

# Прыжковая проводимость Мотта и Эфроса–Шкловского в пленках из наночастиц Si, легированных фосфором и бором

© С.Г. Дорофеев<sup>1</sup>, Н.Н. Кононов<sup>2,¶</sup>, С.С. Бубенов<sup>1</sup>, В.М. Попеленский<sup>1</sup>, А.А. Винокуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.И. Ломоносова (химический факультет), 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

¶ E-mail: nnk@kapella.gpi.ru

Поступила в Редакцию 23 августа 2021 г.

В окончательной редакции 11 сентября 2021 г.

Принята к публикации 20 сентября 2021 г.

Исследованы электрические характеристики тонких пленок, сформированных из наночастиц Si (*nc*-Si) с различной степенью легирования. Для исключения влияния ионной проводимости токовые параметры пленок регистрировались в сверхвысоком вакууме ( $P \sim 3-5 \cdot 10^{-9}$  Торр) с предварительным высокотемпературным (950°C) отжигом. Анализ температурных зависимостей проводимости пленок *nc*-Si показал, что в пленках, сформированных из сильно легированных наночастиц (концентрация свободных электронов  $n_e$  больше  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), проводимость определяется прыжками с переменной длиной (variable range hopping conduction VRH). При температурах  $> 300 \text{ K}$  в этих образцах преобладает VRH Мотта, а при меньших температурах — VRH Эфроса–Шкловского. В пленках со средним уровнем легирования наночастиц ( $n_e < 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) транспорт в пленках определяется совместным действием проводимостей Мотта, Эфроса–Шкловского и термически активированной проводимости. При этом термически активированная проводимость преобладает при температурах  $> 560^\circ\text{C}$ . В пленках *nc*-Si из нелегированных наночастиц транспортные параметры определяются термически активированной проводимостью и VRH Мотта. VRH Эфроса–Шкловского в таких пленках не наблюдается. Из анализа параметров, соответствующих проводимостям Мотта и Эфроса–Шкловского, найдены длины локализации волновых функций, плотности состояний на уровне Ферми ( $G(E_F)$ ) и средние длины прыжков. Средние длины прыжков в пленках *nc*-Si из наночастиц, подвергнутых предварительному травлению в HF, находятся в диапазоне 56–86 нм, что указывает на то, что прыжки в таких пленках происходят при посредстве промежуточных наночастиц.

**Ключевые слова:** легирование наночастиц Si, проводимость тонких пленок из наночастиц Si.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51963.9727

## 1. Введение

Полупроводниковые нанокристаллы (*nc*) имеют хорошие перспективы при их использовании в высокоэффективной тонкопленочной электронике в качестве элементов: газовых сенсоров [1], термодетекторов [2] тонкопленочных полевых транзисторов [3], солнечных батарей [4] и в других электронных приборах.

Нанокристаллический кремний (*nc*-Si) является перспективным материалом для подобной тонкопленочной электроники, так как в настоящее время существуют относительно простые и дешевые технологии для его изготовления в достаточно больших количествах, высокого качества и с хорошо контролируруемыми размерными параметрами [5,6].

Использование нанокристаллов в высокоэффективных приборах тонкопленочной электроники часто требует высокой проводимости *nc*-пленок. Поэтому весьма актуальной является задача легирования наночастиц, из которых эти пленки формируются. В качестве методов, которые в настоящее время успешно используются для легирования наночастиц, отметим электрохимическое легирование [7], стехиометрический контроль [8], контролируемое введение решеточных вакансий или при-

месных дефектов [9], а также легирование в продолжение газофазного синтеза наночастиц [10–12]. В этом сообщении мы анализируем электрические параметры *nc*-Si пленок, наночастицы которых после синтеза легировались фосфором и бором вследствие высокотемпературного диффузионного проникновения легирующих атомов в кристаллические решетки их ядер [13].

Тонкие пленки, содержащие *nc*-Si, необходимо рассматривать как многокомпонентную среду, в которой наночастицы Si отделены друг от друга как их поверхностью, так и средой, окружающей эти наночастицы. Поэтому электрическая проводимость *nc*-Si пленок определяется как электронными свойствами их кристаллических ядер, так и топологической структурой, которая включает свойства поверхности наночастиц.

Рассматривая влияние среды, разделяющей *nc*-Si, необходимо учитывать свойства атмосферы, окружающей *nc*-Si пленки. Так, в работах [14,15] показано, что если в окружающей *nc*-Si пленки атмосфере присутствуют пары воды, то ионная проводимость в них является конкурирующим процессом для электронного транспорта. Причем в работе [15] обнаружено, что остаточные молекулы воды, присутствующие в вакуумной камере, влияют на температурную динамику проводимости *nc*-Si

пленок даже при вакууме  $10^{-5}$  Торр. В работе [15] также показано, что независимо от того покрыта ли поверхность наночастиц Si окислом или нет адсорбция молекул воды на их поверхность увеличивает проводимость *nc*-Si пленок. Эксперименты в [14,15] были проведены с нелегированными *nc*-Si, однако очевидно, что адсорбция молекул воды должна влиять и на проводимость *nc*-Si пленок, сформированных из легированных наночастиц. Также на проводимость *nc*-Si пленок влияет взаимодействие наночастиц с молекулами кислорода, которые могут присутствовать в окружающей атмосфере [16–18].

В представленной работе анализируются электрические характеристики *nc*-Si пленок, сформированных из наночастиц Si, которые были синтезированы в результате лазерно-индуцированного пиролиза силана ( $\text{SiH}_4$ ). Для того чтобы максимально исключить влияние молекул воды и кислорода на транспортные параметры пленок, все измерения проводились в сверхвысоком вакууме ( $P \sim 3 \cdot 10^{-9}$  Торр). Кроме того, для удаления первоначально существовавшего на поверхности наночастиц Si окисла все пленки перед началом измерений, также в сверхвысоком вакууме, подвергались высокотемпературному нагреву до  $950^\circ\text{C}$ . При этой температуре давление пара SiO над смесью Si + SiO<sub>2</sub> достаточно для быстрого (десятки секунд) испарения окисла с поверхности наночастиц, при этом давление пара Si над кремнием в 500 раз меньше, что позволяет избежать испарения самих наночастиц.

Свойства такой многокомпонентной среды как *nc*-Si пленки зависят от многих параметров, таких, например, как собственная проводимость наночастицы, проводимость ее поверхности и проводимость среды между наночастицами. Общим для всех пленок, сформированных из полупроводниковых наночастиц, является то, что проводимость в них носит прыжковый характер. При прыжковом транспорте температурная зависимость проводимости  $G(T)$  может иметь вид:  $\exp(-E/kT)$ ,  $\exp(-T_M/T)^{1/4}$  и  $\exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$ .

В дальнейшем изложении мы будем говорить об этих видах транспорта как о термически активированной проводимости и проводимости с переменной длиной прыжка Мотта и Эфроса–Шкловского [19–23]. В работе [15] отмечается сложная структура экспериментальных зависимостей проводимости пленок *nc*-Si от температуры  $G(T)$ , которая не позволяет точно определить, какой вид проводимости реализуется в них. При этом предполагается, что сложность в идентификации механизмов проводимости может быть связана с адсорбцией и десорбцией молекул воды на поверхности наночастиц Si.

В нашей работе для аккуратности анализа мы использовали только экспериментальные кривые  $G(T)$ , которые после высокотемпературного нагрева были зарегистрированы при равновесном охлаждении пленок. В этом случае использовались несколько моделей проводимости, чтобы аппроксимировать экспериментальную кривую  $G(T)$  во всем исследованном диапазоне температур.

## 2. Детали эксперимента

Исследовалась проводимость на постоянном токе тонких пленок из наночастиц Si (*nc*-Si), синтезированных методом лазерно-индуцированного пиролиза силана [6]. Наночастицы состояли из кристаллического ядра, покрытого слоем SiO<sub>x</sub> ( $0 \leq x \leq 2$ ). Максимум размерного распределения наночастиц находился вблизи значения 15 нм. Часть наночастиц кремния легировали бором или фосфором с помощью двухчасового отжига при  $800^\circ\text{C}$  порошка из наночастиц, запаянного в кварцевых ампулах, в атмосфере борана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) или фосфина ( $\text{PH}_3$ ) соответственно [13]. Измерения знака термоэдс на таблетках, спрессованных из полученных *nc*-Si, показали, что нелегированные и легированные фосфором наночастицы имеют *n*-тип проводимости, а легированные бором — *p*-тип.

Относительную долю легирующей примеси  $N_D/(N_{\text{Si}} + N_D)$  (табл. 1, колонка ICP-MS) в кристаллических ядрах наночастиц Si в порошках после их легирования определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (inductively coupled plasma mass spectrometry — ICP-MS). Здесь  $N_{\text{Si}}$  — полное число атомов Si в анализируемом образце. Также в таблице (колонка синтез) приведены относительные концентрации легирующих атомов в атмосфере газов  $\text{PH}_3$  и  $\text{B}_2\text{H}_6$  в ампулах при легировании наночастиц Si. В правой колонке таблицы даны величины концентрации свободных электронов, определенные из положения инфракрасной (ИК) полосы в области  $2000 \text{ см}^{-1}$ , характерной для поверхностного плазмонного резонанса (localized surface plasmon resonance — LSPR) в кремнии.

Для измерения электрических характеристик порошки наночастиц Si диспергировали в метаноле с помощью ультразвуковой ванны (Sono Swiss) в течение 20 мин. Пленки *nc*-Si получали накопыванием и высушиванием золя на корундовых подложках чипов с платиновыми контактами, висящих над цоколем на Pt-проволочках (рис. 1). На обратной стороне подложки нанесен Pt-нагреватель, одновременно являющийся термодатчиком. Нагреватель получал питание от потенциостата P–30 (Elins Electrochemical Instruments), который одновременно записывал ток и напряжение для вычисления температуры нагревателя.

В соответствии с обозначениями, приведенными в левой колонке таблицы, при дальнейшем рассмотрении будем различать образцы  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  и  $S_5$ . Здесь  $S_0$  — пленка, нанесенная на подложку чипа из золя, состоящего из нелегированных наночастиц Si.  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$  — пленки нанесенные на чипы из одинаково легированных фосфором наночастиц Si. В образце  $S_1$  наночастицы не подвергались травлению, а в образцах  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  использовались наночастицы, травленные в HF. Отличие образца  $S_4$  от образцов  $S_2$  и  $S_3$  заключается в том, что концентрация свободных электронов в нем была существенно меньше, чем в первых двух, вследствие чего в ИК спектре поглощения пленки *nc*-Si,

Таблица 1. Состав и свойства наночастиц Si

Образец	Обработка образца	$N_D/(N_{Si} + N_D)$ , %		Тип проводимости	Концентрация носителей заряда, $см^{-3}$
		Синтез	ICP-MS		
S <sub>0</sub>	Нет травления	Нелегированный		<i>n</i>	$< 1 \cdot 10^{19}$
S <sub>1</sub>	То же	9.1	1.1	<i>n</i>	$8.8 \cdot 10^{19}$
S <sub>2</sub>	Травление	9.1	1.1	<i>n</i>	$8.8 \cdot 10^{19}$
S <sub>3</sub>	То же	9.1	1.1	<i>n</i>	$9.5 \cdot 10^{19}$
S <sub>4</sub>	»	1.3	0.15	<i>n</i>	$< 1 \cdot 10^{19}$
S <sub>5</sub>	»	1.4	0.25	<i>p</i>	$< 1 \cdot 10^{19}$

аналогичной пленке в S<sub>4</sub>, не наблюдалась полоса, связанная с LSPR. Кроме того, отметим, что пленка *nc*-Si в образце S<sub>3</sub> формировалась в результате взаимодействия с подложкой сверхзвуковой струи, состоящей из капель этанола с наночастицами Si. Как следует из колонки „Тип проводимости“ в табл. 1, образцы S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub> формировались из наночастиц Si, легированных фосфором, а образец S<sub>5</sub> — из наночастиц, легированных бором. *nc*-Si в образце S<sub>0</sub> первоначально обладали слабой электронной проводимостью.

Измерения электрических характеристик проводили в условиях сверхвысокого вакуума ( $P \sim 3 \cdot 10^{-9}$  Торр) в камере оже-спектрометра JAMP-10 (JEOL) с помощью потенциостата P-8 Nano (Elins Electrochemical Instruments).

Отжиг пленок из легированных фосфором и бором *nc*-Si в сверхвысоком вакууме оказался самым эффективным и воспроизводимым методом получения высокой проводимости. В процессе первого нагрева до температуры 850–900°C начинался резкий рост проводимости (рис. 2), и проводимость после охлаждения получалась



Рис. 1. Ячейка для измерения температурной зависимости проводимости в высоком вакууме.

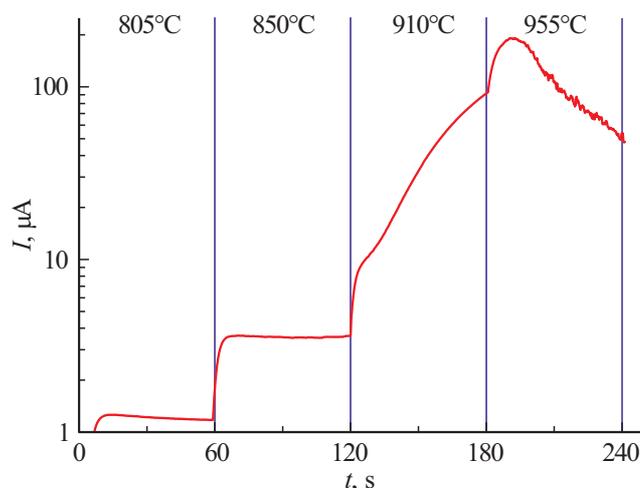


Рис. 2. Ток через пленку *nc*-Si, аналогичную пленке в образце S<sub>1</sub>, измеренный при давлении  $5 \cdot 10^{-9}$  Торр при напряжении на электродах 10 В. Каждые 60 с температуры пленки ступенчато изменялись, величины температур приведены в верхней части графика.

не менее чем на 4 порядка выше исходной (начальная проводимость не обнаруживалась).

### 3. Экспериментальные результаты, анализ и обсуждение

#### 3.1. СЭМ-изображения пленок *nc*-Si

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения пленок, соответствующих образцам S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub> и S<sub>5</sub> после их высокотемпературного отжига в сверхвысоком вакууме. СЭМ-изображения образцов S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub> очень похожи на изображение образца S<sub>2</sub>. Из приведенных изображений видно, что наиболее крупномасштабные структуры с характерным пространственным масштабом  $\sim 50$  и  $\sim 100$  нм появляются при отжиге пленки, сформированной из нелегированных наночастиц (образец S<sub>0</sub>). В образцах же S<sub>2</sub> и S<sub>5</sub> основным масштабом является размер, определяемый диаметром наночастиц, т.е.  $\sim 15$  нм. Вероятно, такое различие структур S<sub>0</sub> и S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub> связано

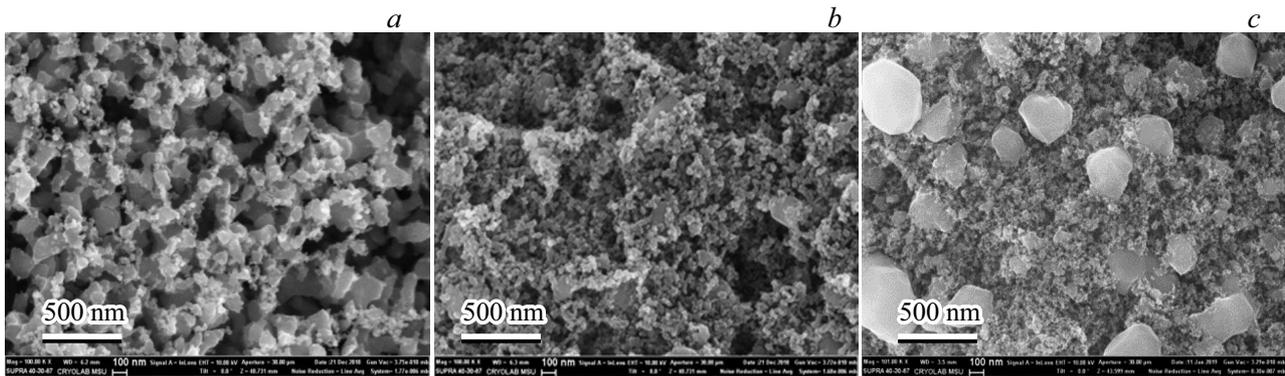


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов  $S_0$  (a),  $S_2$  (b) и  $S_5$  (c).

с тем, что наночастицы в двух последних подвергались предварительному травлению в HF, а *nc*-Si образца  $S_0$  такому травлению не подвергались. Однако в образцах  $S_4$  и  $S_5$  весьма заметны редкие, но крупногабаритные образования с линейными размерами  $\sim 500$  нм.

### 3.2. Температурная зависимость проводимости пленок *nc*-Si

Температурные зависимости проводимости всех образцов регистрировались при приложенном напряжении 10 В.

На рис. 4 приведена температурная зависимость проводимости образца  $S_1$  в координатах  $\lg G(T) - (1/T)^{1/4}$ . Подобный выбор координат определяется тем, что в этих координатах экспериментальная зависимость  $G(T)$  представлена прямой линией. Возможность подобной аппроксимации указывает на то, что природа проводимости на постоянном токе в образце  $S_1$  определяется прыжками с переменной длиной вследствие туннелирования (variable-range-hopping conductivity — VRH) с законом Мотта:  $G(T) = G_0 \exp(-T_M/T)^{1/4}$  [24]. Заметим, что и в координатах  $\lg G - (1/T)^{1/2}$  эта зависимость также может быть аппроксимирована прямой линией. Этот факт дает основание утверждать, что в исследованном образце также реализуется механизм проводимости Эфроса–Шкловского (Efros–Shklovskii VRH conductivity), при котором температурная зависимость проводимости имеет вид:  $G(T) = G_0 \exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$  [25].

Мы полагаем, что в данном случае невозможно отличить температурную зависимость вида  $\exp(T_M/T)^{1/4}$  от зависимости вида  $\exp(T_M/T)^{1/2}$  в случае, когда в образце реализуются два вида проводимости, определяется недостаточно большим набором значений температур, применявшихся в эксперименте для измерения проводимости образца  $S_1$ . Для других образцов мы будем использовать квазинепрерывное изменение температуры (т.е. изменение температуры с достаточным малым шагом) при измерении проводимости. Применительно же к образцу  $S_1$  сделаем допущение, что проводимости Мотта и Эфроса–Шкловского в образце  $S_1$  реализуются

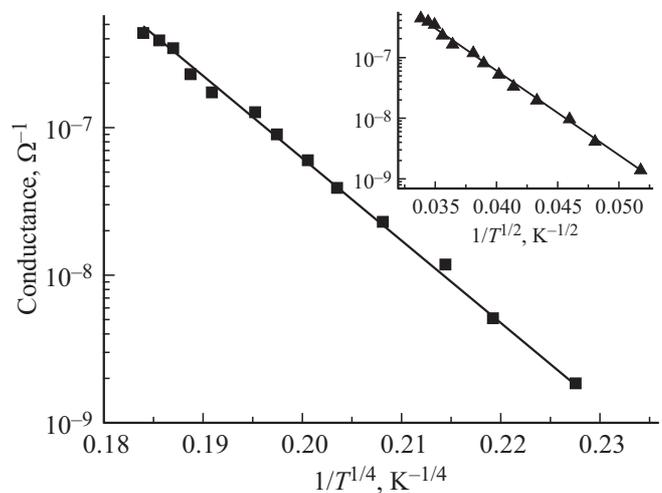


Рис. 4. Квадратами показаны значения проводимости образца  $S_1$  в координатах  $\lg G(T) - 1/T^{1/4}$ . Сплошная линия показывает аналитическую аппроксимацию экспериментальных величин. На внутренней части рисунка приводится график проводимости этого же образца в координатах  $\lg G(T) - (1/T)^{1/2}$ .

приблизительно в одном и том же температурном диапазоне, и проведем анализ температурных зависимостей  $G(T)$  в этом предположении. Как будет видно далее для других образцов, где будет использоваться изменение температуры с малым шагом, мы сможем аппроксимировать экспериментальную кривую  $G(T)$  суммой двух указанных температурных зависимостей.

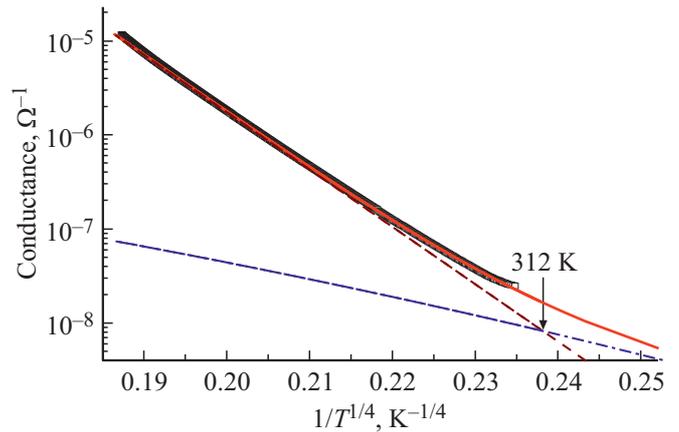
Для дальнейшего анализа отметим, что согласно Мотту вероятность туннелирования между состояниями, находящимися на расстоянии  $r$  друг от друга, определяется соотношением:  $P \sim \exp(-2r/\xi - \Delta E/kT)$ . Здесь  $\xi$  — длина локализации волновой функции электрона, совершающего прыжок,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\Delta E$  — разность энергий начального и конечного состояний. Мотт указал, что если на поверхности Ферми существует некоторая постоянная плотность состояний (density of states — DOS)  $g(E_F)$ , то для трехмерного неупорядоченного полу-

проводника верно:  $\Delta E \sim 1/g(E_F) \cdot r^3$ . Тогда при максимизации вероятности  $P$  получается закон Мотта:  $G \sim P \sim \exp(T_M/T)^{1/(3+1)}$ , где  $T_M = \beta_M/(k \cdot g(E_F) \cdot \xi^3)$ . Здесь  $\beta_M$  — безразмерная константа, которая у разных авторов имеет различные значения: 7.6 [24], 18.1 [26–28], 21.1 [29].

В 1975 году Эфрос и Шкловский показали, что если между локализованными состояниями существует кулоновское взаимодействие, то в невозмущенной DOS вблизи уровня Ферми возникает щель, наличие которой приводит к закону:  $G \sim \exp(T_{ES}/T)^{1/2}$ . Здесь  $T_{ES} = \beta_{ES} \cdot e^2/(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{eff}} \cdot k \cdot \xi)$ ,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — электрическая постоянная,  $\epsilon_{\text{eff}}$  — эффективная диэлектрическая проницаемость среды. Ширина кулоновской щели определяется следующей формулой:  $\Delta E_C = e^3 \cdot g(E_F)^{1/2}/(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{eff}})^{3/2}$ .  $\beta_{ES}$  — безразмерная константа, величина которой в разных публикациях имеет следующие значения: 2.7 [25], 7.27 [30], 8.1 [28] и 9.6 [12].

Средняя длина прыжка при VRH Мотта определяется соотношением:  $\langle R_M \rangle = \left(\frac{3\xi}{2 \cdot \pi \cdot g(E_F)kT}\right)^{1/4}$ , воспользовавшись формулой для  $T_M$  и  $\beta_M = 18.1$ , это соотношение можно записать в простой форме:  $\langle R_M \rangle = 0.4 \cdot \xi(T_M/T)^{1/4}$ . Аналогичная форма записи существует для средней длины прыжка при VRH Эфроса–Шкловского при  $\beta_{ES} = 8.1$ :  $\langle R_{ES} \rangle \approx 0.25 \cdot \xi(T_{ES}/T)^{1/2}$  [28]. Важным критерием, которому должны удовлетворять экспериментально измеренные величины  $\xi_{\text{exp}}$  и  $\langle R_{\text{exp}} \rangle$ , является условие:  $\langle R_{\text{exp}} \rangle > \xi_{\text{exp}}$ .

Для дальнейшего анализа мы будем полагать, что величины  $T_M$  и  $T_{ES}$ , измеренные из экспериментальных зависимостей  $G(T)$ , определены с хорошей точностью. В таком случае, поскольку длины локализации волновой функции  $\xi$  должны быть одинаковы при учете как VRH Мотта, так и VRH Эфроса–Шкловского, то для дальнейших анализов мы будем пользоваться величинами  $\xi$ , определенными из формулы для  $T_{ES}$ . В формуле для  $T_{ES}$  неопределенной величиной является эффективная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{eff}}$  пленки *nc-Si*. Для ее определения мы пользуемся результатами работы [31], в которой методом эллипсометрической спектроскопии определены величины диэлектрической проницаемости пленок *nc-Si*, состоящих из наночастиц, аналогичных наночастицам данного эксперимента и предварительно протравленных в смеси кислот HF/HNO<sub>3</sub>. Измеренная величина  $\epsilon_{\text{eff}}$  таких пленок составляла  $\sim 2.5$ . Аппроксимация экспериментальных эллипсометрических спектров с помощью теории эффективной среды Бруггемана показала, что относительная объемная доля среды *nc-Si* (пористость)  $f$  составляет 0.5. Величину  $\epsilon_{\text{eff}}$  пленок *nc-Si*, изученных в описываемом эксперименте, можно также определить с помощью теории эффективной среды Максвелла–Гарнета для двухкомпонентной среды, в которой частицы с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{Si}$  погружены в среду  $\epsilon_0$ . Для такой среды справедлива сле-



**Рис. 5.** Квадратами показана температурная зависимость проводимости образца S<sub>2</sub>. Штриховыми и штрихпунктирными линиями показаны аппроксимирующие зависимости  $G_M \sim \exp(-T_M/T)^{1/4}$  и  $G_{ES} \sim \exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$  соответственно. Сплошная линия определяется суммарной аппроксимацией:  $G_{01} \cdot \exp(-T_M/T)^{1/4} + G_{02} \cdot \exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$ .

дующая формула:  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_0 \frac{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_0 + 2f(\epsilon_{Si} - \epsilon_0)}{\epsilon_{Si} + 2\epsilon_0 - f(\epsilon_{Si} - \epsilon_0)}$  [28,32]. Используя значения  $\epsilon_{Si} = 11.7$ ,  $\epsilon_0 = 1$  и  $f = 0.5$ , получаем величину  $\epsilon_{\text{eff}} \approx 2.9$ , которая очень близка к величине  $\epsilon_{\text{eff}}$  *nc-Si*, вычисленной в работе [12], в которой изучались транспортные характеристики пленок, сформированных из наночастиц Si, по размерам, близким к изучаемым в этой работе наночастицам. Таким образом, в дальнейших расчетах мы будем использовать значение  $\epsilon_{\text{eff}} = 3$ .

Зная  $\xi$ , из формулы для  $T_M$  находим величины  $g(E_F)$  и  $\Delta E_C$ , а также  $\langle R_M \rangle$  и  $\langle R_{ES} \rangle$  при температуре 300 K. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

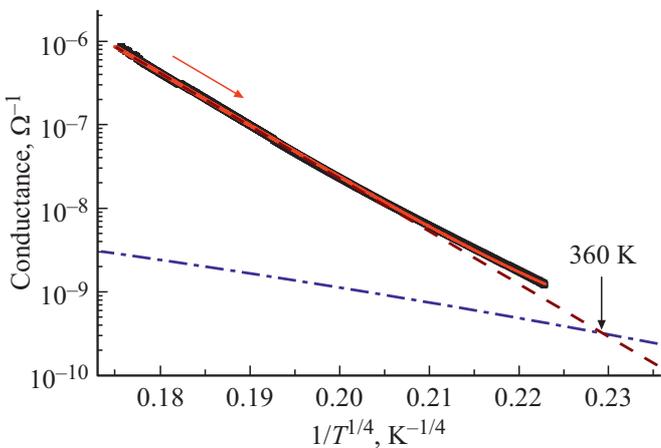
Переходя к образцу S<sub>2</sub>, еще раз отметим, что наночастицы в нем были легированы в тех же условиях, что и *nc-Si* в образце S<sub>1</sub>, но в пленке S<sub>2</sub> с поверхности наночастиц окисел был удален травлением наночастиц в HF.

Экспериментальная кривая  $G(T)$  образца S<sub>2</sub>, в отличие от образца S<sub>1</sub>, с хорошей точностью аппроксимируется комбинацией функций  $G_{01} \cdot \exp(-T_M/T)^{0.25} + G_{02} \cdot \exp(-T_{ES}/T)^{0.5}$  (см. рис. 5). При этом в пределах границ, исследованных в эксперименте температур, наблюдается переход от проводимости VRH Эфроса–Шкловского к проводимости VRH Мотта ( $T_{\text{cross}} = 306$  K). Энергия  $kT_{\text{cross}}$ , соответствующая такому переходу, составляет 0.026 эВ, что более чем на порядок величины превосходит ширину кулоновской щели в этом образце.

Пленка *nc-Si* в образце S<sub>3</sub>, аналогично образцам S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub>, формировалась из наночастиц Si, легированных и травленных в одинаковых условиях. Основное отличие образца S<sub>3</sub> от первых двух состоит в том, что пленка *nc-Si* в этом образце наносилась на подложку в высоком вакууме сверхзвуковой струей, состоящей из микрокапель метанола с наночастицами Si. График зависимости  $G(T)$  приведен на рис. 6.

**Таблица 2.** Значения  $g(E_F)$  и  $\Delta E_C$ , а также  $\langle R_M \rangle$  и  $\langle R_{ES} \rangle$  при температуре 300 К

№ образца	$T_M$ , К	$T_{ES}$ , К	$T_{cross}$ , К	$\xi$ , м	$g(E_F)$ , $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$\Delta E_C$ , эВ	$\langle R_M \rangle$ при 300 К, м	$\langle R_{ES} \rangle$ при 300 К, м
S <sub>1</sub>	$2.7 \cdot 10^8$	$10^5$	—	$4.5 \cdot 10^{-10}$	$8.45 \cdot 10^{18}$	0.03	$5.5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$
S <sub>2</sub>	$3.8 \cdot 10^8$	$10^4$	312	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$6.0 \cdot 10^{15}$	0.0008	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-9}$
S <sub>3</sub>	$4.4 \cdot 10^8$	$10^4$	360	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$5.2 \cdot 10^{15}$	0.0008	$6.3 \cdot 10^{-8}$	$6.5 \cdot 10^{-9}$
S <sub>4</sub>	$8.1 \cdot 10^7$	$7.2 \cdot 10^3$	235	$6.2 \cdot 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0.001	$5.6 \cdot 10^{-8}$	$7.6 \cdot 10^{-9}$
S <sub>5</sub>	$1.6 \cdot 10^9$	$10^4$	300	$4.5 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{15}$	0.0003	$8.6 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
S <sub>0</sub>	$5 \cdot 10^8$	—	—	$5.3 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{15}$	—	$7.6 \cdot 10^{-8}$	—



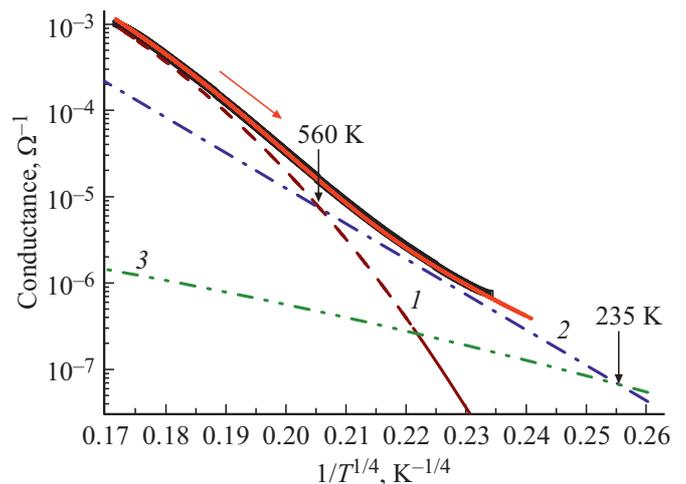
**Рис. 6.** Температурная зависимость в координатах  $\lg G(T) - (1/T)^{0.25}$  проводимости образца S<sub>3</sub>. Квадраты — экспериментальная кривая. Сплошная линия — суммарная аппроксимация, а штриховая и штрихпунктирная линии — компоненты аппроксимации  $\sim \exp(-T_M/T)^{0.25}$  и  $\sim \exp(-T_{ES}/T)^{0.5}$  соответственно.

Экспериментальную зависимость  $G(T)$  в образце S<sub>4</sub> не удастся с хорошей точностью аппроксимировать суммой экспонент  $\exp(-T_M/T)^{0.25}$  и  $\exp(-T_{ES}/T)^{0.5}$ , но если в области высоких температур добавить активационное слагаемое  $\exp(-T_A/T)$ , т.е. если аппроксимировать  $G_{\text{exp}}(T)$  функцией:  $G_{0A} \cdot \exp(-T_A/T) + G_{0M} \cdot \exp(-T_M/T)^{1/4} + G_{0ES} \cdot \exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$ , то такая функция аппроксимирует экспериментальную зависимость с высокой точностью. Такая аппроксимация показана на рис. 7.

Энергия активации высокотемпературной проводимости  $E_A = kT_A$  составляет 0.46 эВ и, так как  $E_A = E_C - E_F$ , где  $E_C$  — положение дна зоны проводимости Si, это означает, что в образце S<sub>4</sub> уровень Ферми находится на расстоянии 0.46 эВ под дном зоны проводимости. О близких значениях энергии активации ( $\sim 0.5$  эВ) в легко допированных фосфором кремниевых наноструктурах сообщается в [17,22,33]. Подобный результат означает, что уровень Ферми в образце S<sub>4</sub> закреплен поверхностными локализованными состояни-

ями. Из зависимости на рис. 7 следует, что температура, при которой активационная проводимость преобладает над туннельной, составляет 560 К для VRH Мотта. Из рис. 7 также видно, что температура, при которой проводимости VRH Мотта и VRH Эфроса–Шкловского одинаковы, равна 235 К. Плотность состояний  $g(E_F)$  в образце S<sub>4</sub> составляет  $10^{16} \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$  (см. табл. 2), эта величина близка к значениям  $g(E_F)$ , определенным в работе [22] из анализа температурной зависимости вида  $\exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$ .

Сейчас же мы отметим, что у образцов S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>4</sub>, т.е. у всех образцов, пленки в которых сформированы из травленных в HF наночастиц Si, плотность состояний группируется вблизи величины  $10^{16} \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$  и почти на 3 порядка величины меньше, чем в образце S<sub>1</sub>, наночастицы в котором травлению не подвергались. Подобный факт указывает на то, что большинство локализованных состояний связано с поверхностью наночастиц и эффективно удаляется в результате травления.



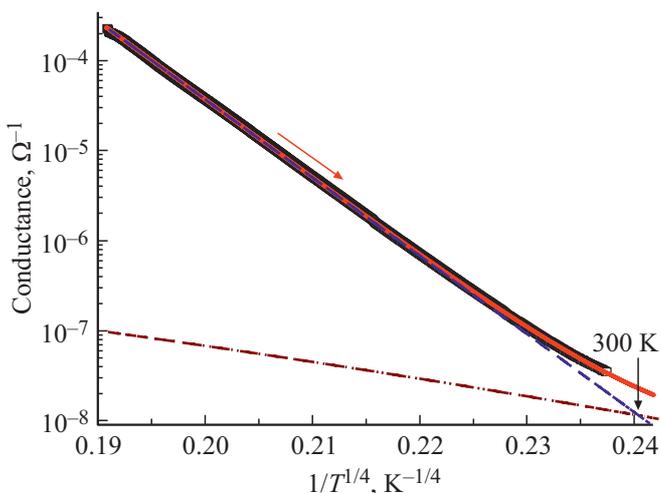
**Рис. 7.** Температурная зависимость в координатах  $\lg G(T) - (1/T)^{0.25}$  проводимости образца S<sub>4</sub>. Квадраты — экспериментальная кривая. Сплошная линия — суммарная аппроксимация:  $G_{0A} \cdot \exp(-T_A/T) + G_{0M} \cdot \exp(-T_M/T)^{1/4} + G_{0ES} \cdot \exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$ . Линии 1, 2 и 3 — компоненты аппроксимации  $\sim \exp(-T_A/T)$ ,  $\sim \exp(-T_M/T)^{1/4}$  и  $\sim \exp(-T_{ES}/T)^{1/2}$  соответственно.

Величины температур  $T_{ES}$  для всех образцов, кроме  $S_1$ , находятся в диапазоне  $7 \cdot 10^3 - 1.0 \cdot 10^4$  К. Эти значения очень близки к величине  $T_{ES} = 1.2 \cdot 10^4$  К, измеренной в работе [34], в которой изучались транспортные характеристики пленок из наночастиц Si диаметром  $\sim 10$  нм.

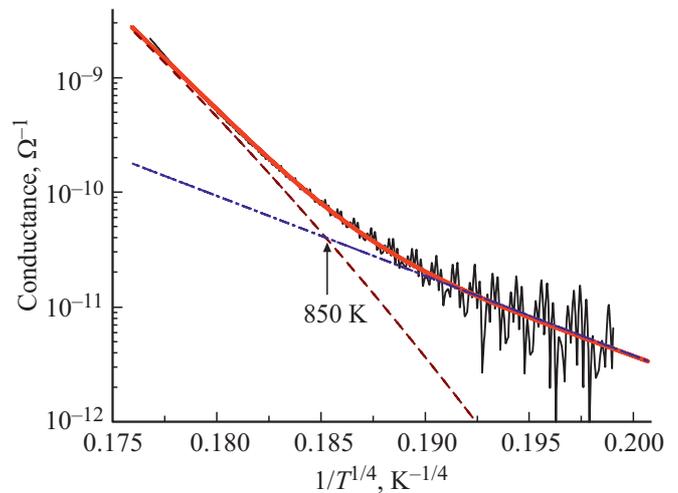
Ширины кулоновской щели в образцах  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  также примерно одинаковы и составляют  $\sim 1$  мэВ и также на порядок величины меньше, чем в образце  $S_1$ .

Из приведенных в табл. 2 величин видно, что вычисленные  $\xi$ ,  $\langle R_M \rangle$  и  $\langle R_{ES} \rangle$  удовлетворяют условию  $\langle R_{exp} \rangle > \xi_{exp}$ . Кроме того, так как  $\langle R_M \rangle > \langle R_{ES} \rangle$ , это означает, что пространственный диапазон туннелирования в режиме VRH Мотта является более протяженным, чем в режиме VRH Эфроса–Шкловского. Величины  $\langle R_M \rangle$  в образцах  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  группируются вблизи величины  $\sim 60$  нм: это означает, что прыжки электронов в этих пленках происходят не только между ближайшими наночастицами, но и могут захватывать несколько соседних. В то же время величина  $\langle R_M \rangle$  в образце  $S_1$  составляет только  $\sim 5$  нм, т.е. прыжки электронов, определяющих транспорт в этой пленке, могут происходить только между ближайшими наночастицами.

Для образца  $S_5$ , в котором наночастицы Si легированы бором, соотношение вкладов функций  $\exp(-T_M/T)^{0.25}$  и  $\exp(-T_{ES}/T)^{0.5}$  в суммарную проводимость существенно отличается от образцов  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$ . Как видно из рис. 8,  $T_{cross} = 300$  К и является самой низкой для образцов  $S_2$  и  $S_3$ . Самой низкой из всех исследованных образцов является и величина  $g(E_F)$ , которая составляет  $\sim 10^{15}$  эВ $^{-1}$  · см $^{-3}$ . В связи с этим можно предположить верность утверждения, изложенного в работах [18,33], согласно которому концентрация дырок, введенных при



**Рис. 8.** Температурная зависимость в координатах  $\lg G(T) - (1/T)^{0.25}$  проводимости образца  $S_5$ . Квадраты — экспериментальная кривая. Сплошная линия — полная аппроксимация, а штриховая и штрихпунктирная линии — компоненты аппроксимации  $\sim \exp(-T_M/T)^{0.25}$  и  $\sim \exp(-T_{ES}/T)^{0.5}$  соответственно.



**Рис. 9.** Температурная зависимость в координатах  $\lg G(T) - (1/T)^{0.25}$  проводимости образца  $S_0$ . Заполненные квадраты — экспериментальная кривая. Сплошная линия — полная аппроксимация, а штриховая и штрихпунктирная линии — компоненты аппроксимации  $\sim \exp(-T_A/T)$  и  $\sim \exp(-T_M/T)^{0.25}$  соответственно.

акцепторном легировании, уменьшается вследствие их взаимодействия с поверхностными состояниями.

Также для образца  $S_5$  характерны очень малое значение ширины кулоновской щели (0.3 мэВ) и наибольшие средние длины прыжков  $\langle R_M \rangle$  и  $\langle R_{ES} \rangle$ , вследствие чего туннелирование может происходить через посредство нескольких промежуточных наночастиц.

Температурная зависимость, приведенная на рис. 9 для нелегированного образца  $S_0$ , количественно и качественно отличается от аналогичных зависимостей для легированных образцов  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$ . Во-первых, величина проводимости у образца  $S_0$  на несколько порядков меньше, чем у указанных выше образцов, во-вторых, в зависимости  $G(T)$  образца  $S_0$  отсутствует область температур, в которой проводимость могла бы быть аппроксимирована законом Эфроса–Шкловского.

Как видно из рис. 9, экспериментальная кривая образца  $S_0$  с хорошей точностью может быть аппроксимирована комбинацией функций  $\exp(-T_A/T)$  и  $\exp(-T_M/T)^{0.25}$ , т.е. активационным законом и законом Мотта. Подобная аппроксимация экспериментальной кривой дает значения  $E_A = kT_A = 1.6$  эВ и  $T_M = 5 \cdot 10^8$  К. Так как  $E_A = E_C - E_F$ , то найденное значение  $E_A$  означает, что уровень Ферми в образце  $S_0$  расположен глубоко в запрещенной зоне. Найдем плотность состояний на уровне Ферми из формулы для  $T_M$ . Поскольку для образца  $S_0$  неизвестна величина длины локализации волновой функции  $\xi$ , воспользуемся тем фактом, что для образцов  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$  значение  $\xi$  находится в узком числовом интервале 4.5–6.2 нм. Поэтому если для вычисления  $g(E_F)$  мы возьмем среднее значение  $\xi = 5.3 \cdot 10^{-9}$  м, то не допустим значительной погрешности. В результате вычис-

лений получаем величину  $g(E_F) = 2.8 \cdot 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , которая близка к значениям  $g(E_F)$  образцов S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> и S<sub>5</sub>.

#### 4. Заключение

В представленной работе описаны результаты исследования электрических характеристик тонких пленок из наночастиц Si, легированных фосфором и бором.

Для исключения влияния ионной проводимости измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума ( $2 \cdot 10^{-9}$ – $3 \cdot 10^{-9}$  Торр). Для того чтобы убрать первоначально присутствующий окисел с поверхности наночастиц Si, пленки *nc*-Si, нанесенные на поликоробовую подложку с платиновыми контактами, перед регистрацией токовых характеристик подвергались нагреванию в сверхвысоком вакууме ( $2 \cdot 10^{-9}$ – $3 \cdot 10^{-9}$  Торр) до температур 950°C. После охлаждения до комнатной температуры проводимость пленок *nc*-Si увеличивалась более чем на 4 порядка.

Из анализа температурных зависимостей темновой проводимости пленок из легированных *nc*-Si установлено, что для наночастиц с концентрацией свободных электронов  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  существуют два температурных диапазона, в которых проводимость определяется прыжками с переменной длиной. В более высокотемпературном диапазоне кулоновское взаимодействие между заряженными ионизированными примесями и локализованными электронами не влияет на электронный транспорт (VRH Мотта), но при меньших температурах такое взаимодействие оказывается существенным (VRH Эфроса–Шкловского). Из анализа зависимостей  $G(T) \sim G_{01} \cdot \exp(-T_M/T)^{0.25}$  и  $G(T) \sim G_{02} \cdot \exp(-T_{ES}/T)^{0.5}$  определены плотность электронных состояний на уровне Ферми, ширины кулоновской щели, длины локализации волновых функций локализованных электронов и средние длины прыжков. Для пленок *nc*-Si, сформированных из наночастиц с уровнем легирования, при котором концентрация свободных электронов меньше  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , наблюдаются три температурных диапазона, в которых реализуются различные процессы проводимости. При температурах  $> 560 \text{ К}$  доминирующим процессом является процесс активации электронов из локализованных состояний на транспортный уровень, посредством которого осуществляется электрический ток. В диапазоне температур 230–560 К доминирующим транспортным процессом является VRH Мотта, а при меньших температурах основной транспорт зарядов осуществляется за счет VRH Эфроса–Шкловского.

Измерения проводимости пленок *nc*-Si из нелегированных наночастиц показали, что VRH Эфроса–Шкловского в них не реализуется ни при каком значении температуры. Основными транспортными процессами в таких пленках являются термически активированная проводимость и, при более низких температурах, VRH Мотта.

Длины локализации волновых функций для всех образцов находятся в диапазоне 4.5–6.2 нм, а средние длины прыжков (кроме пленок из наночастиц, легированных бором) равны 57–86 нм. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что диапазон прыжков носителей заряда захватывает несколько промежуточных наночастиц.

Установлено, что травление наночастиц в HF приводит к заметному уменьшению плотности локализованных состояний и значительному увеличению средней длины прыжка при туннелировании. Следовательно, большинство локализованных состояний в изученных пленках *nc*-Si связано с поверхностью наночастиц Si.

#### Благодарности

Авторы благодарны проф. Б.И. Шкловскому за критические замечания относительно текста статьи.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] M. Yao, F. Ding, Y. Cao, P. Hu, J. Fan, C. Lu, F. Yuan, C. Shi, Y. Chen. *Sensors Actuators B*, **201**, 255 (2014).
- [2] C. Shin, D.P. Pham, J. Park, Y.-J. Lee, S. Kim, J. Yi. *Thin Sol. Films*, **690**, 137515 (2019).
- [3] X. Zhou, K. Uchida, H. Mizuta, S. Oda. *J. Appl. Phys.*, **106**, 044511 (2009).
- [4] S. Niesar, R. Dietmueller, H. Nesswetter, H. Wiggers, M. Stutzmann. *Phys. Status Solidi A*, **206**, 2775 (2009).
- [5] L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen. *Nano Lett.*, **5**, 655 (2005).
- [6] E.M. Khokhlov, D.V. Kolmykov, N.N. Kononov, G.P. Kuz'min, S.N. Polyakov, A.M. Prokhorov, N.A. Sulimov, O.V. Tikhonovitch. *Laser Phys.*, **8**(5), 1070 (1998).
- [7] D. Yu, C. Wang, P. Guyot-Sionnest. *Science*, **300**, 1277 (2003).
- [8] S.J. Oh, N.E. Berry, J.-H. Choi, E.A. Gaulding, T. Paik, S.-H. Hong, C.B. Murray, C.R. Kagan. *ACS Nano*, **7**, 2413 (2013).
- [9] A. Sahu, M.S. Kang, A. Kompch, C. Notthoff, A.W. Wills, D. Deng, M. Winterer, C.D. Frisbie, D.J. Norris. *Nano Lett.*, **12**, 2587 (2012).
- [10] A.R. Stegner, R.N. Pereira, R. Lechner, K. Klein, H. Wiggers, M. Stutzmann, M.S. Brandt. *Phys. Rev. B*, **80**, 165326 (2009).
- [11] R. Gresback, N.J. Kramer, Yi Ding, T. Chen, U.R. Kortshagen, T. Nozaki. *ACS Nano*, **8**(6), 5650 (2014).
- [12] T. Chen, K.V. Reich, N.J. Kramer, H. Fu, U.R. Kortshagen, B.I. Shklovskii. *Nature Materials*, **15**, 299 (2016).
- [13] S.S. Bubenov, S.G. Dorofeev, A.A. Eliseev, N.N. Kononov, A.V. Garshev, N.E. Mordvinova, O.I. Lebedev. *RSC Adv.*, **8**, 18896 (2018).
- [14] N.N. Kononov, S.G. Dorofeev. *Smart Nanoparticles Technology*, ed. by A.A. Hashim (InTech, Rijeka, 2012) chap. 19, p. 407. ISBN 978-953-51-0500-8

- [15] N. Rastgar, D.J. Rowe, R.J. Anthony, B.A. Merritt, U.R. Kortshagen, E.S. Aydil. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4211 (2013).
- [16] R.N. Pereira, S. Niesar, W.B. You, A.F. da Cunha, N. Erhard, A.R. Stegner, H. Wiggers, M.G. Willinger, M. Stutzmann, M.S. Brandt. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 20120 (2011).
- [17] A.R. Stegner, R.N. Pereira, K. Klein, R. Lechner, R. Dietmueller, M.S. Brandt, M. Stutzmann, H. Wiggers. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 026803 (2008).
- [18] J. Nelson, K.V. Reich, M. Sammon, B.I. Shklovskii, A.M. Goldman. *Phys. Rev. B*, **92**, 085424 (2015).
- [19] H. Liu, A. Pourret, P. Guyot-Sionnest. *ACS Nano*, **4** (9), 5211 (2010).
- [20] S.M. Wasim, L. Essaleh, G. Marín, C. Rincón, S. Amhil, J. Galibert. *Superlat. Microstr.*, **107**, 285 (2017).
- [21] Y-C. Lee, C-I. Liu, Y. Yang, R.E. Elmquist, C-Te. Liang. *Chinese J. Phys.*, **55**, 1235 (2017).
- [22] Md.N. Islam, S.K. Ram, S. Kumar. *Physica E*, **41**, 1025 (2009).
- [23] T. Chen, B. Skinner, W. Xie, B.I. Shklovskii, U.R. Kortshagen. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19580 (2014).
- [24] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Second edn, Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [25] A.L. Efros, B.I. Shklovskii. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8** L49, (1975).
- [26] D.K. Paul, S.S. Mitra. *Phys. Rev. Lett.*, **31** (16), 1000 (1973).
- [27] T.G. Castner. *Hopping Transport in Solids*, ed. by M. Pollak and B.I. Shklovskii (Amsterdam, Elsevier/North-Holland) p. 1.
- [28] B. Skinner, T. Chen, B.I. Shklovskii. *Phys. Rev. B*, **85**, 205316 (2012).
- [29] A.S. Skal, B.I. Shklovskii. *Sov. Phys. Solid State*, **16**, 1190 (1974).
- [30] R. Rosenbaum, N.V. Lien, M.R. Graham, M. Witcomb. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 6247 (1997).
- [31] N.N. Kononov, S.G. Dorofeev, A.A. Ishchenko, R.A. Mironov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov. *Sov. Semiconductors*, **45** (8), 1038 (2011).
- [32] J.E. Spanier, I.P. Herman. *Phys. Rev. B*, **61** (15), 10437 (2000).
- [33] M. Ben-Chorin, F. Moiler, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **49** (4), 2981 (1994).
- [34] Z.A.K. Durrani, M.A. Rafiq. *Microelectronic Engin.*, **86**, 456 (2009).

Редактор Г.А. Оганесян

## Variable-range-hopping conductivity of Mott and Efros–Shklovskii in the films formed by silicon nanoparticles, doped by the phosphorus and boron

S.G. Dorofeev<sup>1</sup>, N.N. Kononov<sup>1</sup>, S.S. Bubenov<sup>2</sup>, V.M. Popelensky<sup>1</sup>, A.A. Vinokurov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

**Abstract** The electrical characteristics of thin films formed from Si nanoparticles (*nc*-Si) with various degrees of doping are studied. To exclude the influence of ionic conductivity, the current parameters of the films were recorded in an ultrahigh vacuum ( $P \sim 3-5 \cdot 10^{-9}$  Torr) with preliminary high-temperature (950°C) annealing. An analysis of the temperature dependences of the conductivity showed that in *nc*-Si films formed from heavily doped nanoparticles (the concentration of free electrons  $n_e$  is greater than  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), the transport is determined by variable-length hopping (VRH). In these samples, the Mott conductivity prevails at temperatures above 300°C and at lower temperatures, the Efros–Shklovskii type variable range hopping conduction is dominant. In films with a medium level of doping of nanoparticles ( $n_e < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), transport is realized by the Mott, Efros–Shklovskii and thermally activated conductivities. At the same time, thermally activated conductivity is dominated at temperatures above 560°C. In *nc*-Si films formed from undoped nanoparticles, the transport parameters are determined by thermally activated conductivity and Mott's conductivity. Conductivity of Efros–Shklovskii is not observed in such films. From the analysis of the parameters corresponding to the Mott and Efros–Shklovsky conductivities, the localization lengths of wave functions, the density of states at the Fermi level ( $g(E_F)$ ), and average hopping lengths are found. The average hopping lengths in *nc*-Si films from nanoparticles pre-etched in HF are in the range 56–86 nm, which indicates that hopping in such films occurs via intermediate nanoparticles.