

Влияние термического окисления на перенос носителей заряда в наноструктурированном кремнии

© Е.А. Агафонова⁺, М.Н. Мартышов⁺, П.А. Форш^{+*}†, В.Ю. Тимошенко^{+*}, П.К. Кашкаров^{+*}

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

^{*} Российский научный центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

(Получена 23 июня 2009 г. Принята к печати 30 июля 2009 г.)

Исследовано влияние кратковременного отжига на воздухе на проводимость пористого кремния в двух различных направлениях (вдоль и перпендикулярно поверхности образцов). Изучаемые в работе образцы получались методом электрохимического травления монокристаллических пластин кремния с ориентацией поверхности (100). Обнаружено, что термическое окисление оказывает различное влияние на проводимость слоев пористого кремния, измеряемую перпендикулярно и вдоль поверхности образцов: на окисленных образцах проводимость перпендикулярно поверхности заметно выше проводимости вдоль нее. Полученные результаты объяснены на основе модели переноса носителей заряда, учитывающей наличие потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов.

1. Введение

В последнее время резко возрос интерес исследователей к изучению электрических свойств полупроводниковых низкоразмерных систем, в том числе систем, содержащих связанные нанокристаллы. Хорошо известным примером системы со связанными нанокристаллами является пористый кремний (ПК). Пористый кремний может рассматриваться как удобный модельный объект для изучения процессов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в наноструктурированных полупроводниковых материалах, поскольку его структуру (форму, размер нанокристаллов и пористость) можно варьировать в широких диапазонах в процессе получения.

К настоящему времени детально изучены структурные и оптические свойства ПК [1–4]. Однако его электрические свойства исследованы в меньшей степени. В частности, в литературе практически отсутствуют данные о влиянии формы и локального окружения нанокристаллов на электропроводность ПК. В то же время ПК, как правило, представляет собой структуру с явно выраженной анизотропией формы нанокристаллов. Обычно в литературе рассматривают латеральную анизотропию формы нанокристаллов, которая имеет место в случае ПК, полученного на подложке с ориентацией поверхности (110) [5]. Однако форма нанокристаллов часто существенно различна в направлениях вдоль поверхности образца и перпендикулярно ей в случае образцов, полученных на подложках (100) [6]. Более того, на перенос носителей заряда в ПК может сильно влиять поверхностное покрытие нанокристаллов, одним из способов изменения которого является термическое окисление [7–11].

В данной работе проведены исследования по влиянию термического окисления на проводимость слоев ПК, измеряемую вдоль поверхности пленки и перпендикулярно ей.

2. Методика эксперимента

Исследованные в работе слои ПК получались методом электрохимического травления монокристаллических пластин $p^+-Si:B$ (удельное сопротивление $\rho = 3\text{--}5$ мОм·см) с ориентацией поверхности (100) в смеси HF (48%) с этанолом в соотношении 1:1. Электрохимическое травление образцов происходило при плотности тока $j = 40$ мА/см² и времени травления $t = 30$ мин. Отделение пленки ПК от подложки осуществлялось по окончании процесса порообразования кратковременным (~ 2 с) увеличением плотности тока до 500 мА/см². Толщина отделенных слоев пористого кремния равнялась ~ 50 мкм, пористость — 70%. Данные образцы содержат поры приблизительно цилиндрической формы, расположенные практически перпендикулярно поверхности. Между порами остаются остовы кремния также примерно цилиндрической формы диаметром 10–50 нм [12].

Окисление полученных образцов осуществлялось путем их отжига на воздухе при температурах 150, 300 и 450 °С в течение 30 мин.

Для измерения электрических характеристик на поверхность образцов напылялись золотые контакты в двух различных конфигурациях: планарной (на одну поверхность) и типа „сэндвич“ (с противоположных сторон), при этом предполагалось, что золото не проникает внутрь пор и ток в планарной геометрии проходит по всей толще образца, поскольку расстояние между контактами значительно превышает толщину пленки ПК

† E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

(расстояние между контактами составляло 0.1 мм). Температурные зависимости проводимости образцов исследовались в области температур $T = 230\text{--}380\text{ К}$ при напряжении на контактах образцов 3 В.

Перед выполнением измерений образцы ПК помещались в азотный криостат, который откачивался до давления $\sim 10^{-4}$ Торр с помощью безмасляной вакуумной установки фирмы Varian. Проводимость слоев ПК измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на образец подавалось от источника, встроенного в пикоамперметр.

Для определения степени окисления образцов и поверхностного окружения нанокристаллов снимались инфракрасные (ИК) спектры пропускания с помощью спектрометра Bruker IFS-66v/s в спектральном интервале $370\text{--}7500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} при нормальном падении света на образец.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания слоев ПК, полученные в вакууме при комнатной температуре. Отчетливо видно, что на поверхности свежеприготовленного кремния присутствуют кремний-водородные связи Si-H_x ($x = 1, 2, 3$), проявляющиеся в области волновых чисел $2070\text{--}2170\text{ см}^{-1}$. Иными словами, поверхность свежеприготовленного образца гидрогенизирована. При отжиге образцов водородное покрытие уменьшается и появляются пики поглощения, соответствующие связям Si-O ($980\text{--}1230\text{ см}^{-1}$) и Si-OH (3740 см^{-1}) [2]. В спектре ИК пропускания, полученного для свежеприготовленного ПК, видна монотонная составляющая, которая соответствует поглощению ИК излучения на свободных носителях заряда. Отсутствие монотонной зависимости в ИК спектрах пропускания отожженных

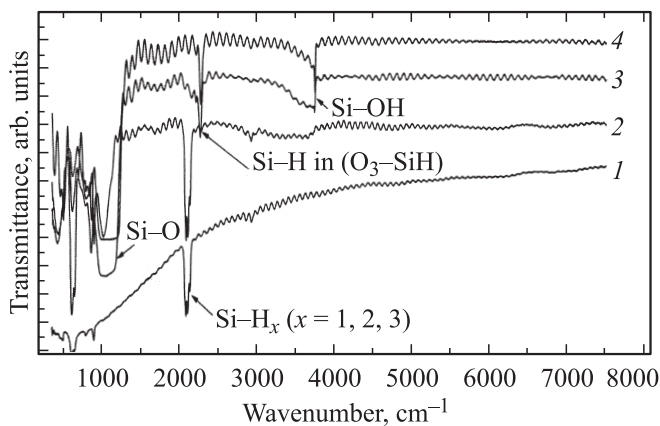


Рис. 1. ИК спектры пропускания для образцов ПК *p*-типа проводимости в вакууме: 1 — свежеприготовленный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при температурах 150, 300, 450°C соответственно (для удобства восприятия спектры разнесены по высоте).

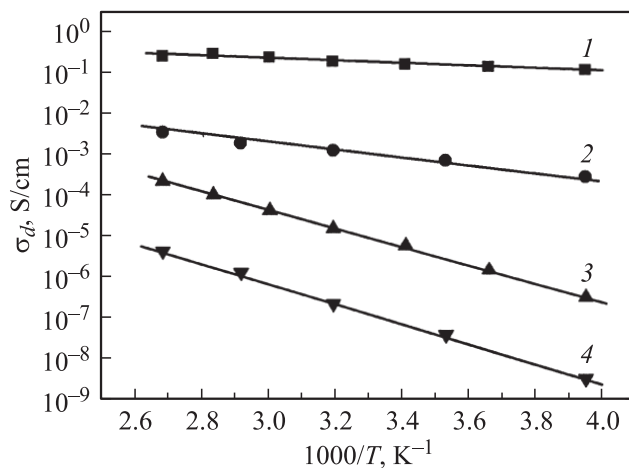


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости слоев ПК при планарном расположении контактов: 1 — свежеприготовленный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при температурах 150, 300, 450°C соответственно.

образцов говорит об уменьшении концентрации основных носителей заряда, которые захватываются на дефекты, непременно возникающие при формировании окисла [13].

Из анализа высокочастотной области спектра ($2500\text{--}6000\text{ см}^{-1}$), где механизмы рассеяния в ПК близки к таковым в кристаллическом кремнии [13], можно найти концентрацию свободных носителей заряда в исследуемых „свежеприготовленных“ образцах при комнатной температуре [14]. Она оказалась равной $N \approx 6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости слоев ПК, измеряемой вдоль поверхности образцов. Из рисунка, во-первых, видно, что все зависимости имеют активационный характер, т.е. проводимость изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp(-E_A/k_B T),$$

где E_A — энергия активации, σ_0 — предэкспоненциальный множитель, k_B — постоянная Больцмана. Во-вторых, проводимость слоев с отжигом уменьшается, а энергия активации растет (от 0.06 эВ для свежеприготовленного образца до 0.46 эВ для образца, отожженного при 450°C). Энергия активации E_A может быть записана в виде

$$E_A = (E_F - E_V)_0 + E_b,$$

где $(E_F - E_V)_0$ — значение, получающееся аппроксимацией температурной зависимости $(E_F - E_V)$ к нулевой температуре (E_F — энергия Ферми, E_V — потолок валентной зоны), а E_b — эффективная энергетическая высота существующих в структуре потенциальных барьеров. Уменьшение величины электропроводности и увеличение энергии активации в результате термиче-

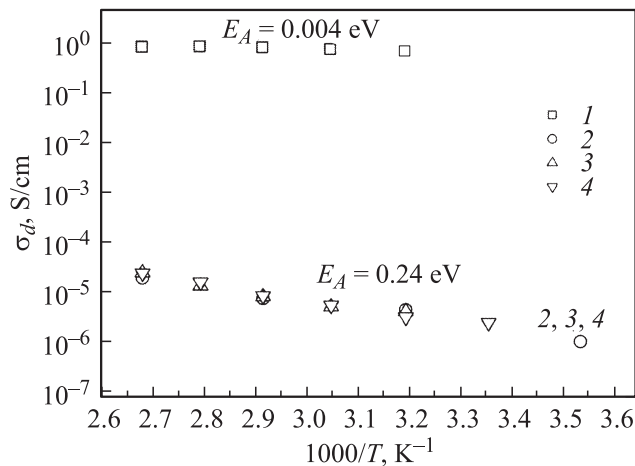


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости слоев ПК при расположении контактов в геометрии „сэндвич“: 1 — свежеприготовленный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при температурах 150, 300, 450°С соответственно.

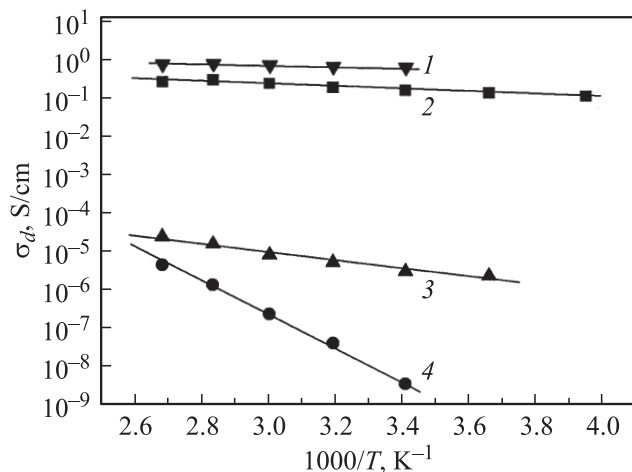


Рис. 4. Сравнение температурных зависимостей проводимости для двух конфигураций контактов: 1, 3 — „сэндвич“; 2, 4 — планарная. 1, 2 — свежеприготовленный образец; 3, 4 — образец, отожженный при 450°С. E_A , эВ: 1 — 0.004, 2 — 0.06, 3 — 0.24, 4 — 0.46.

ского окисления образцов могут быть связаны как с увеличением высоты барьеров на границе кремниевых нанокристаллов, так и с уменьшением концентрации свободных носителей заряда.

Температурные зависимости проводимости слоев ПК в перпендикулярном направлении (расположение контактов в геометрии „сэндвич“) представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что проводимость свежеприготовленного образца высока и очень слабо зависит от температуры, т. е. он проявляет свойства вырожденного полупроводника. При отжиге проводимость уменьшается, но является одинаковой для образцов 2, 3 и 4, отожженных при разных температурах. Энергия активации при

отжиге возрастает и для последнего образца составляет уже 0.24 эВ.

По-видимому, такой вид температурных зависимостей связан с тем, что потенциальные барьеры на границах нанокристаллов возрастают только до температуры отжига 150°С. При достижении данной температуры высота их практически перестает меняться, и электропроводность остается постоянной.

На рис. 4 приводятся сравнение температурных зависимостей проводимостей для обеих конфигураций контактов. Из рисунка видно, что в свежеприготовленном образце планарная проводимость ниже, чем при расположении контактов в конфигурации „сэндвич“. Зная удельную проводимость ПК в двух различных направлениях (вдоль и перпендикулярно поверхности), концентрацию свободных носителей заряда, рассчитанную по ИК спектрам пропускания, и используя формулу, связывающую подвижность носителей заряда с проводимостью образца [15],

$$\mu = \sigma_s / eN$$

(σ_s — проводимость образца, N — концентрация носителей заряда, e — заряд электрона), мы рассчитали подвижность носителей заряда в этих направлениях:

$$\mu_{\parallel} = 0.2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad \mu_{\perp} = 0.9 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}.$$

Такое различие подвижностей может быть обусловлено более значительным влиянием потенциальных барьеров на перенос носителей заряда вдоль поверхности пленки. Если предположить, что свежеприготовленные образцы вырождены, то значения энергии активации и представляют собой высоты потенциальных барьеров для двух указанных направлений. Кроме того, различие в значениях подвижностей может определяться не только высотой потенциальных барьеров в разных направлениях, но и их количеством. Исходя из морфологии ПК можно предположить, что количество барьеров в перпендикулярном направлении пленки направлении меньше.

При отжиге значения проводимости как вдоль, так и перпендикулярно поверхности образца (σ_{\parallel} и σ_{\perp} соответственно) существенно уменьшаются, а анизотропия электропроводности значительно увеличивается. Температурные зависимости анизотропии электропроводности до и после окисления представлены на рис. 5. Увеличение анизотропии электропроводности можно объяснить только различным изменением подвижности носителей заряда вдоль исследованных направлений. Поскольку, как было установлено гравиметрическим методом, пористость изотропных образцов довольно высока, $\sim 70\%$, то в результате окисления на границах практически всех нанокристаллов формируются кислородсодержащие комплексы. Известно, что при окислении ПК уменьшается концентрация свободных дырок за счет захвата их на поверхностные состояния на границах нанокристаллов. В результате

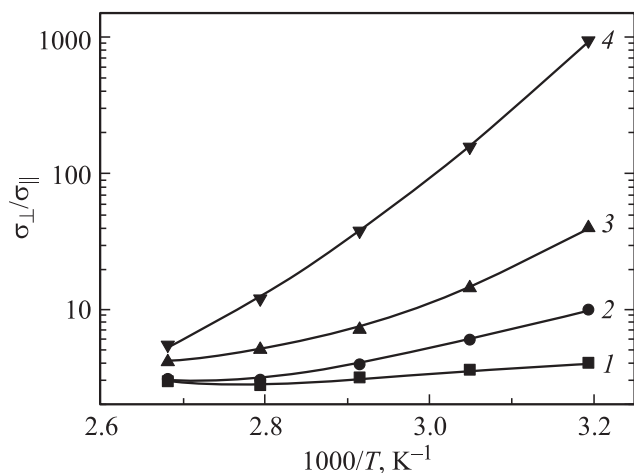


Рис. 5. Температурные зависимости анизотропии электропроводности до и после окисления: 1 — свежеприготовленный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при температурах 150, 300, 450 °С соответственно.

этого увеличивается положительный заряд на поверхности нанокристаллитов, что приводит к увеличению потенциальных барьеров для дырок [16]. В связи с различным количеством потенциальных барьеров вдоль различных кристаллографических направлений и, возможно, с различной их высотой анизотропия проводимости увеличивается при окислении. Таким образом, в результате термического окисления уменьшаются как концентрация свободных дырок, так и их подвижность.

4. Основные результаты и выводы

В данной работе исследовано влияние кратковременного термического отжига на воздухе на электрические свойства пористого кремния. Обнаружено, что для свежеприготовленных слоев ПК, полученных травлением кристаллического кремния с ориентацией поверхности (100), значение электропроводности поперек пленки превышает значение электропроводности вдоль пленки. Из данных электропроводности и концентрации свободных носителей заряда рассчитаны дрейфовые подвижности дырок в ПК для двух направлений: $\mu_{\parallel} = 0.2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_{\perp} = 0.9 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Различие в значениях подвижности может объясняться различием высот потенциальных барьеров на границах нанокристаллов. Установлено, что термический отжиг оказывает различное влияние на электропроводность вдоль и поперек слоя ПК. Анизотропия электропроводности при термическом окислении значительно возрастает, проводимость поперек пленки превышает на несколько порядков проводимость вдоль поверхности. По-видимому, это связано с увеличением потенциальных барьеров на границах нанокристаллов при окислении.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультате МГУ при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-01041-а).

Список литературы

- [1] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D. Calcott. *J. Appl. Phys. Lett.*, **82**, 909 (1997).
- [2] W. Theis. *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 91 (1997).
- [3] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greet. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **17** (10), 6535 (1984).
- [4] Y.H. Xie, W.L. Wilson, F.M. Ross, J.A. Mucha, J.M. Macaulay, T.D. Harris. *J. Appl. Phys.*, **71** (5), 2403 (1992).
- [5] Л.П. Кузнецова, И.А. Ефимова, Л.А. Осминкина, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТТ*, **44**, 780 (2002).
- [6] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Engin. B*, **69–70** (11–12), 11 (2000).
- [7] С.П. Зимин, Е.П. Комаров. *Письма ЖТФ*, **24**, 6 (1998).
- [8] Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, В.Б. Шуман. *ФТП*, **33**, 10 (1999).
- [9] Л.В. Григорьев, И.М. Григорьев, М.В. Заморянская, В.И. Соколов, Л.М. Сорокин. *Письма ЖТФ*, **32**, 17 (2006).
- [10] V. Urbach, E. Axelrod, A. Sa'ar. *Phys. Rev. B*, **75**, 205 330 (2007).
- [11] С.П. Зимин, А.Н. Брагин. *ФТП*, **33**, 4 (1999).
- [12] N. Kunzner, D. Kovalev, L. Diener, E. Gross, V.Yu. Timoshenko, G. Polisski, F. Koch, M. Fujii. *Opt. Lett.*, **26**, 1265 (2001).
- [13] V.Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko, M.G. Lisachenko, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **64**, 085 314 (2001).
- [14] Е.А. Константинова, Л.А. Осминкина, К.С. Шаров, Е.В. Курепина, П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко. *ЖЭТФ*, **126** (10), 857 (2004).
- [15] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., Изд-во иностр. лит., 1962).
- [16] V. Lehmann, F. Hofmann, F. Möller, U. Grüning. *Thin Sol. Films*, **255**, 20 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of thermal annealing on charge carrier transfer in nanostructured silicon layers

E.A. Agafonova⁺, M.N. Martyshov⁺, P.A. Forsh^{+},
V.Yu. Timoshenko^{+*}, P.K. Kashkarov^{+*}*

⁺ Lomonosov Moscow State University
(Physics Department),
119992 Moscow, Russia

^{*} Russian Research Center „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

Abstract The influence of thermal annealing in the air on the conductivity of porous silicon in two different directions (along and across the sample surface) are investigated. The samples studied in the work are prepared by electrochemical etching of single-crystal silicon with the (100) surface orientation. It is found that thermal oxidation influences differently on the conductivity of porous silicon layers measured across and along the surface. The conductivity across the surface of oxidized samples is several orders of magnitude higher than that along it. The results obtained are explained by the model of charge carriers transfer, considering the presence of potential barriers on boundaries of silicon nanocrystals.