

# Прыжковая проводимость в мезопористом кремнии с малой пористостью, сформированном на $p^+$ -Si(B)

© С.П. Зимин<sup>¶</sup>

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
150000 Ярославль, Россия

(Получена 3 февраля 2006 г. Принята к печати 13 апреля 2006 г.)

Исследована температурная зависимость электропроводности на постоянном токе в интервале 110–400 К слоев мезопористого кремния, сформированных на (111)-ориентированных пластинах  $p^+$ -Si(B) с удельным сопротивлением 0.03 Ом·см. Величина весовой пористости находилась в интервале 18–30%. Показано, что в области температур ниже 200 К выполняется классический закон прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка вблизи уровня Ферми. Анализ температурной зависимости удельного сопротивления в области более высоких температур (200–400 К) свидетельствует о наличии двух активационных участков с энергиями активации 200–800 и 600–1200 мэВ. Описанная температурная зависимость проводимости исследуемых образцов в широком интервале температур соответствует модели разупорядоченных полупроводников с мелкомасштабными флуктуациями.

PACS: 72.20.Ee, 72.80.Ng

## 1. Введение

Мезопористый кремний с пористостью до 40%, сформированный методом анодного электрохимического травления на сильнолегированных бором кремниевых подложках, обладает набором свойств, отличающих его от других видов пористого кремния (ПК) [1,2]. Главными особенностями материала являются отсутствие размерного квантования, развитая поверхность, высокая фоточувствительность и значительный отклик на появление в окружающей среде полярных молекул. Метод термозонда свидетельствует об эффективном электронном типе проводимости пористой структуры, связанной с пассивацией акцепторной примеси бора. Несмотря на сильное обеднение носителями заряда, материал при 300 К обладает относительно невысоким удельным сопротивлением:  $\sim 10^6$  Ом·см. При кратковременном термическом отжиге в инертной среде при температурах  $\sim 500^\circ\text{C}$  происходит переход материала в низкоомное состояние с последующей релаксацией величины проводимости [3], а поведение такого ПК при электронном облучении описывается теми же закономерностями с двойной инверсией типа проводимости, что и для высокоомного кремния  $p$ -типа [4]. Перспективы применения мезопористого кремния с малой пористостью, сформированного на  $p^+$ -Si, для создания активных элементов оптоэлектронных приборов, газовых сенсоров и буферных слоев при эпитаксии различных полупроводников на кремнии требуют изучения механизмов переноса носителей заряда в таких структурах. Несмотря на большое число публикаций по данной тематике [1,5,6 и др.], многие вопросы, связанные с дрейфом носителей, остаются открытыми. Цель данной работы — исследование температурной зависимости проводимости материала на постоянном токе в широком интервале температур 110–400 К.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые слои ПК были получены при электрохимическом травлении пластин кремния в 45% водном растворе HF при плотности тока анодирования 10 и 15 мА/см<sup>2</sup>. Исходные кремниевые подложки ориентации (111) были легированы бором и имели удельное сопротивление 0.03 Ом·см. Применялась электролитическая ячейка Унно–Имаи с жидкостным контактом к обратной стороне пластины. Время анодирования изменялось от 10 до 60 мин, толщина слоев ПК при этом увеличивалась от 15 до 60 мкм. Весовая пористость образцов составляла 18–30%.

Известно [2], что мезопористые слои с невысокой пористостью, полученные на сильно легированных бором подложках кремния, имеют выпрямляющие контакты с алюминием и монокристаллическим кремнием. Поэтому для изучения электрических параметров ПК была применена тестовая структура, представляющая собой многослойную структуру Al/ПК/Si/Al с переносом носителей заряда перпендикулярно поверхностям раздела. Поверхностная аморфизированная пленка, возникающая на ПК при анодировании, удалялась методом плазмохимического травления. Пленки Al наносились методом термовакuumного напыления. Контакт к алюминиевым контактными площадкам в низкотемпературном криостате (13–400 К) осуществлялся при помощи серебряной эпоксидной пасты (*silver paste epoxy*), уровень вакуума при измерениях составлял  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Па. Значения температуры были дискретными, с длительной стабилизацией (10–20 мин) в каждой температурной точке. Определение величины удельного сопротивления ПК проводилось на основе анализа вольт-амперных характеристик структуры в рамках модели двух барьеров [7]. Из-за высокого сопротивления образцов провести определение электрических характеристик при температурах ниже 110 К оказалось невозможным. Из-

<sup>¶</sup> E-mail: zimmin@uniyar.ac.ru

мерения вольт-амперных характеристик выполнялись с шагом 0.01–0.1 В в условиях затемнения.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изучение температурных зависимостей удельного сопротивления ПК  $\rho(T)$  в интервале 110–400 К показало, что при понижении температуры наблюдается рост значений  $\rho$ . Величина удельного сопротивления при 125 К для большинства образцов находилась в интервале  $10^7$ – $10^9$  Ом·см. По характеру изменения  $\rho(T)$  следует выделить три температурных участка с примерными границами 110–200, 200–350 и 350–400 К. На рис. 1 приведены типичные зависимости  $\ln \rho = f(1/T^{1/4})$  для низкотемпературного участка 110–200 К для нескольких образцов. Из рисунка следует, что величина удельного сопротивления материала возрастает при увеличении пористости. Температурные зависимости удельного сопротивления подчиняются выражению  $\rho(T) \propto \exp[(T_0/T)^\beta]$  для трехмерной ( $\beta = 0.25$ ) прыжковой проводимости вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка [8]. Известно, что показатель  $\beta$  становится больше 0.25 при переходе от размерности среды с  $D = 3$  к фрактальной размерности среды с  $D < 3$  по мере роста пористости материала [9]. Таким образом, полученные для исследуемых образцов результаты с показателем степени  $\beta = 0.25$  позволяют говорить о том, что размерность подпространства, отвечающего за перенос носителей, совпадает с евклидовой. Это согласуется с результатами [10] по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей в ПК на  $p$ -Si с различной пористостью, где показано, что только при показателе пористости более 55% начинается переход к фрактальной размерности менее 3.

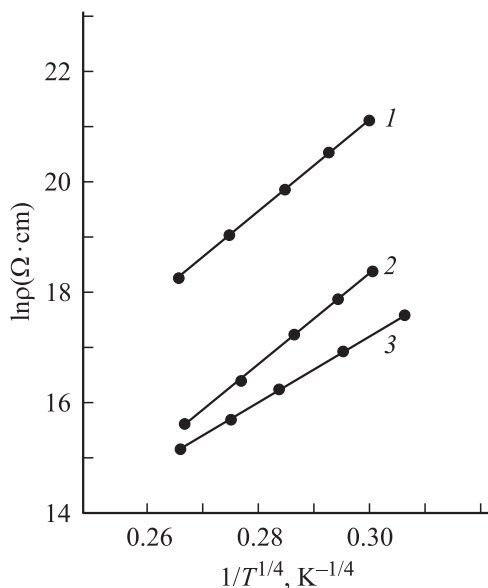


Рис. 1. Выполнение закона Мотта с показателем  $\beta = 0.25$  для образцов с величиной пористости, %: 1 — 26, 2 — 22, 3 — 18.

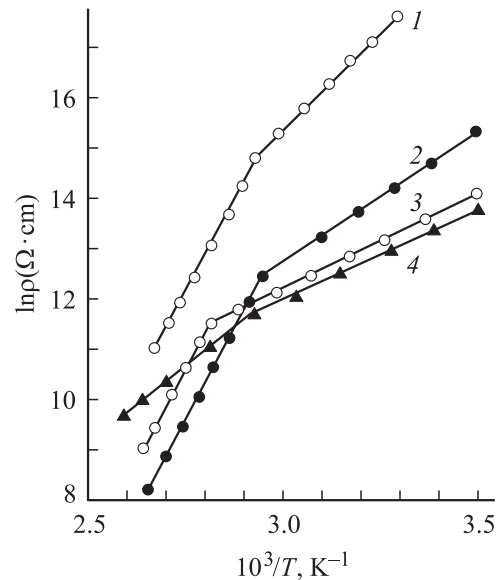


Рис. 2. Температура перехода от одного активационного участка к другому для образцов ПК с различной весовой пористостью, %: 1 — 30, 2 — 25, 3 — 18, 4 — 20.

Величина параметра  $T_0$  для большинства образцов находилась в интервале от  $2 \cdot 10^7$  до  $3 \cdot 10^7$  К. На основании моттовского закона с  $\beta = 0.25$  при помощи известного выражения [8]  $T_0 = 16/k g_3 l^3$ , где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $l$  — радиус локализации, была оценена величина плотности локализованных состояний на уровне Ферми  $g_3$ . Если принять, что радиус локализации волновой функции равен 0.3 нм [9], то величина  $g_3$  составляет  $\sim 2 \cdot 10^{20}$  эВ·см $^{-3}$ . Наиболее вероятная длина прыжка  $R$ , определенная по формуле  $R \approx 0.5l(T_0/T)^\beta$ , при температуре 200 К имеет значение около 2.7 нм.

Анализ температурной зависимости удельного сопротивления ПК при температурах выше 200 К свидетельствовал о наличии двух активационных участков. На рис. 2 показан температурный интервал перехода от одной области к другой. Участок с энергией активации 200–800 мэВ при температурах выше 345–360 К заменяется участком, имеющим значения энергии активации в диапазоне 600–1200 мэВ. Такое поведение электрического сопротивления в области высоких температур для мезопористого кремния с малой пористостью, полученного на  $p^+$ -Si, хорошо известно и описано Балагуровым с сотр. в [5].

Анализ экспериментальных результатов для мезопористого кремния с малой пористостью показывает, что они хорошо объясняются в рамках модели неоднородных полупроводников для случая мелкомасштабного рельефа зон. Согласно модели Мотта–Дэвиса [8], в неупорядоченных полупроводниках могут реализоваться несколько механизмов проводимости, роль которых различна в разных температурных интервалах. В общем случае зависимость проводимости от температуры определяется законом Мотта с переменной длиной прыжка при низких

температурах и несколькими активационными участками с возрастающими энергиями активации при более высоких значениях  $T$ . Именно такая картина наблюдается в исследуемых образцах ПК. С точки зрения процессов порообразования это может быть объяснено следующим образом. Известно, что в мезопористом кремнии с малой пористостью, полученном на  $p^+$ -Si, вокруг каждой поры формируются обедненные области, которые перекрываются друг с другом. В результате случайного характера процесса зарождения пор в кремниевой матрице возникают области с различной степенью обеднения. Кроме этого, мелкомасштабные флуктуации связаны с неравномерным распределением примеси и случайным распределением зарядов, захваченных на стенки пор.

Другими характерными явлениями для неоднородных полупроводников с мелкомасштабным рельефом зон являются [8]: хвост Урбаха на зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов, более пологая и протяженная по сравнению с исходными кристаллическими полупроводниками спектральная зависимость фоточувствительности, отсутствие свободных носителей в области температур, где реализуются прыжковые механизмы. Экспериментальное подтверждение существования данных эффектов в ПК, включая низкопористые структуры на  $p^+$ -Si, можно найти в соответствующих обзорах (например, [1,10]).

#### 4. Заключение

Температурная зависимость (110–400 К) проводимости образцов мезопористого кремния с пористостью 18–30%, сформированных на сильно легированных бором кремниевых пластинах, свидетельствует о применимости к таким материалам модели разупорядоченных полупроводников с мелкомасштабными флуктуациями зон. Удельное сопротивление исследуемых слоев ПК при температуре 125 К зависит от величины пористости и составляет  $10^7$ – $10^9$  Ом·см. Такие большие значения удельного сопротивления способны предотвратить появление токов утечки в охлаждаемых эпитаксиальных структурах (например,  $A^{IV}B^{VI}$ ), полученных на кремниевых подложках с использованием низкопористых буферных слоев. Закон Мотта с  $\beta = 0.25$  указывает на реализацию при низких температурах механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по трехмерной системе локализованных состояний. Данный вывод согласуется с данными [9], где на примере пористого  $\alpha$ -Si:H показано, что переход к меньшей эффективной размерности наступает при показателе пористости более 40%.

#### Список литературы

- [1] *Properties of porous silicon*, ed. by L. Canham (Malvern, DERA, 1997) p. 83.
- [2] С.П. Зимин. ФТП, **34**, 359 (2000).
- [3] С.П. Зимин, А.Н. Брагин. ФТП, **33**, 476 (1999).

- [4] S.P. Zimin, D.S. Zimin, Yu.V. Ryabkin, A.N. Bragin. *Phys. Status Solidi A*, **182**, 221 (2000).
- [5] L.A. Balagurov, D.G. Yarkin, E.A. Petrova. *Mater. Sci. Engin.*, **B69–70**, 127 (2000).
- [6] V.Yu. Timoshenko, V. Lysenko, Th. Dittrich, F. Koch. *Phys. Status Solidi A*, **182**, 163 (2000).
- [7] S.P. Zimin, V.S. Kuznetsov, A.V. Prokaznikov. *Simulation Semicond. Dev. Processes*, **6**, 322 (1995).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, с. 252.
- [9] А.И. Якимов, Н.П. Степина, А.В. Двуреченский. *ЖЭТФ*, **112**, 926 (1997).
- [10] A. Naudon, P. Goudeau, V. Vezin. In: *Porous silicon. Science and technology*, ed. by J.-C. Vial, J. Derrien (Springer Verlag, Berlin Heidelberg and Les Edition de Physique, Les Ulis, 1995) p. 257.

Редактор Л.В. Беляков

### Hopping conductivity in low porosity mesoporous silicon formed on $p^+$ -Si(B) substrates

S.P. Zimin

Demidov Yaroslavl State University,  
150000 Yaroslavl, Russia

**Abstract** The temperature dependence (110–400 K) of the DC conductivity of mesoporous silicon layers, formed on (111)-oriented substrates  $p^+$ -Si(B) with specific resistivity 0.03 Ohm·cm is investigated. Porous layers have the porosity within 18–30%. It is shown that at low temperatures 110–200 K classical law variable range hopping conductivity near the Fermi level takes place. Two activation regions with the activation energy 200–800 and 600–1200 meV were observed at temperatures above 200 K. This character of the temperature dependence of conductivity is characteristic to disordered semiconductors with small-scale fluctuations.