

Особенности электрического транспорта в анизотропно наноструктурированном кремнии

© П.А. Форш[¶], Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

(Получена 27 октября 2003 г. Принята к печати 4 ноября 2003 г.)

Исследованы закономерности электрического транспорта в слоях пористого кремния, полученного методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния *p*-типа с ориентацией поверхности (110). Обнаружено, что латеральная проводимость и фотопроводимость слоев вдоль кристаллографической оси [110] значительно выше, чем вдоль оси [001]. Для объяснения полученного результата использована модель эффективной среды, в которой учтено наличие потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов, характеризующихся анизотропией формы. Экспоненциальная зависимость проводимости пористого кремния от корня квадратного из приложенного напряжения интерпретирована в рамках эффекта Пула–Френкеля.

1. Введение

В последнее время пористый кремний (ПК) привлекает к себе повышенное внимание исследователей в связи с перспективами создания на его основе таких оптоэлектронных приборов, как фоторезисторы, солнечные элементы, светоизлучающие диоды и др. Сравнительно недавно было обнаружено, что ПК обладает заметной анизотропией [1–4]. Так, для образцов ПК, приготовленных на низкосимметричных подложках, например на пластинах ориентации (110), наблюдается двулучепреломление при нормальном падении света [2,3,5]. До настоящего времени основное внимание уделялось изучению оптических свойств таких анизотропных систем. В то же время для создания приборов с оптимальными параметрами на основе анизотропного ПК целесообразно изучить особенности переноса носителей заряда в этом материале. В настоящей работе были исследованы проводимость и фотопроводимость вдоль кристаллографических направлений [110] и [001] анизотропно наноструктурированного ПК с ориентацией поверхности (110). Для анализа влияния окружающей среды на проводимость ПК совместно с электрическими измерениями регистрировались спектры ИК пропускания.

2. Методика эксперимента

Исследованные в работе слои ПК получались методом электрохимического травления монокристаллических пластин $p^{++}\text{-Si}:\text{B}$ ($\rho = 1.5 \text{ мОм} \cdot \text{см}$) с ориентацией поверхности (110) в растворе HF (48%) с этанолом в соотношении 1:1. Величина плотности тока травления составляла $40 \text{ мА}/\text{см}^2$, что соответствует пористости образца около 60%. Отделение пленки от подложки осуществлялось путем резкого увеличения плотности тока до $500 \text{ мА}/\text{см}^2$ в течение нескольких секунд. Толщина отделенных слоев пористого кремния равнялась

примерно 50 мкм. Полученный указанным выше способом ПК состоит из нанокристаллов кремния размером порядка 10 нм, вытянутых вдоль кристаллографической оси [110] [6].

Для измерения фотоэлектрических характеристик на поверхности образцов напылялись алюминиевые контакты в двух различных конфигурациях: параллельно кристаллографической оси [110] (вдоль которой вытянуты нанокристаллы) и перпендикулярно ей (т.е. параллельно оси [001]). Расстояние между контактами составляло 0.1 мм. Температурные зависимости проводимости и фотопроводимости исследовались в области температур $T = 120\text{--}410 \text{ К}$ при напряжении на контактах образцов 5 В. Измерения фотопроводимости осуществлялись при освещении образца монохроматическим светом с энергией кванта $h\nu = 1.4 \text{ эВ}$ и интенсивностью $I = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Спектры пропускания регистрировались фурье-спектрометром фирмы Perkin Elmer (Spectrum RXI FT-IR) в диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} при нормальном падении света на образец.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры пропускания ПК с ориентацией поверхности (110), полученные при использовании неполяризованного ИК излучения. Спектры пропускания снимались при комнатной температуре на воздухе (кривая 1), в вакууме $P = 10^{-3} \text{ Па}$ (кривая 2) и в вакууме $P = 10^{-3} \text{ Па}$ после отжига образца при температуре $T = 135^\circ \text{C}$ в течение 1 ч (кривая 3). Как видно из приведенного рисунка, заметное отличие в полученных в различных условиях спектрах пропускания ПК наблюдается лишь в областях $3300\text{--}3500$ и $1600\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$, соответствующих поглощению на О–Н-связях в молекулах H_2O . Из рисунка следует, что в результате снижения давления остаточных паров в измерительной ячейке, а также при термическом отжиге

[¶] E-mail: phorsh@mail.ru

образца в вакууме происходит десорбция молекул воды с поверхности ПК.

Исследования показали, что величина темновой проводимости σ_d , а также энергия активации (E_A) температурной зависимости проводимости (как в направлении $[1\bar{1}0]$, так и в направлении $[001]$) исследованных образцов ПК сильно зависят от условий измерений. С понижением давления остаточных паров σ_d увеличивается, а ее энергия активации уменьшается. Дальнейшее возрастание проводимости и уменьшение величины E_A происходят в результате термического отжига образцов ПК в вакууме. Стабилизация электрических свойств ПК наблюдается после отжига образцов в вакууме $P = 10^{-3}$ Па при температуре $T = 135^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

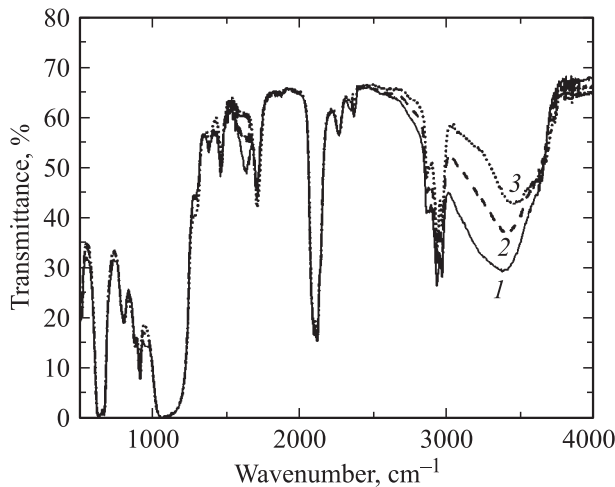


Рис. 1. Спектры ИК пропускания ПК, полученные при комнатной температуре на воздухе (1), в вакууме $P = 10^{-3}$ Па (2) и в вакууме $P = 10^{-3}$ Па после отжига образца при температуре $T = 135^\circ\text{C}$ в течение 1 ч (3).

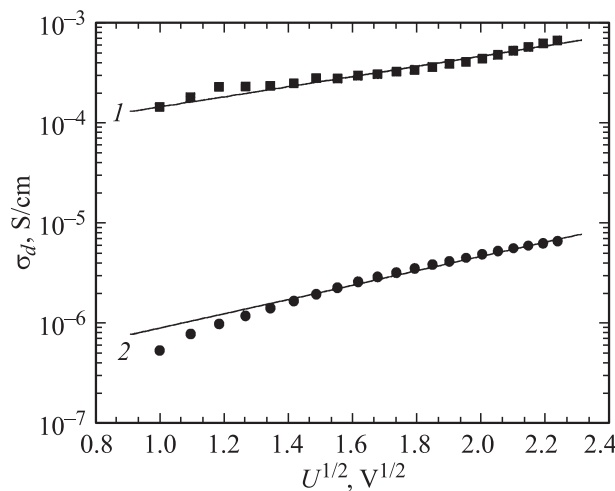


Рис. 2. Зависимости продольной (вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$) (1) и поперечной (вдоль кристаллографической оси $[001]$) (2) проводимости ПК при комнатной температуре от корня квадратного из приложенного напряжения.

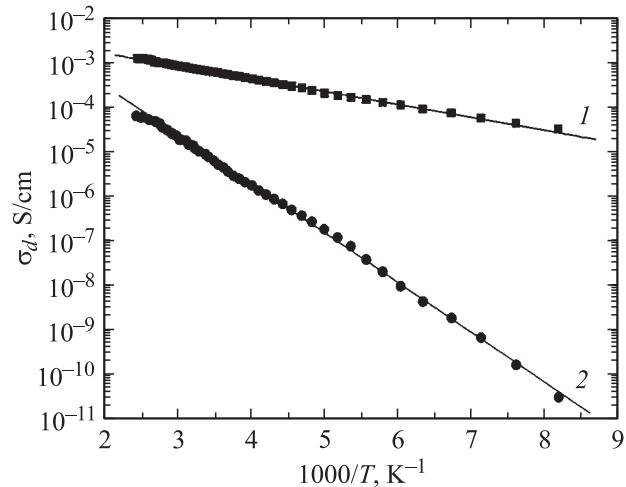


Рис. 3. Температурные зависимости продольной (вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$) (1) и поперечной (вдоль кристаллографической оси $[001]$) (2) проводимости ПК.

Поэтому детальные исследования темновой и фотопроводимости были проведены именно в таких условиях.

Проведенные нами измерения свидетельствуют о том, что проводимость ПК с ориентацией поверхности (110) нелинейно зависит от приложенного к образцу напряжения. На рис. 2 приведены зависимости темновой проводимости, измеряемой вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ (продольная проводимость) и $[001]$ (поперечная проводимость), от корня квадратного из приложенного напряжения $U^{1/2}$. Из рисунка видно, что темновая проводимость ПК экспоненциально зависит от $U^{1/2}$, а также, что продольная проводимость ПК при всех используемых в работе напряжениях смещения существенно выше, чем поперечная.

Температурные зависимости продольной и поперечной проводимости ПК приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, зависимости $\sigma_d(T)$ во всей области исследованных температур имеют активационный характер, т.е. $\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$, где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, k — постоянная Больцмана. Величина E_A для продольной проводимости составляет 0.06 эВ, что значительно ниже энергии активации температурной зависимости поперечной проводимости, которая равна 0.22 эВ. При этом значение предэкспоненциального множителя для продольной проводимости, равное $0.006 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, почти на порядок ниже, чем данное значение $\sigma_0 = 0.05 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для поперечной. Наблюдаемое увеличение значения σ_0 с ростом энергии активации качественно согласуется с правилом Мейера–Недделя, характерным, в частности, для аморфного гидрогенизированного кремния, где σ_0 экспоненциально возрастает с ростом E_A [7]. Подчеркнем, что разница в относительных единицах между значениями продольной и поперечной проводимости уменьшается с ростом температуры (рис. 3).

Мы провели также исследования влияния анизотропии структуры ПК на фотопроводимость (σ_{ph}). На рис. 4

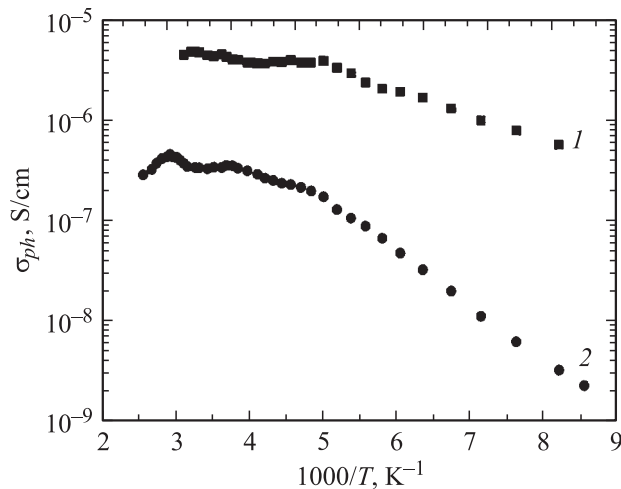


Рис. 4. Температурные зависимости продольной (вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$) (1) и поперечной (вдоль кристаллографической оси $[001]$) (2) фотопроводимости ПК. Фотопроводимость измерялась при освещении светом с энергией кванта $h\nu = 1.4$ эВ и интенсивностью $I = 4 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$.

представлены температурные зависимости продольной (вдоль оси $[1\bar{1}0]$) и поперечной (вдоль оси $[001]$) фотопроводимости. Как видно из рисунка, во всей области исследованных температур величина продольной фотопроводимости выше, чем поперечной. При этом относительное различие между величинами продольной и поперечной σ_{ph} , так же как и между продольной и поперечной проводимостью, уменьшается с повышением температуры. Отметим также, что различие в значениях продольной и поперечной фотопроводимости меньше, чем в случае темновой проводимости.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Экспоненциальная зависимость темновой проводимости от $U^{1/2}$ характерна для механизма Пула–Френкеля [8]. Известно, что эффект Пула–Френкеля заключается в возрастании вероятности тепловой ионизации кулоновских центров в твердых телах под влиянием внешнего электрического поля [8,9]. В нашем случае под действием электрического поля возможно увеличение тепловой ионизации атомов примеси, а также уменьшение флуктуаций потенциального рельефа (барьеров на границах нанокристаллов). Последнее может привести к увеличению тепловой эмиссии носителей заряда через потенциальные барьеры на границах нанокристаллов. Ранее пул–френкелевский механизм проводимости был обнаружен на образцах ПК (в структуре типа „сэндвич“), полученных из пластин монокристаллического кремния p -типа с ориентацией поверхности (100) [10]. Отметим, что в нашем случае латеральных контактов определение параметров механизма Пула–Френкеля затруднено в связи с более сложной геометрией протекания тока по образцу.

Энергия активации температурной зависимости проводимости исследованных в работе образцов может определяться положением уровня Ферми относительно потолка валентной зоны и высотой потенциальных барьеров, существующих на границах нанокристаллов и определяющих активационную зависимость подвижности. Возрастание σ_d при снижении остаточного давления в ячейке и при вакуумном отжиге образцов может объясняться десорбцией молекул воды с внутренней поверхности ПК, как это следует из спектров пропускания (рис. 1). Поскольку молекулы воды на поверхности кремния проявляют донорные свойства [11], в результате десорбции воды с границ нанокристаллов происходит увеличение концентрации свободных дырок в материале. В результате этого увеличивается значение проводимости и уменьшается ее энергия активации.

Известно, что анизотропия оптических свойств ПК успешно описывается с помощью модели эффективной среды [4,5]. Заметим, что модель эффективной среды может быть применена и для описания проводимости неупорядоченных систем [12]. Однако для того чтобы корректно использовать указанную модель для описания проводимости ПК, необходимо учесть наличие на границах нанокристаллов потенциальных барьеров. Очевидно, что в материале имеется некоторое распределение потенциальных барьеров по высоте. Поскольку из-за анизотропии формы нанокристаллов длина перколяционного пути (состоящего из нанокристаллов кремния) в направлении $[1\bar{1}0]$ меньше, чем в направлении $[001]$, средняя высота потенциальных барьеров в направлении $[1\bar{1}0]$ также будет меньше, чем в направлении $[001]$. Это приведет к большим значениям продольной проводимости и к меньшим значениям ее энергии активации по сравнению с поперечной проводимостью.

Аналогичным образом можно объяснить наблюдаемую в работе анизотропию фотопроводимости ПК. Однако поскольку при освещении образца увеличивается концентрация свободных носителей заряда и вследствие этого, за счет экранирования, уменьшается высота потенциальных барьеров на границах нанокристаллов, разница между продольной и поперечной фотопроводимостью должна быть меньше, чем между продольной и поперечной проводимостью, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3, 4).

5. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что значения проводимости и фотопроводимости ПК с ориентацией поверхности (110) различны для направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Данный факт, по нашему мнению, может быть объяснен на основе модели эффективной среды, в случае если ввести в рассмотрение барьеры на границах нанокристаллов, которые определяют активационную зависимость подвижности. Полученная в работе зависимость проводимости от напряжения внешнего электрического поля указывает на проявление эффекта Пула–Френкеля в исследованных образцах ПК.

Данные исследования финансировались по программам Министерства промышленности, науки и технологий РФ и проекту CRDF (RT-2-2369-MO-02).

Список литературы

- [1] М.Е. Компан, Я. Салонен, И.Ю. Шабанов. ЖЭТФ, **117**, 368 (2000).
- [2] О.Г. Сарбей, Е.К. Фролова, Р.Д. Федорович, Д.Б. Данько. ФТТ, **42**, 1205 (2000).
- [3] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Kunzner, V.Yu. Timoshenko, F. Koch. Appl. Phys. Lett., **78**, 916 (2001).
- [4] V.Yu. Timoshenko, L.A. Osminkina, A.I. Efimova, L.A. Golovan, P.K. Kashkarov, D. Kovalev, N. Kunzner, E. Gross, J. Diener, F. Koch. Phys. Rev. B, **67**, 113 405 (2003).
- [5] Л.П. Кузнецова, А.И. Ефимова, Л.А. Осминкина, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТТ, **44**, 780 (2002).
- [6] N. Kunzner, D. Kovalev, J. Diener, E. Gross, V.Yu. Timoshenko, G. Polisski, F. Koch, M. Fujii. Opt. Lett., **26**, 1265 (2001).
- [7] C. Popescu, T. Stoica. Phys. Rev. B, **46**, 15 063 (1992).
- [8] J. Frenkel. Phys. Rev., **54**, 647 (1938).
- [9] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., ПИЯФ РАН, 1997).
- [10] M. Ben-Chorin, F. Moller, F. Koch. Phys. Rev. B, **49**, 2981 (1994).
- [11] V.F. Kiselev, O.V. Krylov. *Electronic Phenomena in Adsorption and Catalysis on Semiconductors and Dielectrics* (Springer, Berlin, 1987).
- [12] D. Stroud. Phys. Rev. B, **12**, 3368 (1975).

Редактор Л.В. Беляков

Particularities of electrical transport in anisotropically nanostructured silicon

P.A. Forsh, L.A. Osminkina, V.Yu. Timoshenko,
P.K. Kashkarov

Moscow State University,
Physics Department,
119992 Moscow, Russia

Abstract Particularities of electrical transport in layers of a porous silicon formed by electrochemical etching *p*-type (110)-oriented monocrystalline silicon wafers are investigated. It is revealed, that lateral conductivity and photoconductivity along the in-plane $[1\bar{1}0]$ crystallographic axis are much higher than along the $[001]$ axis. In order to explain this result the effective-medium approach and existence of potential barriers between Si nanocrystals have been taken into account. The exponential dependence of the conductivity on the square root of the applied voltage is interpreted within the framework of the Poole–Frenkel effect.