

©1994 г.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

М.Е.Демидов, В.Г.Шенгуров, В.Н.Демидова В.Н.Шабанов

Нижегородский исследовательский физико-технический институт при
Нижегородском государственном университете им.Н.И.Лобачевского, 603600,
Нижегород, Россия

(Получена 15 марта 1993 г. Принята к печати 19 ноября 1993 г.)

Представлены результаты исследования электронного парамагнитного резонанса в пористом кремнии. Обнаружены парамагнитные электронные состояния двух типов в слое пористого кремния *n*-типа проводимости с исходным удельным сопротивлением $\rho < 0.01$ Ом·см, отличающиеся от состояний в сплошном кристалле. Предложена качественная физическая модель, объясняющая наблюдавшиеся спектры двух типов, в которой один спектр приписывается состояниям зоны проводимости, другой — электронам, локализованным на донорном центре сурьмы или мышьяка в одномерной квантовой яме.

Введение

Впервые практический интерес к пористому кремнию (ПК), полученному из монокристаллического кремния (МК) путем электрохимической обработки его поверхности в определенных условиях, возник в связи с получением толстых окисленных слоев, необходимых в микроэлектронике [1]. Изменение цвета ПК от желтого до зеленого, данные по преобразованию видимого излучения, отражаемого от ПК [1–6], а также тот факт, что, согласно электронно-микроскопическим исследованиям [1], данным туннельной спектроскопии [6] характерные размеры пор и расстояний между ними могут быть порядка единиц нанометров или порядка боровского радиуса электронов в Si, свидетельствует о существенной перестройке электронного спектра в этом материале по сравнению с известной зонной структурой сплошного МК. Таким образом, в ПК должны проявляться квантовые размерные эффекты, интерес к которым сильно возрос в последнее время в связи с новыми возможностями использования полупроводниковых материалов, в которых реализуется размерное квантование. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), примененный в настоящей работе, является одним из наиболее эффективных современных методов исследования электронных состояний.

Цель данной работы — исследование ЭПР в ПК и попытка обнаружения электронных состояний, отличающихся от таковых в сплошном МК.

1. Методика эксперимента

Образцы ПК приготавливались на подложках из МК толщиной 300 мкм с ориентацией (111) и (100) *p*-типа проводимости, легированного бором (КДБ) с удельным сопротивлением $\rho = 0.005$ Ом·см, и *n*-типа проводимости, легированного сурьмой (КЭС) с $\rho = 0.01$ Ом·см, фосфором (КЭФ) с $\rho = 0.01$ и 1.0 Ом·см и мышьяком (КЭМ) с $\rho = 0.005$ Ом·см. Анодирование пластин проводилось по методике, описанной в [2], в растворе из смеси $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:2$. Анодом являлась кремниевая пластина, а катодом — молибденовая. Толщина слоев ПК составляла $2 \div 3$ мкм, пористость слоев изменялась от 40 до 60%. На поперечном сколе слоя ПК в растровом электронном микроскопе наблюдалась волокнистая структура слоя.

Спектры ЭПР снимались на 3-сантиметровом гомодинном спектрометре при температуре жидкого азота [7]. В качестве эталонов использовались порошок окиси магния с примесью ионов марганца и фактором спектроскопического расщепления $g = 2.0023$ или насыщенный углекислым натрием водный раствор соли Фреми (пероксиламиндисульфат) с $g = 2.0057 \pm 0.001$ [8]. Спектр ЭПР исследуемого образца записывался на самописец вместе со спектром эталона. Для сравнения также были записаны спектры ЭПР от истолченных в порошок образцов кремния марок КЭС-0.01 и КДБ-0.005

2. Результаты эксперимента

Отчетливые линии ЭПР наблюдались на всех Si *n*-типа проводимости. На образцах *p*-типа проводимости сигнал не обнаруживался, за исключением одного образца, для которого была видна едва заметная над уровнем шума спектрометра одиночная линия с g -фактором ~ 2 .

В контрольных образцах *n*-типа проводимости наблюдалась одиночная изотропная линия I с g -фактором, равным 1.999 ± 0.0008 , возникающая от электронов проводимости [9]. Линия была узкой, симметричной в случае высокоомного образца КЭФ-1, и становилась более интенсивной, уширенной и асимметричной из-за скин-эффекта линией формы Дайсона [8] с ростом уровня легирования Si мелкой донорной примесью.

В порошкообразных образцах как в КЭС-0.01, так и в КДБ-0.005 наблюдалась одна и та же известная одиночная симметричная линия с $g = 2.0061 \pm 0.0003$ и шириной между пиками первой производной $\Delta H_{pp} = 4.3$ Гс, происходящая от оборванных связей на поверхности кремния [9]. Разница была лишь в том, что в *n*-Si в пересчете на единицу массы она была в 4 раза интенсивнее, чем в *p*-Si.

В образцах Si *n*-типа проводимости марок КЭС-0.01 и КЭМ-0.005 со слоем ПК кроме линии I при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости образца наблюдались две симметричные линии II и III с $g_{II} \approx 2.01$, $\Delta H_{pp} \approx 4$ Гс и $g_{III} \approx 2.0043$, $\Delta H_{pp} \approx 3$ Гс соответственно. Линия II имела слабую анизотропию, т.е. она слегка смещалась

№ образца	Марка кремния	Фактор спектроскопического расщепления
1	КЭС-0.01	$g_I = 1.999 \pm 0.0008$
2	КЭС-0.01	$g_I = 1.999 \pm 0.0008$ $g_{II} = 2.011 \pm 0.0008$ $g_{III} = 2.0045 \pm 0.0006$
3	КЭМ-0.005	$g_I = 1.999 \pm 0.0008$ $g_{II} = 2.0095 \pm 0.0008$ $g_{III} = 2.004 \pm 0.0006$
4	КДБ-0.005	Сигнал не обнаружен
5	КЭФ-1.0	$g_I = 1.999 \pm 0.0003$
6	КЭФ-0.1	$g_I = 1.999 \pm 0.0003$
7	КДБ-0.005	$g_{IV} = 2.0086 \pm 0.0003$ слабая линия

Примечание. Образец 1 — контрольный, без слоя ПК. Образцы 2-7 — со слоем ПК. Для анизотропных спектров II и III в образцах 2 и 3 приведена компонента g -тензора при перпендикулярной ориентации магнитного поля по отношению к кристаллографической плоскости Si (111).

при вращении образца. Линия III была сильно анизотропной и по амплитуде в 3 раза более слабой, чем линия II. Она сильно смещалась в сторону меньших значений магнитного поля при отклонении образца от положения, соответствующего нормальной ориентации магнитного поля по отношению к плоскости образца. Параметры спектров приведены в таблице.

3. Обсуждение результатов

Очевидно, что линия I во всех образцах (аналогичная линии I в контрольных образцах) обусловлена электронами проводимости подложки. Согласно приведенным в [2,6] данным, а также нашим оценкам, следующим из наблюдений с помощью растровой электронной микроскопии, на наших образцах при пористости 40 ÷ 60% поперечное сечение волокон ПК имеет размер порядка 2 ÷ 10 нм. При таких поперечных размерах, существенно меньших глубины скин-слоя δ (даже в наиболее сильно легированном кремнии КЭМ-0.005 $\delta \simeq 37$ мкм и на много порядков превышает толщину волокон), скин-эффект пренебрежимо мал. Поэтому спектр ЭПР на электронах проводимости или каких-либо других парамагнитных центрах в ПК не должен содержать искажений, как в линиях формы Дайсона. Оба спектра с g_{II} и g_{III} в КЭС-0.005 симметричны, т.е. они принадлежат только пористому слою.

Тот факт, что линии ЭПР II и III наблюдаются только в ПК, сформированном на Si n -типа проводимости, говорит о том, что эти спектры не связаны с поверхностными состояниями, как в порошкообразных образцах кремния, где число этих состояний по порядку величины близко в КЭС-0.01 и КДБ-0.005, а принадлежат электронам проводимости в волнах ПК, либо электронам, локализованным на примесных до-

порных ионах Sb или As (в КЭС-0.01 и КЭМ-0.005) в этих же волокнах. Небольшое отличие величин g_{II} и g_{III} этих спектров от чисто спиновых значения g -фактора электрона ($g = 2.0023$) и анизотропия спектров II и III свидетельствует о том, что электронная волновая функция каждого соответствующего этим параметрам состояния содержит, кроме состояния с $l = 0$, подобного s -состоянию атома, примесь состояний с ненулевым l , т.е. состояний p -, d -типа. Достаточно большая примесь несферических состояний с $l \neq 0$ обуславливает анизотропию спектров II и III.

Отличие g -факторов спектров II и III в ПК от g -фактора линии I, связанной с электронами проводимости в сплошном кристалле, свидетельствует о том, что электронный спектр ПК отличается от спектра сплошного кристалла. Такое отличие естественно ожидать при наличии квантового размерного эффекта в поперечном к оси волокон направлении в согласии с данными оптических измерений, описанных в литературе, а также согласно оценкам в приближении эффективной массы [2] (см. также ссылки в [5]) или более аккуратным расчетам в приближении сильной связи [5]. В приближении эффективной массы нижнее отщепленное стенками одномерной (1D) квантовой ямы состояние имеет нулевой орбитальный момент, т.е. состояние в ЭПР должно проявляться как чисто спиновое. По-видимому, один из спектров, II или III, соответствует электронам зоны проводимости на нижнем уровне 1D квантовой ямы с почти чисто спиновым магнитным моментом, дающим g -фактор, близкий к 2.

Для того чтобы понять происхождение другого спектра ЭПР в ПК, следует учесть, что донорные уровни атомов Sb и As внутри волокна с уменьшением сечения волокна также будут вытягиваться вверх по энергетической шкале за счет квантового размерного эффекта, но более медленно. Волновая функция водородоподобного, основного, s -состояния донорного электрона имеет максимальную амплитуду на ядре донора и спадает по экспоненциальному закону с увеличением расстояния от этого ядра. Поэтому возмущающий потенциал стенок волокна будет слабее влиять на изменение распределения электронной плотности донорного состояния, чем на зонное состояние электрона проводимости. Следовательно, с уменьшением сечения волокна будет возрастать энергия ионизации донора ($E_{II} - E_D$), пока не станет достаточно большой, чтобы при температуре кипения жидкого азота (в наших экспериментах), в отличие от сплошного монокристалла, значительная часть доноров оказалась не ионизованной. Вероятной, другой спектр и обусловлен электронами на уровнях E_D доноров в ПК. Спектры II и III сравнимы по интенсивности, т.е. сравнимы по заселенности уровней E_{II} и E_D . По-видимому, менее анизотропный спектр с $g_{II} \approx 2.01$ соответствует электронам на донорном уровне E_D в волокне, для которого примесь возбужденных состояний с $l \neq 0$ будет мала. В то же время зонное состояние с энергией E_{II} сильно вытянуто вдоль волокна, примесь несферического состояния будет велика, и более анизотропный спектр с $g_{III} \approx 2.004$ скорее связан с состоянием 1D электронного газа.

Наблюдавшаяся нами высокая электронная заселенность состояний ПК, $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, как в исходном монокристаллическом n -Si, согласуется с теоретическими расчетами [5], по которым в ПК край зоны прово-

димости практически не смещается из-за размерного квантования по отношению к дну зоны проводимости E_c в монокристалле. А уширение запрещенной зоны E_g происходит за счет смещения вниз по энергетической шкале потолка валентной зоны. При этом уровень Ферми располагается вблизи дна зоны проводимости n -Si как ПК, так и монокристаллической подложки.

Не исключено, что сечение волокна вблизи донорного иона будет отличаться от сечения вдали от этого иона, так как электрическое поле донорного иона будет изменять химический потенциал на границе кремний-электролит, и, следовательно, изменять скорость травления Si при формировании ПК. В КЭС-0.01 и КЭМ-0.005 с концентрацией доноров от $5 \cdot 10^{18}$ до $1.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ среднее расстояние между донорными ионами колеблется от 4 до 6 нм. В этом случае для $1D$ газа электронов потенциал будет меняться вдоль оси z как за счет квазипериодического поля доноров, так и за счет изменения сечения волокна. Тогда будет иметь место квантование зонных состояний электронов и вдоль оси волокна. Для обнаружения такого квантования представляет интерес исследование температурной зависимости проводимости ПК вдоль волокон. Тогда на температурной зависимости должны быть два активационных участка, которые соответствуют ионизации доноров и прыжковой проводимости.

Таким образом, обнаружены парамагнитные электронные состояния двух типов в пористых слоях на легированном мелкими донорами Si n -типа проводимости с $\rho < 0.01$ Ом·см, отличающиеся от состояний в сплошном монокристалле.

Предложена качественная физическая модель, объясняющая наблюдавшиеся ЭПР-спектры двух типов, в которой один спектр приписывается состояниям проводимости, другой — электронам, локализованным на донорном центре Sb или As в одномерной квантовой яме.

Спектры ЭПР в ПК p -типа проводимости свидетельствуют о том, что орбитальное вырождение дырок в валентной зоне Si не снимается размерным квантованием и мы не видим спектр ЭПР дырок при 77 К из-за очень малого времени спин-решеточной релаксации, т.е. по той же причине, как и в случае свободных дырок монокристаллического кремния [4].

Список литературы

- [1] В.А. Лабунов, В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко. Зарубежн. электрон. техн. вып. 15, 3. М. (1978).
- [2] С. Ortega, J. Siejea. *Vizkelethy. Nucl. Instrum. Meth. B*, **45**, 622 (1990).
- [3] М. Tadaki, Lee Kyo-Seck, A. Yoshinobu. *J. Appl. Phys.*, **31**, part 1, 2470 (1992).
- [4] М. Kazuro, M. Seiichi, H. Masataka. *Japan J. Appl. Phys.*, **31**, part 2, L 1358 (1992).
- [5] Ю.В. Кобаев, С.Н. Молотков, С.С. Назин. Письма в ЖЭТФ, **55**, 696 (1992).
- [6] В.А. Каравинский, М.А. Кочалов, А.П. Маслов, Ю.Н. Петров, В.Н. Селезнев, А.О. Шувалов. Письма в ЖЭТФ, **57**, 229 (1993).
- [7] Е.С. Демидов, А.А. Ежеский. *Зав. лаб.*, **47**, вып. 1, 42 (1981).
- [8] Ч. Пул. *Техника ЭПР спектроскопии*, 488. М. (1970).
- [9] Дж. Феер. В сб.: *Электронный спиновый резонанс в полупроводниках*, 13. М., (1982).

Редактор Л.В. Шаронова