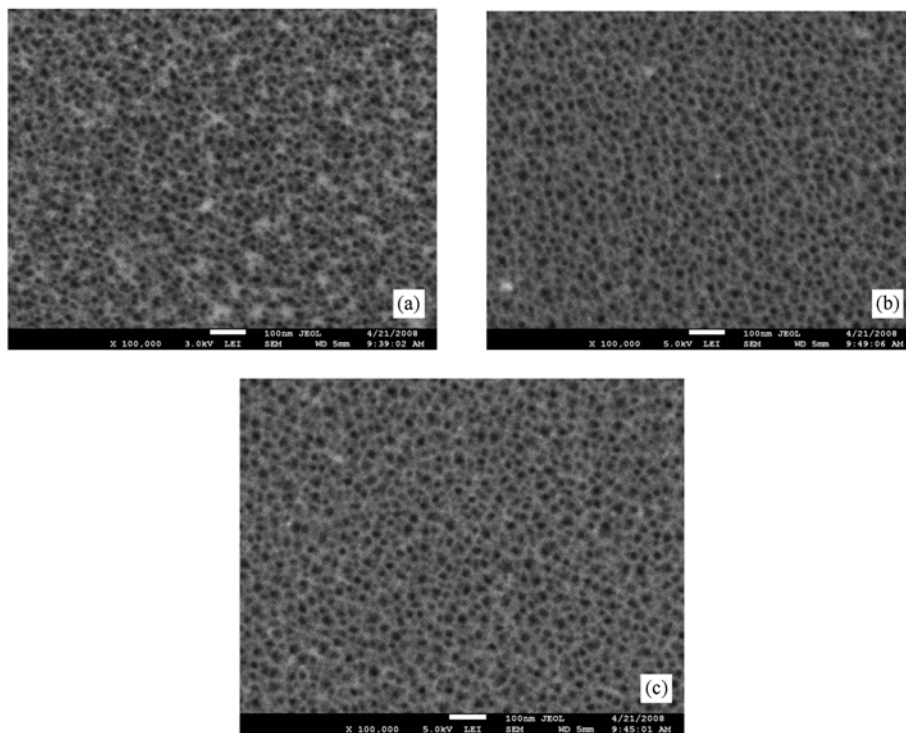


图3 不同腐蚀电流密度下所得多孔硅层的SEM图像 (a)S1;(b)S2;(c)S3

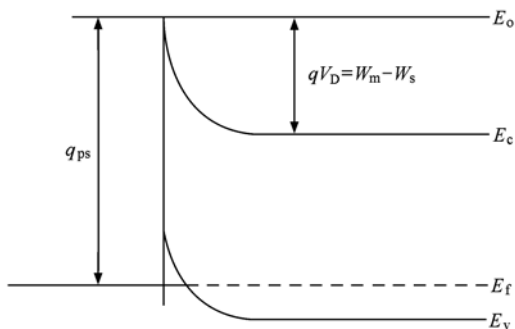


图4 p型半导体与金属欧姆接触

触形成后,表面附近的能级向上弯曲,在半导体内留下更多的空穴,使接触处的空穴浓度高于半导体体内的值.表面过量的空穴堆积使得半导体p型程度加深,如果在半导体表面加正电压,空穴很容易从半导体进金属中.类似的如果在金属表面加正电压,金属中的空穴也很容易流入半导体中.这样,就在接触处形成高电导率的空间电荷区,形成欧姆接触.

图5为样品S1,S2和S3的*I-V*特性曲线.从图5(a)–(c)可以看出,在-8V—8V的测试范围内,3条曲线正反向基本对称,M/PS/Si结构表现出非整流特性.而且在低电压下,3条曲线都近似为直

线,Pt与多孔硅之形成了欧姆接触.这主要是因为:3个样品的金属电极材料均为Pt.Pt的功函数大于硅的功函数,在这种情况下多孔硅表面会形成反阻挡层.反阻挡层是很薄的高电导层,这时,可以认为Pt与多孔硅形成了欧姆接触.

另外,从图5(d)可以看出,在较低电压下,曲线(a)–(c)的斜率依次减小.这说明多孔硅初始电阻值随制备时的腐蚀电流密度的增加而增加.主要是由下面两方面原因造成的^[19]:一方面,较大腐蚀电流密度形成的多孔硅表面孔洞较多,空穴在表面运动时受到的散射较多,空穴运动时需要越过更高的势垒,进而导致电阻值随制备时腐蚀电流密度增加而增大;另一方面,腐蚀电流密度越大的多孔硅其表面积越大,空穴作为载流子导电时需要运动更长的距离.

从图5(a)–(c)还可以看出,3条曲线在外加电压较高时出现了不同程度的上跳.Molnar等^[20]在对金属/多孔硅/硅二极管的特性研究基础上提出通过M/PS/Si结构的总电流 I_M 由PS的欧姆电流 I_P 和PS的隧道效应所产生的隧道电流 I_{FN} 两部分组成,因此所测的总电流是电流 I_P 与隧道电流 I_{FN} 的总和.欧姆电流 I_P 是线性的,而隧道电流 I_{FN} 是非线性的.在低电场下,隧道电流 I_{FN} 很小时,所测试的

M/PS/Si 微结构的 I - V 特性曲线表现为线性的欧姆特性;而在高电场下,隧道效应所引发的隧道电流逐渐增强,导致通过 M/PS/Si 微结构的电流出现额外增加的部分,所以 I - V 曲线变得非线性. 另外,我们可以看出 S1, S2 和 S3 样品的 I - V 特性曲线的线

性区的电压范围分别为 $-4\text{ V}—+4\text{ V}$, $-5\text{ V}—+5\text{ V}$, $-6.5\text{ V}—+6.5\text{ V}$, 线性区电压范围随着所制备多孔硅样品孔隙率的增加而增大. 这主要是由于:对于孔隙率越高的样品,其初始电阻越大,激发隧道电流所需的电压越高,其线性区也就

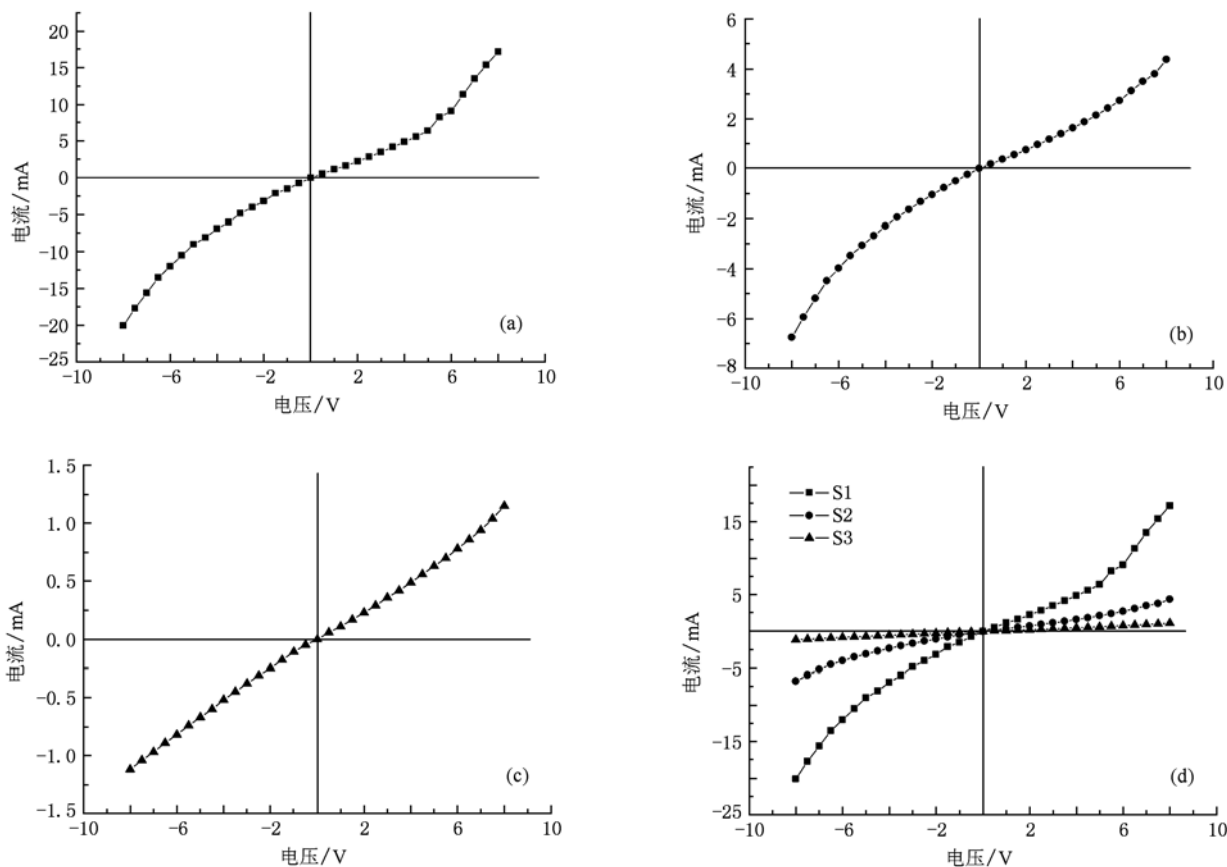


图5 样品 S1, S2, S3 的 I - V 特性曲线 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S1—S3

越宽.

3.3. 金属 Cu 电极与多孔硅接触所形成的 M/PS/Si 结构的 I - V 特性

样品 P1, P2, P3 的 I - V 特性曲线如图 6 所示. 从图中可以看出, 三种样品的 I - V 特性曲线都表现出类似肖特基二极管的整流特性, 原因是 Cu 的功函数小于硅的功函数, 多孔硅表面会形成肖特基势垒, 当硅接负极, 金属接正极时, 载流子不能越过肖特基势垒, 测得的电流很小; 当金属接负极, 硅接正极时, 空间电荷区附近的能带发生弯曲, 降低了肖特基势垒, 可以测得较大的电流^[21]. 因此, 此时的金

属与半导体形成的肖特基结拥有整流特性. 理想金属半导体接触肖特基势垒二极管的电流电压关系式为

$$J = J_{\text{sat}} [e^{qV/nkT} - 1], \quad (2)$$

其中 J_{sat} 是饱和电流密度, V 表示外加电压, k 为玻尔兹曼常数, q 为电荷电量, T 为绝对温度, n 为理想因子. 通过(2)式可以计算出 P1, P2 和 P3 的理想因子近似分别为 49.3, 49.7 和 135.0. 较大的 n 值是由于多孔硅表面较高的表面态浓度和多孔硅结构的特异性引起的^[22].

在 $U = 8\text{ V}$ 时, 三种样品的整流特性如表 3 所示.

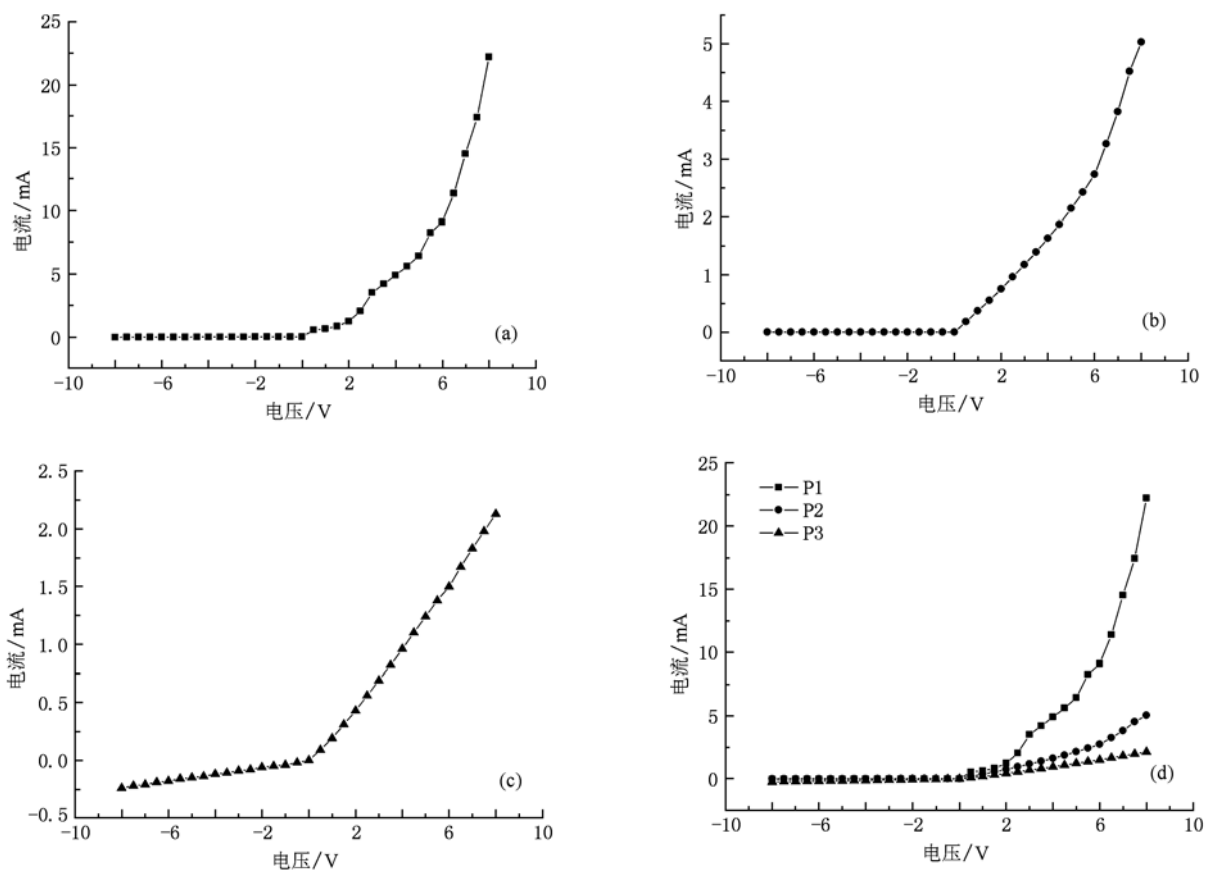


图6 样品 P1, P2, P3 的 I - V 特性曲线 (a) P1; (b) P2; (c) P3; (d) P1—P3

表3 P1, P2, P3 的电流数值和整流比

| 样品 | 孔隙率/% | I_f /mA | I_r /mA | I_f/I_r |
|----|-------|-----------|-----------|-----------|
| P1 | 65.3 | 22.2 | 0.042 | 528.6 |
| P2 | 71.1 | 5.03 | 0.001 | 503.0 |
| P3 | 76.8 | 2.13 | 0.240 | 8.875 |

表中 I_f 为最大正向电流; I_r 为最大反向电流. 从表3可以看出, 3种样品的整流比随孔隙率增加而减小. 这主要是由于: 当多孔硅的孔隙率增大时, 其电阻增大, 整个 M/PS/Si 结构的电阻增加, 当施加同样的正偏压后, 通过 M/PS/Si 结构的正向最大电流减小, 其整流比随之减小. 通常有3种模型用来

解释 M/PS/Si 结构 I - V 特性曲线, 分别是: 1) 简单二极管模型; 2) 单一二极管和电阻串联模型; 3) 对接的两个二极管和电阻串联模型^[23]. 图6中的实验结果近似符合模型2), 因此 Cu/PS/Si 结构可用等效电路图7表示: 多孔硅电阻与 Cu/PS 接触二极管相串联, 共同影响着结构的 I - V 特性. 多孔硅的孔隙率越大, 其串联电阻也就越大. 在一定的偏置电压下, 多孔硅电阻的增大会降低串联系统整体的电流值, 削弱二极管的整流特性的整体表现. 所以3种样品的整流特性逐渐减弱.

4. 结 论

1. 多孔硅表面呈均匀的孔隙结构, 孔径尺寸约为 10—20 nm; 其孔径和孔隙率随形成时腐蚀电流密度增大而增大.

2. 由 Pt 做电极形成的 M/PS/Si 结构, 表现出非整流特性. 其初始电阻随多孔硅孔隙率增加而增加. M/PS/Si 结构的 I - V 曲线由线性区和非线性区

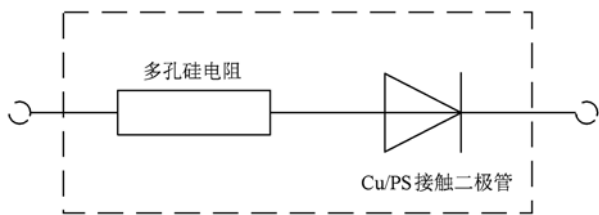


图7 Cu/PS/Si 结构的等效电路图

组成,多孔硅孔隙率越高的M/PS/Si结构的 I - V 特性曲线线性区越宽.

3. 由 Cu 做电极形成的 M/PS/Si 结构,表现出整流特性. 其整流比随多孔硅孔隙率增加而减小.

- [1] Chang C C, Chen L C 1997 *Materials Letters* **32** 287
- [2] Kim H J, Kim Y Y, Lee K W 2010 *Current Applied Physics* **10** 181
- [3] Massera E, Nasti I, Quercia L, Rea I, Francia G Di 2004 *Sensors and Actuators B: Chemical* **102** 195
- [4] Irajzad A, Rahimi F, Chavoshi M, Ahadian M M 2004 *Sensors and Actuators B: Chemical* **100** 341
- [5] Dücső C S, Vázsonyi É, Ádám M, Szabó I, Bársony I, Gardeniers J G E, Berg A Van Den 1997 *Sensors and Actuators A: Physical* **60** 235
- [6] Kronast W, Müller B, Siedel W, Stoffel A 2001 *Sensors and Actuators A: Physical* **87** 188
- [7] Tsamis C, Nassiopoulou A G, Tserepi A 2003 *Sensors and Actuators B: Chemical* **95** 78
- [8] Papadimitriou D, Tsamis C, Nassiopoulou A G 2004 *Sensors and Actuators B: Chemical* **103** 356
- [9] Fang Z Q, Hu M, Zhang W, Zhang X R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 103 (in Chinese) [房振乾、胡明、张伟、张绪瑞 2008 物理学报 **57** 103]
- [10] Xu L J, Hu M, Yang H B, Yang M L, Zhang J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8794 (in Chinese) [许路加、胡明、杨海波、杨孟琳、张洁 2010 物理学报 **59** 8794]
- [11] Ding Z B, Wang K, Chen T X, Chen D, Yao S D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2445 (in Chinese) [丁志博、王坤、陈田祥、陈迪、姚淑德 2008 物理学报 **57** 2445]
- [12] Huang W, Chen Z Z, Chen Y, Shi E W, Zhang J Y, Liu Q F, Liu Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3466 (in Chinese) [黄维、陈之战、陈义、施尔畏、张静玉、刘庆峰、刘茜 2010 物理学报 **59** 3466]
- [13] Ansari Z A, Hong Kwangpyo, Lee Chongmu 2002 *Materials Science and Engineering B* **90** 103
- [14] Arenas M Concepción, Hu Hailin, Río J Antonio del, Sánchez Aarón, Nicho M E 2006 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** 2413
- [15] Jemai R, Alaya A, Meskini O, Nouiri M, Mghaieth R, Khirouni K, Alaya S 2007 *Materials Science and Engineering B* **137** 263
- [16] Yang H B, Hu M, Zhang W, Zhang X R, Li D J, Wang M X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4032 (in Chinese) [杨海波、胡明、张伟、张绪瑞、李德军、王明霞 2007 物理学报 **56** 4032]
- [17] Remaki B, Populaire C, Lysenko V, Barbier D 2003 *Materials Science and Engineering B* **101** 313
- [18] Beale MIJ 1985 *Journal of Crystal Growth* **73** 622
- [19] Bazrafkan I, Dariani RS 2009 *Physica B: Condensed Matter* **404** 1638
- [20] Molnár K, Mohácsy T, Abdullhadi A H, Volk J, Bársony I 2003 *Physica Status Solidi A* **197** 446
- [21] Korcala Andrzej, Bała Wacław, Bratkowski Artur, Borowski Piotr, Łukasiak Zbigniew 2006 *Optical Materials* **28** 143
- [22] Mkhitarian Z H, Shatveryan A A, Adamyan A Z, Aroutiounian V M 2005 *Optical Materials* **27** 962
- [23] Vinod P N 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **470** 393

Electrical properties of the metal/porous silicon/Si (M/PS/Si) microstructure*

Sun Peng[†] Hu Ming Liu Bo Sun Feng-Yun Xu Lu-Jia

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 22 July 2010; revised manuscript received 29 August 2010)

Abstract

In this paper, porous silicon (PS) was prepared in a double-tank cell using the electrochemical corrosion method. Subsequently, different metal films for electrical contacts were deposited on the PS samples by magnetron sputtering to form the M/PS/Si microstructure. The PS surface morphology was characterized by SEM. The electrical properties of the M/PS/Si microstructure were studied through the I - V characteristic tests. It was shown that Pt can form ohmic contact with PS. The I - V characteristic curves were formed from two parts; linear part and nonlinear part. However, Cu formed Schottky contact with PS and its I - V curves showed rectification characteristics. The rectification ratio decreased when the porosity of the PS increased.

Keywords: M/PS/Si microstructure, porosity, I - V characteristic, ohmic contact

PACS: 73.40.Ns, 73.40.Cg, 73.40.Ei

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771019).

[†] E-mail: sunpengtju@163.com