

Перенос носителей заряда в пористом кремнии

© Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова[†], Н.Н. Смирнова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 августа 2000 г. Принята к печати 29 августа 2001 г.)

Проведено исследование переноса носителей заряда в слоях пористого кремния методом измерения времени пролета в режиме сильной инжекции в интервале температур $T = 290\text{--}350\text{ К}$ и напряженности электрического поля $F = (1.5\text{--}1.7) \cdot 10^4\text{ В/см}$.

Получено, что значения дейфовых подвижностей электронов и дырок составляют $\mu_e \approx 2 \cdot 10^{-3}\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $\mu_h \approx 6 \cdot 10^{-4}\text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 292\text{ К}$ и $F = 4 \cdot 10^4\text{ В/см}$. Установлена экспоненциальная зависимость дрейфовой подвижности от температуры с энергией активации ≈ 0.38 и $\approx 0.41\text{ эВ}$ для электронов и дырок соответственно.

Показано, что характер зависимостей от времени фототока, соответствующего дрейфу носителей заряда, и сверхлинейная зависимость времени пролета от величины, обратной приложенному к образцу напряжению, позволяют использовать представления о токе, ограниченном пространственным зарядом, в условиях аномального дисперсионного переноса.

Экспериментальные данные объяснены в модели переноса, контролируемого захватом носителей на локализованные состояния, распределение которых по энергии вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны описывается экспоненциальным законом с характеристической энергией $\approx 0.03\text{ эВ}$.

Пористый кремний (ПК) привлекает к себе внимание многих исследователей в связи с возможностью создания на его основе многочисленных приборов, в том числе оптоэлектронных. Уже созданы фоторезисторы, солнечные элементы и светоизлучающие диоды [1–3]. Несмотря на многочисленные успешные технологические работы по улучшению качества материала ПК [4–6], пока не удается получить достаточно высокий квантовый выход электролюминесценции (ЭЛ) (в настоящее время он составляет $\approx 0.1\%$ [2,3,6]). Для определения путей повышения квантового выхода электролюминесценции важно знать закономерности движения носителей заряда в электрическом поле. ПК, на основе которого создаются оптоэлектронные приборы, изготавливается на основе кремния как дырочного, так и электронного типа проводимости [3,6]. Однако до последнего времени основное внимание уделялось изучению переноса носителей заряда в ПК, полученном из кремния p -типа [7–9]. В связи с этим в данной работе проведено исследование переноса носителей в ПК, приготовленном из кремния n -типа в интервале напряженностей электрического поля $F = (1.5\text{--}1.7) \cdot 10^4\text{ В/см}$ и температур $T = 290\text{--}350\text{ К}$.

Технология изготовления образцов и методика измерений

Слои пористого кремния были получены электрохимическим способом на материале n -типа с удельным сопротивлением $\rho = 1\text{ Ом} \cdot \text{см}$ (111). Предварительно поверхность исходного материала механически полировалась. Перед анодизацией образцы тщательно обезжиривались и затем промывались в деионизованной воде. Плотность

тока в процессе анодизации составляла 8 мА/см^2 , время процесса 25 мин. Электролит состоял из плавиковой кислоты и изопропилового спирта в соотношении 1:1. Подсветка осуществлялась лампой накаливания 60 Вт.

Образцы для измерений имели структуру типа "сэндвич". Верхний электрод представлял собой напыленный в вакууме полупрозрачный слой алюминия площадью $S = 2.3 \cdot 10^{-2}\text{ см}^2$. Нижним контактом служил кристаллический кремний. Исследования дрейфовой подвижности проводились методом измерения времени пролета носителей заряда через образец [10]. Вблизи верхнего электрода в образце создавалась избыточная концентрация носителей заряда с помощью импульса излучения, получаемого от азотного лазера ИЛГИ-503 с длиной волны 0.337 мкм и длительностью 8 нс. К образцам прикладывалось импульсное напряжение длительностью $\sim 1\text{ мс}$ при наличии времени задержки $\sim 100\text{ мкс}$ между моментами подачи напряжения и импульса излучения. Измерения проводились в режиме сильной инжекции, обеспечивающей протекание в образце тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ).

Результаты измерений и обсуждение

Исследования показали, что зависимость от времени $I(t)$ как дырочного, так и электронного фототоков представляла собой длительный бесструктурный спад тока (рис. 1). Величина тока имела квадратичную зависимость от приложенного к образцу напряжения U и не зависела от интенсивности инжектирующего излучения, что свидетельствовало о достижении режима ТОПЗ [11]. Однако вид кривых фототока не соответствовал идеальному ТОПЗ, для которого характерно наличие максимума на зависимости $I(t)$. В случае идеального ТОПЗ по положению максимума тока определяется время пролета

[†] E-mail: kazakova@pop.ioffe.rssi.ru
Fax: (812) 2471017

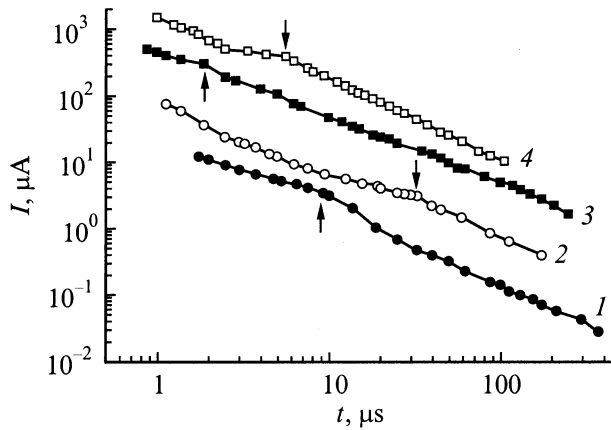


Рис. 1. Зависимость электронного (1,3) и дырочного (2,4) фототоков от времени в слое ПК толщиной 10 мкм при разных температурах, T, K : 1, 2 — 292; 3, 4 — 335. Значения тока для кривых 1, 3 и 4 умножены на 0,25, 1,5 и 5 соответственно.

носителей заряда через образец t_T , которое связано с временем пролета в условиях дрейфа в образце малого заряда t_0 следующим образом:

$$t_T \approx 0.8t_0. \quad (1)$$

Поскольку выражение для t_0 имеет вид

$$t_0 = L^2/\mu U, \quad (2)$$

где L — толщина образца, μ — дрейфовая подвижность, в соответствии с выражением (1) значение дрейфовой подвижности вычисляется по формуле

$$\mu = 0.8L^2/t_T U. \quad (3)$$

В данной работе t_T определялось из кривых $I(t)$ при их перестройке в двойном логарифмическом масштабе по моменту времени, соответствующему изменению характера спада тока от квазистационарного к более резкому (рис. 1). На рис. 1 время пролета отмечено стрелками. Для удобства восприятия зависимостей $I(t)$ на рисунке значения тока для кривых 1, 3 и 4 умножены на 0,25, 1,5 и 5 соответственно.

В работе [12] было показано, что подобный вид переходных ТОПЗ без максимума может наблюдаться при аномальном дисперсионном переносе [13,14], который имеет место в условиях неустановившегося термодинамического равновесия между свободными и захваченными на локализованные состояния носителями заряда. В этом случае в образце дрейфует сильно размытый в пространстве пакет носителей заряда, который характеризуется подвижностью, зависящей от времени, а следовательно, и от L и U . В работе [12] рассматривается модель переноса, контролируемого захватом носителей на локализованные состояния, распределение которых по энергии $g(E)$ описывается экспоненциальной функцией.

Для упрощения расчета полагалось, что $g(E) = g_c$ до некоторого значения энергии $E_1 > E > E_c$, начиная с которого (при $E > E_1$) распределение $g(E)$ подчиняется экспоненциальному закону: $g(E) = g_c \exp(-(E - E_1)/kT_0)$; значения E отсчитывались от края зоны проводимости E_c ; kT_0 — характеристическая энергия экспоненциального распределения. В результате было получено, что выражение для времени пролета принимает вид

$$t_T^* = t_0(0.78)^{1/\alpha}, \quad (4)$$

где

$$\alpha = kT/kT_0. \quad (5)$$

Параметр α имеет значения от 0 до 1 и характеризует степень дисперсионности переноса. Чем меньше величина α , тем больше степень дисперсионности (тем сильнее размыт пакет дрейфующих носителей).

На рис. 2 приведены полученные из экспериментальных кривых значения t_T^* для электронов и дырок в зависимости от величины, обратной приложенному напряжению. Как видно из рисунка, время пролета носителей заряда уменьшалось при увеличении U . Полученные зависимости можно было описать степенной функцией $t_T^* \propto (1/U)^n$. Показатель степени как для электронов, так и для дырок имел значение ~ 1.2 при $T = 292 K$ и уменьшался до ~ 1 при $T = 352 K$.

Так как в условиях аномального дисперсионного переноса $t_0 \propto (1/F)^{1/\alpha}$ [13,14], в соответствии с (4) $t_T^* \propto (1/U)^{1/\alpha}$. Следовательно, $n = 1/\alpha$ и из ее величины было определено значение $\alpha \simeq 0.8$ при комнатной температуре и $\alpha \simeq 1$ при $T = 352 K$.

Таким образом, полученный результат свидетельствует о зависимости дисперсионного параметра α от температуры, что находится в согласии с формулой (5)

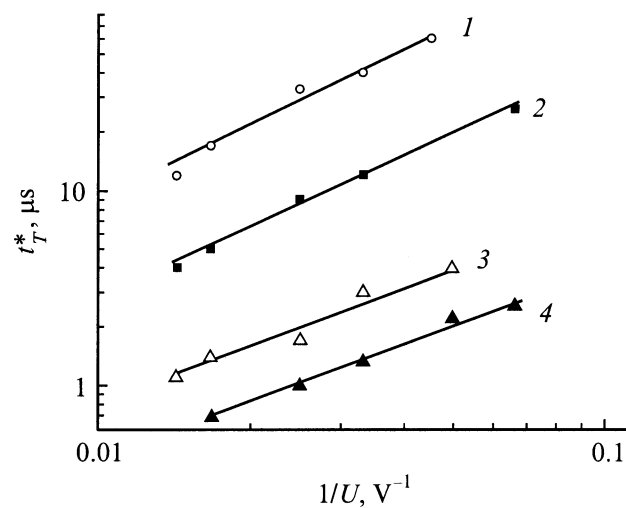


Рис. 2. Зависимость времени пролета для дырок (1,2) и электронов (3,4) в ПК от величины, обратной приложенному напряжению, при разных температурах T, K : 1, 2 — 292; 3, 4 — 352. $L = 10$ мкм.

и позволяет использовать для интерпретации экспериментальных данных представления о ТОПЗ в условиях аномального дисперсионного переноса. Установленное значение $\alpha \simeq 0.8$ при комнатной температуре в соответствии с рассматриваемой моделью переноса предполагает наличие экспоненциального распределения $g(E)$ с характеристической энергией $kT_0 \simeq 0.03$ эВ, как следует из выражения (5).

Отметим, что согласно рассматриваемой модели при экспоненциальном распределении по энергии локализованных состояний, контролирующих перенос, зависимость тока от времени при $t > t_T^*$ может быть описана степенной функцией

$$I(t) \sim t^{-(1+\alpha_f)},$$

при этом значение параметра α_f должно быть равно α , т.е. при комнатной температуре $\alpha_f = 0.8$ и, следовательно, $I(t)|_{t>t_T^*} \propto t^{-1.8}$. Однако в результате анализа экспериментальных данных были установлены значения $\alpha_f = 0.1-0.3$, что свидетельствует о значительно большей степени дисперсионности, чем параметр α . Для объяснения такого расхождения, по-видимому, следует допустить наличие дополнительного размытия дрейфующего пакета, обусловленного распределением носителей заряда по подвижностям вследствие неоднородной структуры слоя ПК [15].

Зависимости $I(t)$ с участком "квазиплато" при $t \leq t_T^*$ удовлетворительно согласуются с рассчитанными $I(t)$ в рассматриваемой модели [12]. Происхождение начального быстрого спада $I(t)$ пока не совсем ясно. Следует отметить, что подобные кривые ТОПЗ ранее наблюдались в α -Si:H [16,17].

Значение дрейфовой подвижности носителей заряда μ определялось по формуле (4), которая при $\alpha = 0.8$ лишь незначительно отличается от выражения (3), имея коэффициент 0.73 вместо 0.8. В результате было получено, что при комнатной температуре и $F = 4 \cdot 10^4$ В/см подвижность электронов составила $\mu_e \approx 2 \cdot 10^{-3}$ см²/В·с, а подвижность дырок $\mu_h \approx 6 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с.

Как известно, в режиме ТОПЗ значение μ может быть определено также и из величины начального тока I_0 и величины тока в максимуме I_m в момент времени $t = t_T$ [11], который в случае идеального ТОПЗ в 2.7 раза превышает I_0 . Проведенное в [12] рассмотрение ТОПЗ в условиях аномального дисперсионного переноса показало, что при $\alpha \leq 0.8$ максимум практически не выделяется на фоне спада $I(t)$ и $I(t_T^*) \leq I_0$, а при $\alpha = 0.8$ величина $I_m \approx I_0$. Причем значение I_0 не существенно отличается от соответствующей величины для идеального ТОПЗ. В связи с этим для оценки величины подвижности нами использовалось выражение для I_0 [11]:

$$I_0/S = \mu \kappa U^2 / 2.25 \cdot 10^{13} L^3, \text{ А/см}^2, \quad (6)$$

где κ — диэлектрическая проницаемость.

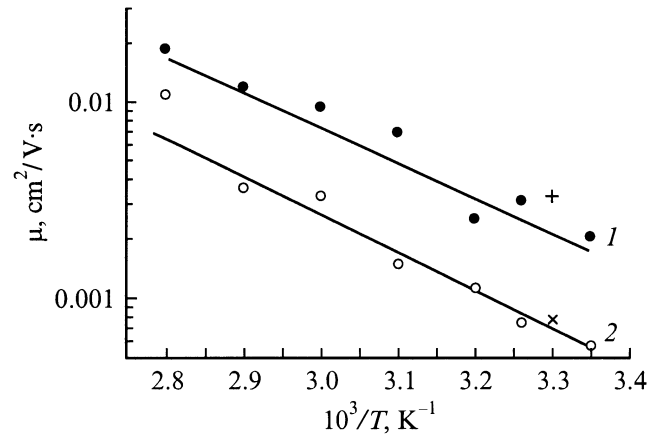


Рис. 3. Зависимость дрейфовых подвижностей электронов (1) и дырок (2) от температуры в ПК. $F = 4 \cdot 10^4$ В/см, $L = 10$ мкм. Крестики соответствуют значениям подвижности, полученным при обратном ходе температуры.

Как правило, I_0 установить не очень просто, вследствие того что его величина маскируется начальным пиком, связанным с процессом установления электрического поля, с обратной диффузией носителей и с движением в области генерации носителей заряда противоположной полярности к инжектирующему электроду [17]. Поэтому, учитывая, что $I(t_T^*) \approx I_0$ при $\alpha = 0.8$, в формулу (6) подставлялось значение тока в момент времени t_T^* . При этом полагалось, что $\kappa = 5$ в соответствии с результатами работы [18]. Таким образом были получены значения $\mu_e \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$ см²/В·с и $\mu_h \approx 3.8 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с, которые оказались близки к определенным из t_T^* . Отметим, что установленные в работе значения μ_e меньше в 4 раза, а μ_h на порядок по сравнению с полученными нами ранее в ПК [9,18]. Установленная разница в величинах подвижности может быть объяснена тем, что образцы, исследованные в данной работе, подверглись длительному хранению на воздухе, в то время как предыдущие измерения были сделаны на свежеприготовленных образцах. Известно, что в свежеприготовленном ПК содержится много водорода. По мере хранения водород в ПК вытесняется атмосферным кислородом [19].

Измерения температурной зависимости дрейфовой подвижности проводились при нагревании образцов в вакууме 10^{-2} Торр. На рис. 3 приведены значения дрейфовой подвижности носителей заряда, полученные в интервале температур 292–352 К при $F = 4 \cdot 10^4$ В/см.

Из установленных данных следует, что температурная зависимость подвижности электронов и дырок в ПК имеет активационный характер. Энергия активации для μ_e составила $\Delta E_e = (0.38 \pm 0.05)$ эВ и для μ_h — $\Delta E_h = (0.41 \pm 0.05)$ эВ. Отметим, что в отличие от работы [9], в которой была установлена такая же энергия активации для μ_h в ПК, приготовленном из кремния p -типа, в данной работе измерения проводились на образцах со стабилизированными свойствами.

При обратном ходе температуры значение подвижности возвращалось практически к исходному. На рисунке эти значения обозначены крестиком.

В соответствии с рассматриваемой моделью переноса, контролируемого захватом на локализованные состояния, энергетическое распределение которых описывается экспоненциальным законом, и в согласии с [13,20] выражение для энергии активации подвижности можно записать в виде

$$\Delta E = E_1 + kT_0 \ln \left(\frac{L}{\sqrt{2}\mu_0\tau_0 F} \right), \quad (7)$$

где μ_0 — подвижность носителей заряда в разрешенной зоне, τ_0 — их время жизни. Подставляя в формулу (7) известные величины kT_0 , L , F и полагая $E_1 = 0.03$ эВ, получаем близкие к экспериментально установленным значениям ΔE_c и ΔE_h при $\mu_0\tau_0 = 10^{-9}$ см²/В.

Следует отметить, что величина $\mu_0\tau_0$ такого же порядка характерна для полупроводников с неупорядоченной структурой. Так, например, в стеклообразном As₂Se₃ $\mu_0\tau_0 = 4 \cdot 10^{-10}$ см²/В [14,21]. Этот факт позволяет говорить о сходстве механизмов переноса носителей заряда в ПК и полупроводниках с неупорядоченной структурой. Проведенный анализ полученных данных допускает существование в запрещенной зоне ПК "хвостов" разрешенных зон. Подобный вывод был сделан также авторами работы [19] при изучении фотолюминесценции в ПК.

Заключение

Таким образом, в проведенной работе показано, что характер зависимостей переходного фототока от времени, соответствующих дрейфу носителей заряда в ПК, может быть описан при использовании представлений о токе, ограниченном пространственным зарядом в условиях аномального дисперсионного переноса.

Определены значения дрейфовой подвижности носителей заряда и ее энергии активации, которые для электронов и дырок составляют $\mu_e \approx 2 \cdot 10^{-3}$ см²/В · с, $\mu_h \approx 6 \cdot 10^{-4}$ см²/В · с при $T = 292$ К и $F = 4 \cdot 10^4$ В/см и $\Delta E_e = (0.38 \pm 0.05)$ эВ и $\Delta E_h = (0.41 \pm 0.05)$ эВ при $F = 4 \cdot 10^4$ В/см соответственно.

Показано, что полученные данные могут быть объяснены в модели переноса, контролируемого захватом носителей заряда на локализованные состояния, энергетическое распределение которых вблизи краев валентной зоны и зоны проводимости описывается экспоненциальной функцией с характеристической энергией ~ 0.03 эВ.

Авторы выражают благодарность Э.А. Лебедеву за ценные замечания, высказанные при обсуждении результатов, и Е.К. Кузнецовой за помощь в работе.

Работа поддержана программой Министерства науки РФ "Физика твердотельных наноструктур" (проекты № 97-1039, № 99-1107) и программой по физике наноструктур Министерства промышленности, науки и технологий РФ (2002 г.).

Список литературы

- [1] L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, A.F. Orlov, B. Unal, D.G. Yarkin. *Abstracts Int. Conf. "Porous Semiconductors — Science and Technology"* (Madrid, Spain, 2000) p. 53.
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [3] B. Das, S.P. McGinnis. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 998 (1999).
- [4] J.A. Roger, M.G. Blanchin, B. Canut, V.S. Teodorescu, S. Letant, J.C. Vial. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, L29 (1999).
- [5] M. Stewart, E.G. Robins, T.W. Geders, M.J. Allen, H.Ch. Choi, J.M. Buriak. *Abstracts Int. Conf. "Porous Semiconductors — Science and Technology"* (Madrid, Spain, 2000) p. 31.
- [6] M. Balucani, V. Bondarenko, G. Lamedica, V.A. Yakovtseva, A. Ferrari. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1960 (1999).
- [7] Э.А. Лебедев, Г. Полицкий, В. Петрова-Кох. *ФТП*, **30**, 1468 (1996).
- [8] E.A. Lebedev, E.A. Smorgonskaya, G. Poliski. *Phys. Rev. B*, **57**, 14 607 (1998).
- [9] Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Смирнова. *ФТП*, **35**, 93 (2001).
- [10] W.E. Spear. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 197 (1969).
- [11] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973). [Пер. с англ.: М.А. Lampert, P. Mark. *Current injection in solids* (N. Y.—London, Academic Press, 1970)].
- [12] M. Silver, E. Snow, D. Wesson, K. Okamoto. *J. Non-Cryst. Sol.*, **66**, 237 (1984).
- [13] A.F. Rudenko, V.I. Arkhipov. *Phil. Mag. B*, **45**, 189 (1982).
- [14] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [15] В.И. Архипов, Э.А. Лебедев, А.И. Руденко. *ФТП*, **15**, 712 (1981).
- [16] C.E. Nebel, R.A. Street. *Phil. Mag. B*, **67**, 721 (1993).
- [17] J. Kočka, O. Klima, E. Šipek, C.E. Nebel, G.H. Bauer, G. Juška, M. Hoheisel. *Phys. Rev. B*, **45**, 6593 (1992).
- [18] Л.П. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев. *ФТП*, **31**, 609 (1997).
- [19] S. Komuro, T. Kato, T. Morikana, P. O'Keeffe, Y. Aoyagi. *J. Appl. Phys.*, **80**, 1749 (1996).
- [20] V.I. Arkhipov, M.S. Iovu, A.I. Rudenko, S.D. Shutov. *Phys. St. Sol. (a)*, **54**, 67 (1979).
- [21] В.И. Архипов, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Руденко. *ФТП*, **21**, 724 (1987).

Редактор Л.В. Беляков

Charge carrier transport in porous silicon

N.S. Averkiev, L.P. Kazakova, N.N. Smirnova

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Charge carrier transport in porous silicon layers has been investigated by the time-of-flight technique in the strong injection regime within the temperature range $T = 290\text{--}350$ K at the electric field intensity of $(1.5\text{--}7) \cdot 10^4$ V/cm.

It has been found that the drift mobility values for electron and holes were $\mu_e \approx 2 \cdot 10^{-3}$ cm²/V · s and $\mu_h \approx 6 \cdot 10^{-4}$ cm²/V · s at $T = 292$ K and $F = 4 \cdot 10^4$ V/cm. It has been established that there is an exponential form of the temperature dependence of the carrier drift mobility, the activation energy being ≈ 0.38 eV and ≈ 0.41 eV for electrons and holes, respectively.

It has been shown that the character of the time dependence of the photocurrent corresponding to the charge carrier drift as well as the superlinear dependence of the transit time on an inverse value of the voltage applied to the sample make it possible to use the model of transient space charge limited current under conditions of anomalous dispersive transport.

Experimental data are explained in terms of the carrier transport controlled by trapping at localized states having the exponential energy distribution near conduction and valence band edges with the characteristic energy ≈ 0.03 eV.