

Тензорезистивный эффект в слоях пористого кремния с различной морфологией

© С.П. Зимин[¶], А.Н. Брагин

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000 Ярославль, Россия

(Получена 22 июля 2003 г. Принята к печати 25 сентября 2003 г.)

Исследовано влияние упругой деформации изгиба на электропроводность пористого кремния с различной морфологией пор и с различными свойствами обедненных областей вокруг пор. Пористые слои были сформированы методом анодного электрохимического травления на кремниевых пластинах *p*- и *n*-типа проводимости и обладали пористостью 5–68%. Показано, что характер наблюдаемых изменений электропроводности пористого кремния при деформации зависит от структурных особенностей пористого материала. Для объяснения полученных результатов использованы различные физические модели переноса носителей заряда в пористом кремнии.

1. Введение

Пористый кремний (ПК) является одним из перспективных материалов современной электроники. Возможности использования ПК в качестве буфера при гетероэпитаксии, активных элементов полупроводниковых приборов, а также составляющих частей устройств ультразвуковой электроники и т.д. требуют детального изучения механических свойств пористых слоев. Информация о механических характеристиках ПК в научной литературе крайне ограничена, а сведения об исследовании тензорезистивного эффекта в материале полностью отсутствуют. Цель настоящей работы заключалась в комплексном изучении тензорезистивного эффекта в слоях ПК с различной морфологией и величиной пористости.

Известно, что ПК может обладать величиной пористости в широком интервале значений от 3 до 95%. Сложность проведения любых исследований с применением ПК заключается в необходимости постоянного учета структурных параметров пористого материала. В наших работах [1] было показано, что электрические свойства ПК в зависимости от величины пористости, морфологии пор и особенностей формирования обедненных областей вокруг пор могут быть подразделены на четыре группы. При этом в каждой из четырех групп (ПК1–ПК4) имеет место свой механизм дрейфа носителей заряда, что определяет не только величину электропроводности материала, но и характер ее изменения при вариации температуры, освещенности и т.д. Для ПК 1-й группы (ПК1), где пористость невелика, а процессы обеднения носителями заряда отсутствуют, дрейф носителей заряда происходит по монокристаллическому остову и описывается в рамках теории эффективной среды в модели „кремний + поры“. Для ПК 2-й группы (ПК2) характерна невысокая пористость и наличие областей обеднения вокруг пор. В этом случае транспорт носителей осуществляется по обедненным

участкам кремниевой матрицы согласно теории эффективной среды в модели „кремний + поры + (обедненные области)“. Для ПК 3-й группы (ПК3), где величина пористости не превышает 50%, а процессы обеднения охватывают все межпоровое пространство, характерен перенос носителей по обедненной кремниевой матрице, который описывается теорией сильно компенсированных разупорядоченных полупроводников с мелкомасштабными флуктуациями. ПК 4-й группы (ПК4) характеризуется высокой пористостью и наличием продуктов электрохимических реакций в объеме материала, которые обволакивают кремниевые нанокристаллы. Состав этой оболочки в зависимости от условий анодирования может быть различным и изменяться от аморфного гидrogenизированного кремния $a\text{-Si:H}$ до оксидных фаз SiO_x . В этих случаях дрейф носителей может происходить по-разному: либо по достаточно низкоомной оболочке $a\text{-Si:H}$, либо путем перескоков между нанокристаллитами через оксидные прослойки.

В работах [2–5] было показано, что пористые слои различных групп по-разному реагируют на такие внешние воздействия, как термообработка при 450–550°C в инертной среде или электронное облучение высокоэнергетичными электронами с энергией 2 МэВ. При проведении исследований в рамках данной работы мы попытались решить две основные задачи. Во-первых, необходимо было описать количественные характеристики тензорезистивного эффекта в слоях ПК, относящихся ко всем четырем группам ПК1–ПК4. Во-вторых, интересно было проанализировать, как изучаемые явления для пористых слоев с различной морфологией могут быть объяснены в рамках предположенных в работе [1] физических моделей транспорта носителей. Для этого возникла необходимость параллельного измерения тензорезистивного эффекта на образцах исходного монокристаллического кремния (МК), изготовленных в соответствующих кристаллографических ориентациях.

[¶] E-mail: zimmin@univ.uniyar.ac.ru

Таблица 1. Условия получения и параметры пористых слоев

Группа ПК	Подложка	Условия получения	P , %	d_p , мкм
ПК1	n^+ -Si(Sb), (111)	$j = 10 \text{ мА/см}^2$, $t = 40$ мин, водный раствор HF (48%)	23	48
ПК2	n -Si(P), (100)	$j = 10 \text{ мА/см}^2$, $t = 50$ мин, водный раствор HF (48%)	5	100
ПК3	p^+ -Si(B), (111)	$j = 10 \text{ мА/см}^2$, $t = 30$ мин, водный раствор HF (48%)	20	42
ПК4	n^+ -Si(Sb), (111) p^+ -Si(B), (111)	$j = 50 \text{ мА/см}^2$, $t = 10\text{--}60$ мин, водный раствор HF (48%): изопропиловый спирт = 1:1	48–60	72–121

2. Эксперимент

Пористые слои были получены при помощи анодного электрохимического травления кремниевых пластин по методу жидкостного контакта Унно–Имаи [6]. При вариации типа легирующей примеси в кремнии, состава электролита, а также условий анодирования оказалось возможным сформировать пористые структуры, имеющие пористость P от 5 до 68% и относящиеся ко всем четырем группам по классификации [1]. Величины плотности тока анодирования j и времени электрохимической обработки t приведены в табл. 1. Удельное сопротивление кремния для получения ПК1 составляло 0.01, ПК2 — 4.5, ПК3 — 0.03, ПК4 — 0.01 и 0.03 Ом · см. Удаление аморфизированной пленки с поверхности ПК проводилось методами плазмохимического травления. Пористость образцов определялась гравиметрическим методом. Толщина слоев пористого кремния d_p составляла 40–120 мкм. Методами рентгеновской дифрактометрии было установлено, что в образцах ПК4 фаза продуктов электрохимических реакций близка по свойствам к аморфному кремнию.

Исследуемые образцы двухслойных структур ПК/МК, а также контрольные образцы исходного МК нарезались в виде полосок размерами $20 \times 5 \text{ мм}^2$, при этом длинная сторона была параллельна базовому срезу кремниевой пластины. На поверхности ПК или МК методом термовакуумного напыления наносились алюминиевые электрические контакты с последующим вжиганием при температуре 300°C в течение 10 мин. Тестовые структуры наклеивались на консольную балку постоянного сечения, изготовленную из пружинной стали, один конец которой был жестко закреплен, а другому сообщался изгиб, определяющий упругую деформацию растяжения или сжатия. Длинная сторона образцов ориентировалась вдоль оси балки.

Величина относительной деформации ε определялась из выражения

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{ah}{L^3} c, \quad (1)$$

где a — расстояние от центра образца до свободного конца балки, h — толщина балки, L — длина балки, c — величина изгиба в вертикальном направлении. Де-

формация изгиба с растяжением или сжатием слоя ПК соответствовала условиям $\varepsilon > 0$ и $\varepsilon < 0$ соответственно. При этом известно [7], что в случае слабого однородного изгиба (упругой деформации) каждый элемент объема исследуемого образца деформируется так же, как и при простом одноосном нагружении, с деформацией вдоль оси, соответствующей для всех исследованных образцов кристаллографическому направлению базового среза кремниевой пластины.

Применяемые в эксперименте величины деформаций ε находились в интервале $\pm 1 \cdot 10^{-3}$. Это на порядок превышает собственные механические деформации в ПК [8], что позволяло не учитывать вклад последних при анализе экспериментальных результатов. Измерения проводимости тестовых структур производились как в условиях затемнения, так и в режиме дополнительной подсветки в видимой области спектра. После снятия деформирующего усилия для всех структур наблюдалось восстановление величины проводимости до начальных значений, что свидетельствует о реализации условий упругой деформации. При многократных измерениях на образцах ПК всех групп отмечалась хорошая повторяемость результатов, связанная со стабильностью структуры материала в применяемом интервале деформаций. Для количественной характеристики тензорезистивного эффекта использовались величины относительного изменения сопротивления $\Delta R/R_0$ и коэффициента тензочувствительности материала $K_T = \Delta R/(R_0\varepsilon)$, где R_0 — сопротивление образца в исходном состоянии, ΔR — изменение электрического сопротивления образца при деформации.

Учитывая, что удельное сопротивление ПК для всех четырех групп сильно отличается [1], были использованы различные методики электрических измерений, которые позволяли определять величину сопротивления непосредственно слоя ПК [3].

3. Результаты

Измерение тензорезистивного эффекта на образцах монокристаллического кремния n -типа проводимости показало, что при деформации изгиба с растяжением тестовых структур их электрическое сопротивление

Таблица 2. Влияние деформации на относительное изменение сопротивления пористых слоев различных групп и соответствующего исходного МК (*n*-Si или *p*-Si)

Материал	Деформация $\varepsilon = 10^{-3}$			
	в условиях затемнения		в режиме подсветки	
	$\Delta R/R_0$ (сжатие)	$\Delta R/R_0$ (растяжение)	$\Delta R/R_0$ (сжатие)	$\Delta R/R_0$ (растяжение)
ПК1	0.050	-0.012	0.051	-0.011
n^+ -Si(Sb) ₁ (111)	0.046	-0.007	0.044	-0.008
ПК2	0.098	-0.019	0.082	-0.025
n -Si(P) ₁ (100)	0.076	-0.019	0.079	-0.017
ПК3	0.048	-0.010	-0.035	0.120
p^+ -Si(B) ₁ (111)	-0.032	0.100	-0.030	0.100
ПК4	Тензорезистивный эффект отсутствует			

уменьшалось, а при сжатии — увеличивалось. Для кремния *p*-типа проводимости ситуация была обратной. Этот факт хорошо известен для кремниевых тензорезисторов [9] и соответствует случаям отрицательного и положительного коэффициента тензочувствительности для кремния с электронным и дырочным типом проводимости соответственно. Величины относительного изменения сопротивления МК и структур ПК/МК при максимальной величине деформации приведены в табл. 2. Из анализа таблицы следует, что для ПК ситуация не такая предсказуемая, как для МК, и в условиях затемнения для всех образцов ПК1–ПК3, независимо от вида легирующей примеси в исходном кремнии, сопротивление увеличивается при деформации изгиба со сжатием пористого слоя и уменьшается при его растяжении. Еще одной особенностью явилось то, что в слоях ПК4 тензорезистивный эффект в рамках точности эксперимента не проявлялся. Величина коэффициента K_T в исследуемых слоях ПК1–ПК3 в условиях затемнения имела отрицательный знак и зависела от величины ε . Зависимости коэффициента тензочувствительности от величины деформации для образцов ПК1, ПК2 и ПК3 в условиях затемнения и подсветки представлены на рис. 1–3 соответственно. Здесь же для сравнения приведены результаты для контрольных структур исходного МК.

4. Обсуждение результатов

Относительное изменение электрического сопротивления ПК1 при деформации не превышало 5% (табл. 2) и было близко к аналогичному параметру для исходного кремния. Дополнительная подсветка не влияла на величину тензoeffекта. Сходство тензорезистивных свойств для ПК1 и исходного сильно легированного сурьмой кремния (рис. 1) объясняется отсутствием обедненных областей в ПК1. В этом случае удельное сопротивление пористого материала, согласно теории эффективной

среды [10], описывается формулой

$$\rho_p = \rho_s \frac{1 + P}{1 - P}, \quad (2)$$

где ρ_s и ρ_p — удельное сопротивление исходного кремния и пористого слоя соответственно. Согласно (2), изменения электрических свойств ПК1 при механической деформации должны быть идентичны аналогичным изменениям в исходном кремнии, поскольку упругая деформация не влияет на величину пористости P в пористом материале.

ПК2 в условиях затемнения обладал большей тензочувствительностью по сравнению с исходным монокристаллическим Si (прямые 3 и 1 на рис. 2). Однако в режиме подсветки наблюдалось уменьшение коэффициента тензочувствительности до значений, близких к данным для исходного кремния. В то же время для монокристаллического кремния не было выявлено существенной зависимости тензорезистивных свойств от

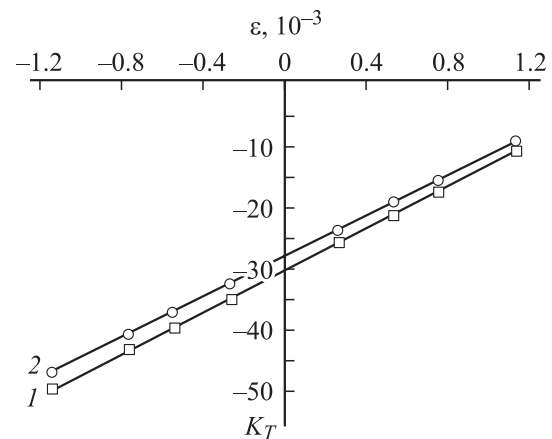


Рис. 1. Зависимости коэффициента тензочувствительности K_T от величины деформации ε для ПК1 и исходного кремния n^+ -Si(Sb): 1 — пористый Si, 2 — монокристаллический Si.

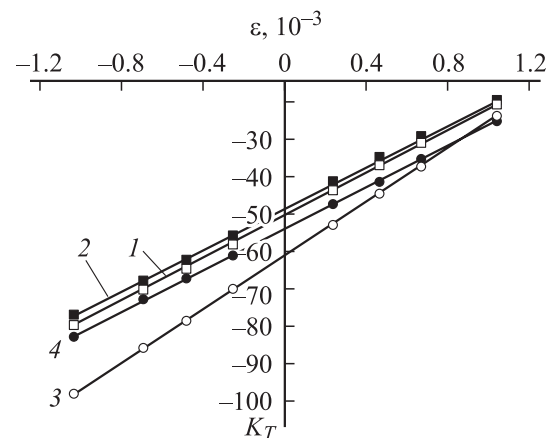


Рис. 2. Зависимости коэффициента тензочувствительности от деформации для слоя ПК2 (3, 4) и исходного кремния (1, 2). 1, 3 — в условиях затемнения; 2, 4 — в режиме дополнительной подсветки.

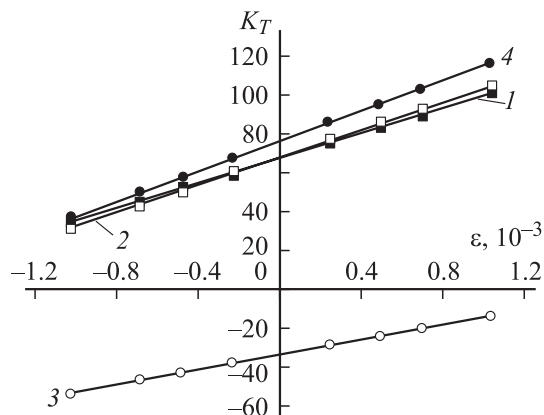


Рис. 3. Зависимости коэффициента тензочувствительности от деформации для образца ПК3 (3, 4) и соответствующего исходного кремния (1, 2). 1, 3 — в условиях затемнения; 2, 4 — в режиме дополнительной подсветки.

освещенности. Такой набор экспериментальных фактов объясняется существованием высокоомных обедненных областей вокруг пор. При учете обедненных областей удельное сопротивление пористого материала в рамках теории эффективной среды записывается при помощи выражения

$$\rho_p = \rho_s \frac{1 + P^*}{1 - P^*}, \quad (3)$$

где P^* — величина эффективной пористости материала, включающая не только объем порового пространства, но и объем, занимаемый обедненными областями. Увеличение коэффициента тензочувствительности для ПК2 по сравнению с исходным кремнием связано с вкладом обедненных областей. Уменьшение K_T для ПК2 в режиме подсветки происходит в результате увеличения концентрации носителей заряда в обедненных областях, вследствие чего материал по величине удельного сопротивления за счет уменьшения эффективной пористости приближается к исходному МК.

На образцах ПК3 был обнаружен (рис. 3) эффект изменения знака коэффициента тензочувствительности с отрицательного на положительный при дополнительной подсветке. Кроме этого, значения K_T при подсветке стали близки к данным для исходного МК. Объяснить такое необычное поведение можно следующим образом. Известно [1], что в слоях кремния с невысокой пористостью, сформированных на p^+ -Si(B), проявляется эффективный электронный тип проводимости. Это связано с сильным уменьшением концентрации дырок в монокристаллической матрице ПК3, в результате чего проводимость материала приближается к собственной. Этот факт объясняет появление отрицательного знака коэффициента тензочувствительности в условиях затемнения. При подсветке наблюдается сильное увеличение концентрации дырок в ПК3, тип проводимости материала становится дырочным, что подтверждается измерениями термоэдс. В результате этого знак K_T становится положительным, характерным для кремниевых тензорезисторов p -типа проводимости.

Исследования, выполненные на слоях ПК4, позволили установить, что материал в пределах ошибки эксперимента не обладает тензорезистивными свойствами даже при максимальных деформациях. Данный факт находится в соответствии с моделью транспорта носителей заряда в ПК4 по оболочке из аморфного кремния, обволакивающей кремниевые кристаллиты [1,3]. В работе [11] показано отсутствие тензорезистивного эффекта в аморфном гидрогенизированном кремнии a -Si:H при относительной деформации 2%, что на порядок превышает величину деформаций, используемых в данной работе.

5. Заключение

Таким образом, результаты выполненных исследований по влиянию упругой механической деформации на электрическую проводимость пористого кремния (ПК) с различной морфологией позволили установить наличие индивидуального отклика пористых слоев различных групп ПК1–ПК4 на деформационное воздействие. Важно отметить, что описанные результаты для ПК всех четырех групп соответствуют предложенным для них физическим моделям транспорта носителей заряда. В ходе дальнейшей работы предстоит проанализировать зависимость тензорезистивных свойств внутри каждой группы от величины пористости и оценить температурную стабильность коэффициента тензочувствительности.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования РФ Е02-3.4-423.

Список литературы

- [1] С.П. Зимин. ФТП, 34, 359 (2000).
- [2] С.П. Зимин, А.Н. Брагин. ФТП, 33, 476 (1999).
- [3] S.P. Zimin, D.S. Zimin, Yu.V. Ryabkin, A.N. Bragin. Phys. St. Sol. (a), 182, 221 (2000).
- [4] С.П. Зимин, Е.П. Комаров. Письма ЖТФ, 24 (6), 45 (1998).
- [5] С.П. Зимин, А.Н. Брагин, Ю.В. Рябкин. Тез. докл. Всеросс. науч. конф. „Физика полупроводников и полуметаллов“ (СПб., Россия, 2002) с. 59.
- [6] K. Imai, H. Unno. IEEE Trans. Electron Dev., 31, 297 (1984).
- [7] С.А. Антипов, И.А. Батаронов, А.И. Дрожжин, А.М. Рощупкин. ФТП, 27, 937 (1993).
- [8] G. Dolino, D. Bellet. In: *Properties of porous silicon*, ed. by L. Canham (Malvern, UK, DERA, 1997) p. 118.
- [9] Л.С. Ильинская, А.Н. Подмарьков. Полупроводниковые тензодатчики (М., Энергия, 1966) с. 119.
- [10] Е.В. Кучис. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования (М., Радио и связь, 1990).
- [11] H. Gleskova, S. Wagner, Z. Suo. J. Non-Cryst. Sol., 206–269, 1320 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

Tensoresistive effect in porous silicon films with different morphology

S.P. Zimin, A.N. Bragin

Demidov Yaroslavl State University,
150000 Yaroslavl, Russia

Abstract The influence of an elastic bending deformation on the electrical conductivity of porous silicon with different pores morphology and different properties of depleted regions around the pores is investigated. Porous layers with the porosity within 5–68% were obtained during an anodic electrochemical treatment of *p*-Si and *n*-Si wafers. It is shown that the character of the conductivity changes due to the deformation of porous silicon depends on the porous material structural peculiarities. Various physical models of the charge-carriers transport in porous silicon were used for the explanation of the results obtained.