

06

Особенности вольт-амперных характеристик и температурные зависимости электропроводности слоев пористого кремния

© Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.Е. Калмыков, А.В. Черняев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный горный институт
(Технический университет)

Поступило в Редакцию 8 сентября 2010 г.

Предложен метод отделения пористого слоя кремния (ПК) от подложки без его деформации, практически исключаящий его деградацию во времени. Измерены ВАХ ПК в температурном диапазоне 255–300 К. Впервые выполнены прямые измерения проводимости и установлен ее активационный характер при прохождении тока параллельно поверхности ПК.

Интерес к исследованию пористого кремния обусловлен электрофизическими и оптическими свойствами данного материала, которые делают его перспективным для различного рода технических применений [1,2].

В зависимости от режимов формирования пористого кремния размер пор и степень пористости могут изменяться в широких пределах. В этом отношении наибольший интерес представляет нанопористый Si с высокой пористостью.

Однако нанопористый кремний ставит перед исследователями ряд проблем. Прежде всего — это быстрое изменение физических свойств образцов со временем (деградация), возникающее, в частности, из-за окисления пористого слоя [3]. Деградация является основной причиной непредсказуемости свойств образцов пористого кремния (ПК), приготовленных по одинаковой методике, и делает его проблематичным для практического использования.

При измерениях электрических свойств возникают дополнительные трудности: малое сопротивление подложки по сравнению с пористым слоем (шунтирование пористого слоя подложкой); возникновение

Характеристики образцов (пористый слой образца № 3 отделялся от подложки; образцы № 3 и 5 герметизировались эпоксидной смолой)

Номер образца	Плотность тока анодирования, mA/cm ²	Время анодирования, min	Схема расположения контактов	Тип контакта
1	10	50	Поперек	Металл
2	10	50	Вдоль	Контактол
3	10	50	"	"
5	50	10	"	"

потенциального барьера на границе пористый слой–металлический контакт и на границе подложка–металлический контакт; существование потенциального барьера на границе пористый слой–подложка.

Подавляющее количество работ (см., например, [4] и ссылки там) посвящено изучению структур металл–металлический контакт–пористый слой–подложка–металлический контакт, в которых все перечисленные трудности могут иметь место. В этом случае транспортные явления изучались при прохождении электрического тока перпендикулярно поверхности ПК. Лишь в некоторых работах использовался пористый слой, отсоединенный от подложки при помощи кратковременного импульса электрического тока высокой плотности. При этом после высушивания ПК под действием внутренних напряжений скручивался и разбивался на мелкие кусочки [5].

Задача данной работы состояла в выявлении механизма транспорта носителей тока в нанопористом кремнии с высокой степенью пористости. Для решения поставленной задачи необходимо было разработать метод изготовления образцов, исключаящий влияние потенциальных барьеров на границах образец–контакт, а также исключаящий (или хотя бы существенно уменьшающий) их деградацию.

Образцы изготавливались методом электрохимического травления поверхности КДБ-10 в 30%-ном водном растворе плавиковой кислоты в течение 10 и 50 min при плотностях тока 10 и 50 mA/cm² (количество электричества, прошедшее через образец при анодировании, было постоянным). Для того чтобы устранить несимметричность ВАХ, свя-

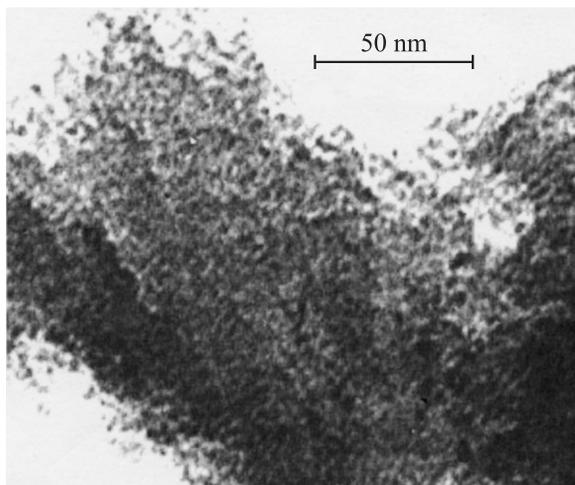


Рис. 1. Электронная микрофотография пористого слоя образцов № 1–3.

занную с малой толщиной образца [6], в данном исследовании изучались образцы с толщиной $d \sim 20 \mu\text{m}$. Схема реактора для формирования пористого слоя приведена в работе [7]. После травления образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались. При монтаже образцов использовались различные схемы расположения контактов, сами контакты делались из различных материалов. Характеристики образцов приведены в таблице.

Структура ПК контролировалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа PHILIPS EM420. Известно, что использование ионного травления при подготовке образцов ПК для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) может исказить структуру ПК. Кроме того, предварительная механическая шлифовка производится в течение длительного времени, что приводит к деградации ПК. Поэтому в данной работе образцы для ПЭМ готовились путем соскабливания чешуек пористого слоя с подложки непосредственно на поддерживающую пленку. Края этих чешуек оказывались прозрачными для электронов с энергией 100 keV. На рис. 1 представлена типичная микрофотография ПК образцов № 1–3, из которой видно, что образец представляет собой нанопористый кремний.

Для электрических измерений образцы монтировались в светонепроницаемой камере. При измерениях ВАХ на образец подавалось пилообразное напряжение от 0 до 10 V со скоростью развертки от 0.43 до 0.11 V/s и переключением направления развертки. В случае относительно низкоомных образцов использовалась схема развертки по току. При снятии температурных зависимостей сопротивления применялось постоянное напряжение (10 V) (или постоянный ток) с периодической сменой полярности.

На образце № 1, для которого применялись металлические контакты (In, Cu), контакты монтировались как на пористый слой, так и на подложку с целью иметь возможность пропускать электрический ток как через пористый слой (поперек слоя), так и отдельно через подложку. Для данного образца наблюдались нелинейные ВАХ диодного типа, причем величина тока в обратном направлении была на 2 порядка меньше, чем в прямом направлении. Существенно, что наличие барьера Шоттки обнаруживается также и на контакте металл–подложка.

При монтаже последующих образцов для исключения влияния контактов был использован промышленный клей на основе суспензии графита „Контактол Радио“ с удельным сопротивлением $0.15 \Omega \cdot \text{см}$.

ВАХ для образца № 2 имели вид, близкий к симметричному. При понижении температуры от комнатной различие между величинами токов возрастало, что может свидетельствовать о наличии барьера на границе пористый слой–подложка.

Образец № 3 готовили следующим образом: пористый слой отделялся от подложки при помощи эпоксидной смолы. Сначала делались контакты на стороне пористого слоя, затем площадь пористого слоя максимального размера заливалась эпоксидной смолой. Через сутки пористый слой отрывался с сохранением целостности слоя и заливался эпоксидной смолой с противоположной стороны для исключения влияния атмосферного кислорода. Таким образом достигалось исключение барьера слой–подложка и обеспечивалось прохождение тока параллельно поверхности пористого слоя, что в корне отличается от предыдущих работ [2,4,5].

ВАХ для образца № 3 слабо различаются при различных направлениях тока через пористый слой во всем диапазоне измеренных температур (300–255 K) (как и следовало ожидать при близких по площади контактах). При изменении направления развертки на ВАХ наблюдается гистерезис (см. вставку к рис. 2), причем при увеличении

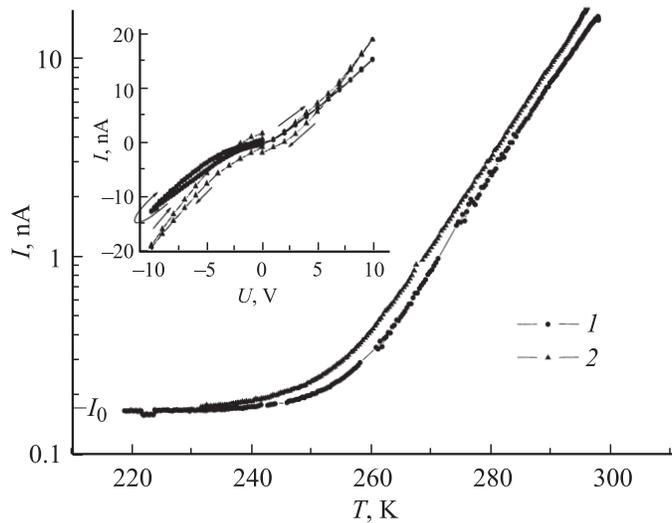


Рис. 2. Температурные зависимости тока $I(T)$ через образец № 3 в режиме источника напряжения $U = +10$ V (условно положительная полярность напряжения): 1 — начальные измерения ($T = 296$ K), 2 — измерения по прошествии 110 дней ($T = 298$ K). Указан ток утечки ($I_0 = 0.165$ nA). На вставке приведены соответствующие ВАХ.

напряжения (по модулю) величина тока имеет большее значение. Электрическое сопротивление образца № 3 без подложки, как и следовало ожидать, оказалось на несколько порядков выше сопротивления образцов с подложкой, причем при уменьшении температуры сопротивление экспоненциально возрастало. Следует подчеркнуть, что в образце № 3 направление электрического тока было параллельно поверхности ПК. ВАХ образца № 3 были сняты повторно через 110 дней. Результат можно видеть на рис. 2, на котором представлены температурные зависимости тока $I(T)$ через пористый слой. Зависимость $I(T)$, снятая повторно, с хорошей точностью повторяет изначальную зависимость $I(T)$. На ВАХ (показанной на вставке к рис. 2) по прошествии 110 дней видны некоторые изменения, что может свидетельствовать о наличии внутренних релаксационных процессов. Из литературных

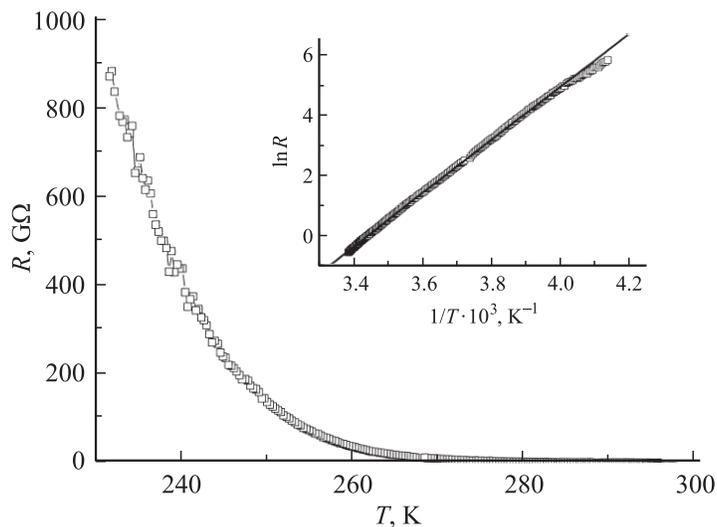


Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образца № 3, рассчитанного из зависимостей $I(T)$ при $U = +10\text{ V}$ с учетом тока утечки. На вставке — зависимость логарифма сопротивления данного образца от обратной температуры. Энергия активации составила 0.77 eV .

данных известно, что за такой промежуток времени пористый слой, оставленный на воздухе, претерпевает существенные изменения [3]. Поэтому полученные нами результаты в целом свидетельствуют об эффективности предложенного способа герметизации образца.

Из рис. 2 видно, что при токах менее 0.5 nA начинается насыщение температурной зависимости тока, что можно связать с увеличением роли токов утечки при уменьшении температуры. Был определен ток утечки по насыщению тока ($I_0 = 0.17\text{ nA}$), и для расчета сопротивления пористого слоя (рис. 3) использовалось скорректированное значение тока. На вставке к рис. 3 показана температурная зависимость сопротивления данного образца в координатах $\ln R - 1/T$; линейность зависимости в диапазоне температур $\Delta T \approx 50\text{ K}$ позволила оценить энергию активации: $E_a = 0.77\text{ eV}$. Отметим, что для образца № 5 (с подложкой) также наблюдался экспоненциальный ход сопротивления с

$E_a = 0.39$ eV. Подобные значения величин энергии активации находятся в соответствии с данными других работ [5,8,9].

Предлагаются различные объяснения высокого сопротивления, наблюдаемого для структур с пористым слоем [2,10,11]. Что касается результатов настоящей работы, экспоненциальное возрастание электрического сопротивления при понижении температуры свидетельствует в пользу значительного уменьшения концентрации носителей, осуществляющих проводимость. Причиной этого может являться захват носителей на ловушки, образованные модуляцией валентной зоны нанокристаллитов кремния вследствие размерного эффекта. Наблюдаемые величины энергии активации можно рассматривать как энергетическую характеристику глубины ловушек.

Таким образом, в настоящей работе предложен метод изготовления образцов, позволяющий:

- исключить возникновение барьера Шоттки на контактах с пористым слоем путем использования суспензии графита;
- исключить влияние подложки на измеряемые величины (разработан неразрушающий способ отделения пористого слоя от подложки, в результате чего целостность слоя сохраняется и исключается его деформация);
- проводить электрические измерения при прохождении электрического тока параллельно поверхности пористого слоя;
- практически исключить деградацию образцов путем заливки пористого слоя эпоксидным клеем (исключение контакта с атмосферным кислородом).

При токе, параллельном плоскости пористого слоя, наблюдается активационный характер проводимости с энергией активации $E_a = 0.77$ eV в диапазоне температур 300–255 К. Данный результат можно рассматривать как энергетическую характеристику глубины ловушек. Активационный характер проводимости наблюдается как на отделенной пленке нанопористого кремния, так и на пористом слое с подложкой.

Различие в энергиях активации образцов № 3 и 5 может быть обусловлено их структурной анизотропией.

Работы выполнены при финансовой поддержке Программы президента РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] Балагуров Л.А. Пористый кремний: Получение, свойства, возможные применения. *Материаловедение*. 1998. В. 1. С. 50–56; В. 3. С. 23–45.
- [2] Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // *Surface Science Reports*. 2000. V. 38. P. 1–126.
- [3] Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е. // *ФТТ*. 2009. Т. 51. В. 12. С. 2289–2295.
- [4] Зимин С.П. // *ФТП*. 2000. Т. 34. В. 3. С. 359.
- [5] Pavesi L., Ceschini M., Mariotto G., Zanghellini E., Bisi O. // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75(2). P. 1118–1126.
- [6] Ven-Chorin M., Moller F., Koch F. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. N 4. P. 2981.
- [7] Сорокин Л.М., Григорьев Л.В., Калмыков А.Е., Соколов В.И. // *ФТТ*. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1316.
- [8] Lee W.H., Lee C., Lang J. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1996. V. 198. P. 911.
- [9] Libianiker Y., Balberg I., Partee J., Shinar J. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1996. V. 198. P. 949.
- [10] Горячев Д.Н., Полисский Г., Сресели О.М. // *ФТП*. 2000. Т. 34. В. 2. С. 227.
- [11] Болотов В.В., Стенькин Ю.А., Росликов В.Е., Кан В.Е., Пономарева И.В., Несов С.Н. // *ФТП*. 2009. Т. 43. В. 7. С. 957.