

07.1

Особенности вольт-амперной характеристики перехода Ti—Si@O@Al

© А.С. Рудый, А.Б. Чурилов, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, С.В. Курбатов, Е.А. Козлов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 8 июня 2022 г.

В окончательной редакции 8 июня 2022 г.

Принято к публикации 13 июля 2022 г.

Приведены результаты измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) перехода металл–полупроводник тестовой структуры Ti (200 nm)|Si@O@Al (180 nm)|Ti (203 nm). Основу нанокompозита Si@O@Al составляет твердый раствор Al в аморфном кремнии *a*-Si(Al). ВАХ тестовой структуры имеет вид, характерный для обратносмещенного омического контакта металла и полупроводника *p*-типа. Отсюда следует, что *a*-Si(Al) — твердый раствор замещения. Показано, что ВАХ хорошо описывается в рамках модели перехода металл–полупроводник и варисторного эффекта нанокompозита. Определены удельное сопротивление и коэффициент нелинейности нанокompозита Si@O@Al.

Ключевые слова: нанокompозит, аморфный кремний, твердый раствор, барьер Шоттки, нелинейный проводник, оборванные связи.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53279.19276

Традиционными областями применения кремния до сих пор считались микроэлектроника и солнечная энергетика. В наши дни благодаря способности кремния обратимо внедрять большое количество лития он находит все более широкое применение в разрабатываемых литий-ионных аккумуляторах. Теоретически кремний может присоединять до 4,4 атомов лития на один атом (Li₂₂Si₅), что соответствует емкости 4200 mA · h/g. На практике такая емкость недостижима из-за внутренних напряжений, которые буквально расплющивают кристаллический кремний. Поэтому для твердотельных литий-ионных аккумуляторов был разработан нанокompозитный материал Si@O@Al следующего состава: Si ~ 70%, O — 15–20%, Al — 10–15% [1,2]. Нанокompозит Si@O@Al обладает несколько меньшей емкостью, но при этом он более стабилен, имеет высокую дырочную и ионную проводимость и хорошую адгезию к металлам и твердому электролиту LiPON.

Как нанокompозит Si@O@Al обладает рядом новых свойств, которые проявляются при его работе в составе тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов. Так, в [3] описан эффект появления хайка (горки) на зарядной кривой, который объясняется сменой типа проводимости *a*-Si(Al), составляющего проводящую основу нанокompозита Si@O@Al. В [3] высказано предположение, что в нелитированном состоянии *a*-Si(Al), где Al — растворенный компонент твердого раствора внедрения, является полупроводником *p*-типа. В процессе литирования *a*-Si(Al) переходит в *a*-Si(Li) и происходит компенсация полупроводника, а затем и смена типа проводимости. В результате прямосмещенный омический контакт Ti|*a*-Si(Al) становится обратносмещенным выпрямляющим контактом Ti|*a*-Si(Li). По этой причине ток через переход Ti|*a*-Si(Li) создается неосновными носителями заряда — дырками, а также

электронами, которые вынуждены преодолевать барьер Шоттки со стороны металла. Для поддержания гальваностатического режима гальваностат повышает потенциал, что и приводит к появлению хайка на зарядной кривой.

Для проверки предположения о дырочной проводимости твердого раствора *a*-Si(Al) были изготовлены тестовые структуры Ti|Si@O@Al|Ti с латеральными размерами 1 × 1 см. Скол тестовой структуры представлен на рис. 1, там же указана толщина слоев. В этих структурах нанокompозит Si@O@Al не содержит Li, поэтому, согласно предложенной в [3] модели, он является полупроводником *p*-типа. В таком полупроводнике уровень Ферми располагается вблизи щели подвижности дырок (рис. 2), а в области перехода формируется обогащенный слой дырок. Тогда при прямом смещении (минус на Ti) основным механизмом проводимости является рекомбинация дырок на границе, а вольт-амперная характеристика (ВАХ) имеет линейный характер. При этом сопротивление перехода мало, а все напряжение падает в объеме Si@O@Al. При смене полярности основные носители

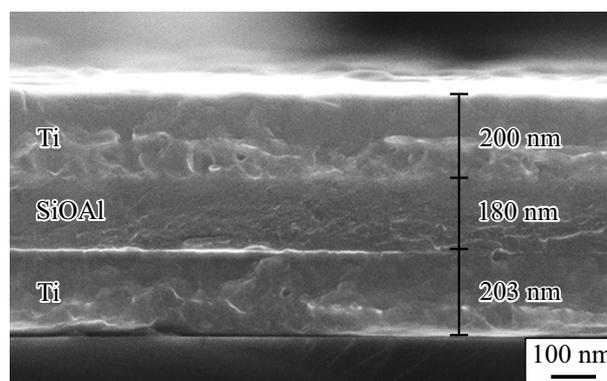


Рис. 1. Скол тестовой структуры Ti|Si@O@Al|Ti.

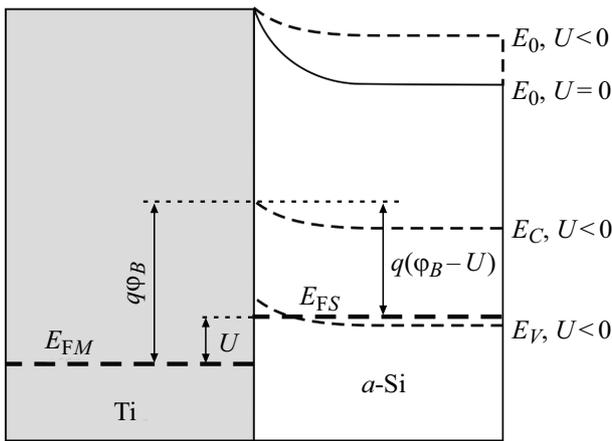


Рис. 2. Зонная диаграмма контакта Ti–a-Si(Al) при обратном смещении контакта (плюс на Ti). E_{FM} — уровень Ферми титана, E_{FS} — уровень Ферми аморфного кремния. E_C , E_V — энергии порогов подвижности (относительно вакуума).

заряда отходят от границы, а неосновные (электроны) переходят в металл, преодолевая потенциальный барьер $q\phi_B = A_M - \chi$, где A_M — работа выхода металла, χ — электронное сродство полупроводника (рис. 2). В тестовой структуре Ti|Si@O@Al|Ti величина полного тока всегда будет ограничена обратносмещенным переходом (плюс на Ti), соответственно ВАХ Ti|Si@O@Al|Ti всегда будет иметь вид ВАХ обратносмещенного перехода.

На рис. 3,а приведена ВАХ тестовой структуры Ti|Si@O@Al|Ti (сплошная линия), полученная методом циклической вольтамперометрии при скорости сканирования 5 мВ/с. Покажем, что экспериментальная кривая хорошо описывается формулой Ричардсона [4] для обратносмещенного перехода металл–полупроводник

$$I = I_s \left(e^{\frac{q(U-U_V)}{k_B T}} - 1 \right), \quad (1)$$

где $I_s = AT^2 e^{-\frac{q\phi_B}{k_B T}}$ — плотность тока насыщения, A — термоэлектрическая постоянная (постоянная Ричардсона), $q\phi_B$ — высота барьера Шоттки, U — напряжение смещения, U_V — падение напряжения на слое Si@O@Al.

Как видно из рис. 3,а, сопротивление объема наноконструкта имеет нелинейный характер и может быть описано выражением

$$U_V = R^* I^\alpha + R_0 I, \quad (2)$$

где R^* — коэффициент размерности $\Omega \cdot A^{1-\alpha}$ [5], R_0 — остаточное сопротивление, α — величина, обратная коэффициенту нелинейности ВАХ $\beta = (U/I)(dI/dU)$. Если пренебречь слагаемым $R_0 I$ ввиду его малости, то выражение (1) примет вид

$$I = I_s \left(e^{\frac{q(U-R^* I^\alpha)}{k_B T}} - 1 \right). \quad (3)$$

Чтобы построить вольт-амперную характеристику перехода в традиционном виде $I(U)$, воспользуемся обратной

зависимостью, которая имеет вид

$$U = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{I}{I_s} \right) + R^* I^\alpha. \quad (4)$$

Обращенная зависимость (4) приведена на рис. 3,а (светлые кружки). Согласно представленным кривым, зависимость (4) в указанном диапазоне напряжений удовлетворительно описывает экспериментальную кривую (сплошная линия). Отсюда следует, что нелитированный Si@O@Al имеет p -тип проводимости и является нелинейным материалом.

Подгоночный параметр I_s позволяет найти высоту барьера Шоттки $\phi_B = \ln(AT^2/I_s)(k_B T/q)$, которая в данном случае составляет 1.0 В. В [3] эта величина была оценена на основании результатов работ [6,7] как 2.0 В. Причины расхождений довольно очевидны. Первая — неопределенность работы выхода титана, которая в зависимости от чистоты поверхности может изменяться в пределах 0.4 эВ. Вторая — отличие электронного сродства твердого раствора a-Si(Al) от электронного сродства модельной системы a-Si, рассмотренной в [6,7].

Нелинейная зависимость сопротивления Si@O@Al от тока

$$R = R^* I^{\alpha-1} + R_0, \quad (5)$$

или варисторный эффект [5,8], обусловлена композитным характером Si@O@Al. Основное отличие Si@O@Al от традиционных варисторных материалов в том, что здесь нет наполнителя в виде однородных частиц или их агломератов. В качестве наполнителя можно рассматривать блоки a-Si(Al), имеющие форму столбиков, частично отделенных друг от друга вертикальными порами, а в качестве диспергатора — разделяющие их пустоты, поры и молекулярные кластеры SiO₂. Сами столбики кроме a-Si(Al) содержат молекулярные кластеры SiO₂ и в свою очередь являются неоднородными структурами (рис. 3,б). Об этом свидетельствуют данные работы [9], согласно которым травление пленки Si@O@Al в растворе плавиковой кислоты не приводит к каким-либо изменениям в морфологии пленки, но при этом существенно увеличивает ее ионную проводимость.

Выражение (5) позволяет оценить минимальное значение сопротивления в диапазоне 0–0.08 А. С точностью до неизвестной постоянной R_0 для $R^* = 1.56 \Omega \cdot A^{1-\alpha}$ и $\alpha = 0.45$ соотношение (5) дает $R = 6.26 \Omega$ или $\sigma = 2.86 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Этот результат согласуется с экспериментальными данными [10] и ряда других работ, поэтому на первый взгляд примесь алюминия не вносит существенного вклада в дырочную проводимость. На самом деле ВАХ и полученная на ее основе зависимость (5) дают завышенное значение сопротивления, что иллюстрирует двумерная перколяционная модель на рис. 3,б. На ней серым тоном обозначены ячейки, состоящие преимущественно из a-Si(Al), белым — из SiO₂ и пустот. Жирные линии — траектории протекания тока, вдоль которых значение удельного сопротивления

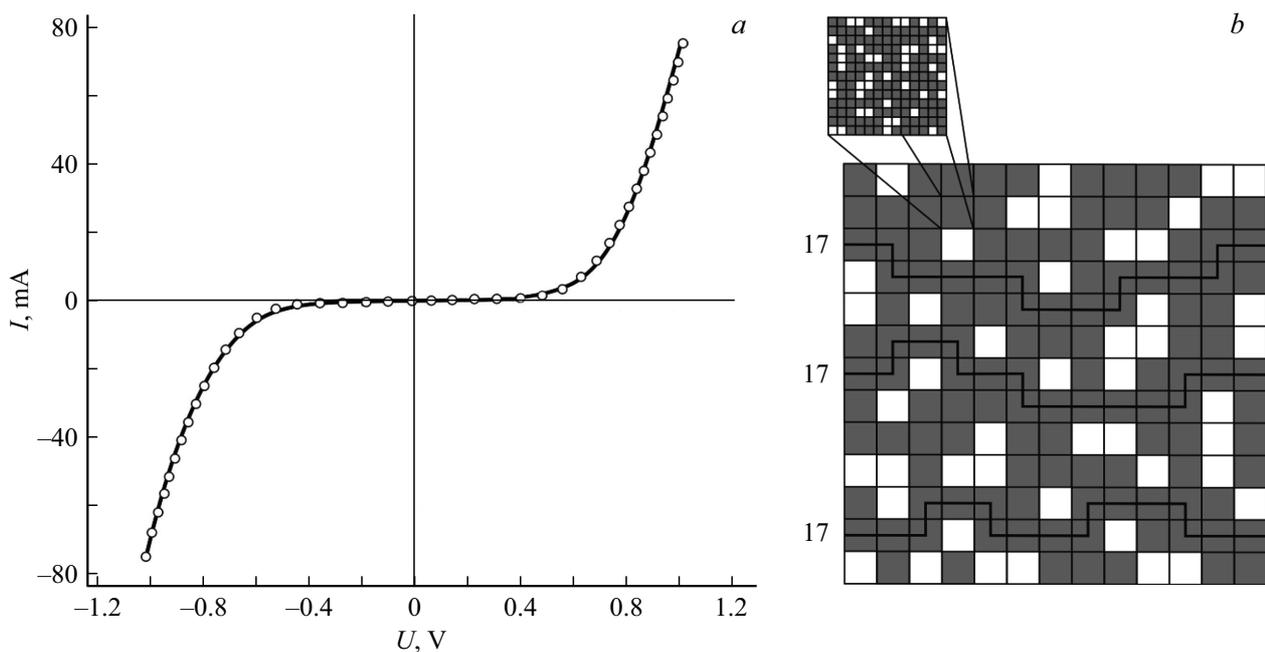


Рис. 3. *a* — вольт-амперная характеристика тестовой структуры Ti|Si@O@Al|Ti площадью 1 cm^2 , полученная при скорости сканирования 5 mV/s (сплошная кривая), и обращенная зависимость (4) (светлые кружки) для параметров $I_s = 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $R^* = 1.56 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$, $\alpha = 0.45$. *b* — перколяционная модель нанокompозита Si@O@Al. Серые ячейки — области с преобладанием *a*-Si(Al), белые ячейки — диспергатор, образованный SiO₂ и пустотами. Жирные линии — траектории протекания, числа — количество ячеек вдоль траектории.

Si@O@Al может на порядки превышать сопротивление *a*-Si(Al).

Поскольку атомы Al ввиду своей электронной конфигурации могут насыщать оборванные связи единственным способом — образуя твердый раствор замещения *a*-Si(Al) [3], это должно приводить и к одновременному увеличению кристалличности Si@O@Al. Однако по данным рентгенофазового анализа упорядоченность аморфного кремния в основном определяется скоростью осаждения, и заметить на этом фоне какие-то изменения степени кристалличности, вызванные добавкой Al, довольно трудно. Теоретически возможно, что насыщение оборванных связей происходит за счет мостикового кислорода Si–O–Si. Действительно, длина силоксановой цепочки Si–O–Si составляет 3.28 \AA , тогда как длина связи Si–Si равна 3.24 \AA , что делает возможным образование Si–O–Si на месте дефекта. При этом угол между связями составляет 142.5° [11], т.е. сам структурный дефект при образовании силоксановой связи может и сохраниться. Для приведенной в [3] концентрации кислорода более вероятным представляется образование молекулярных кластеров SiO₂.

Предположение об образовании молекулярных кластеров хорошо согласуется с обнаруженным варисторным эффектом. Последний объясняется в рамках кластерной модели нанокompозита Si@O@Al, где роль наполнителя играют наночастицы твердого раствора *a*-Si(Al), а роль диспергатора — кластеры диоксида кремния и пустоты. Таким образом, экспериментально

определенное сопротивление Si@O@Al в действительности представляет собой сопротивление сильно разветвленной системы перколяционных кластеров, что не позволяет рассчитать удельное сопротивление твердого раствора *a*-Si(Al) и сравнить его с сопротивлением *a*-Si и *a*-Si:H.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Диагностика микро- и наноструктур“.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Mironenko, I.S. Fedorov, A.S. Rudy, V.N. Andreev, D.Yu. Gryzlov, T.L. Kulova, A.M. Skundin, *Monatsh. Chem. — Chem. Monthly*, **150** (10), 1753 (2019). DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1

- [2] T.L. Kulova, A.A. Mironenko, A.S. Rudy, A.M. Skundin, *All solid state thin-film lithium-ion batteries. Materials, technology, and diagnostics* (CRC Press, Boca Raton, 2021). DOI: 10.1201/9780429023736
- [3] А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов, Письма в ЖТФ, **48** (12), 32 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52676.19188
- [4] М. Шур, *Физика полупроводниковых приборов*, пер. с англ. (Мир, М., 1992), кн. 1, с. 199. [M. Shur, *Physics of semiconductor devices* (Prentice-Hall, N.J., 1990), p. 197].
- [5] М.К. Керимов, М.А. Курбанов, И.С. Султанахмедова, И.А. Фараджзаде, Ф.Н. Татардар, Х.С. Алиев, Ф.Ф. Яхьяев, У.В. Юсифова, ФТП, **44** (7), 934 (2010). [M.K. Kerimov, M.A. Kurbanov, I.S. Sultanahmedova, I.A. Faradzhzade, F.N. Tatardar, H.S. Aliyev, F.F. Yahyaev, U.V. Yusifova, Semiconductors, **44** (7), 904 (2010). DOI: 10.1134/S1063782610070134].
- [6] D.A. Drabold, U. Stephan, J. Dong, S.M. Nakhmanson, J. Mol. Graphics Mod., **17** (5-6), 285 (1999). DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00036-4
- [7] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко, Вестн. ВГУИТ, № 2, 65 (2014). <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-elektronnoy-struktury-i-raschyot-osnovnyh-elektro-fizicheskikh-parametrov-amorfного-kremniya>
- [8] В.Б. Квасков, *Полупроводниковые приборы с биполярной проводимостью* (Энергоатомиздат, М., 1988).
- [9] Т.Л. Кулова, Л.А. Мазалецкий, А.А. Мироненко, А.С. Рудый, А.М. Скундин, Ю.С. Торцева, И.С. Федоров, Микроэлектроника, **50** (1), 49 (2021). DOI: 10.31857/S0544126920060071 [T.L. Kulova, L.A. Mazaletskii, A.A. Mironenko, A.S. Rudyi, A.M. Skundin, Yu.S. Tortseva, I.S. Fedorov, Russ. Microelectronics, **50** (1), 45 (2021). DOI: 10.1134/S1063739720060074].
- [10] P. Thomas, J.C. Flachet, J. Phys. Colloq., **42** (C4), C4-151 (1981). DOI: 10.1051/jphyscol:1981430
- [11] H. Steinfink, B. Post, I. Fankuchen, Acta Cryst., **8** (7), 420 (1955). DOI: 10.1107/s0365110x55001333