

Динамическая электропроводность анизотропно наноструктурированного кремния

© П.А. Форш[†], М.Н. Мартышов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 25 июля 2005 г. Принята к печати 5 сентября 2005 г.)

Исследованы частотные зависимости электропроводности и емкости анизотропного пористого кремния, полученного путем электрохимического травления пластин монокристаллического кремния p -типа с ориентацией поверхности (110). Обнаружено, что во всем исследованном диапазоне частот (5 Гц–13 МГц) и температур (170–370 К) величина электропроводности по направлению наибольшего размера кремниевых нанокристаллов значительно выше, чем по направлению их наименьшего размера. На основе анализа экспериментальных данных показано, что основной причиной анизотропии электрического транспорта является анизотропия кремниевых нанокристаллов, составляющих исследуемые образцы пористого кремния.

PACS: 72.15.Cz, 72.30.+q

1. Введение

Пористый кремний (ПК), получаемый электрохимическим травлением монокристаллического кремния [1], может рассматриваться как модельный объект для изучения оптических и фотоэлектрических свойств систем, содержащих кремниевые нанокристаллы [2]. В последнее время интерес исследователей вызывают образцы ПК с анизотропией формы нанокристаллов. Во многом это связано с обнаружением в таких структурах сильной оптической анизотропии, в частности двулучепреломления в слоях ПК, выращенных на сильно легированных кремниевых пластинах с ориентацией поверхности (110) [3]. На данный момент большинство работ посвящено исследованию линейных [2–4] и нелинейных [5] оптических свойств анизотропного ПК и обсуждению возможностей применения полученных результатов для создания сенсоров [3,6] и фотонных приборов [5,7]. Недавно была обнаружена анизотропия статической электропроводности и фотопроводимости в слоях ПК [8,9]. Данное свойство связывалось с анизотропией формы кремниевых нанокристаллов, поэтому можно ожидать аналогичной анизотропии для динамической электропроводности. Отметим, что исследование частотной зависимости анизотропии динамической электропроводности в ПК важно для понимания процессов переноса носителей заряда в ансамблях анизотропных кремниевых нанокристаллов.

В данной работе методом импеданс-спектроскопии исследованы слои анизотропного ПК при различных ориентациях приложенного электрического поля относительно основных кристаллографических направлений в плоскости слоев, что позволило получить данные по частотным зависимостям анизотропии электропроводности и емкости в структурах анизотропных кремниевых нанокристаллов.

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследованные в работе слои ПК получались методом электрохимического травления монокристаллических пластин p^{++} -Si : В ($\rho = 1\text{--}5\text{ мОм}\cdot\text{см}$) 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 соответствовало пористости образца около 60% [4]. 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 70 мкм. Известно (см. [10]), что получаемый указанным выше способом ПК состоит из кремниевых остатков (нанокристаллов) с размерами порядка 10–100 нм, вытянутых вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$.

Для измерения электрических характеристик на поверхности образцов напылялись алюминиевые контакты в двух различных конфигурациях, позволяющие осуществить перенос носителей заряда вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$ (вдоль которой вытянуты нанокристаллы) и перпендикулярно ей (т.е. параллельно оси $[001]$). Расстояние между контактами составляло 0.1 мм. Схематично расположение контактов на поверхности исследованных образцов показано на вставке к рис. 1.

Частотные зависимости электропроводности измерялись с помощью импеданс-анализатора HP 4192A в интервале частот от 5 Гц до 10 МГц. Измерения проводились при различных температурах в интервале $T = 170\text{--}370\text{ К}$. Перед измерениями образец отжигался в вакууме при давлении $P = 10^{-3}\text{ Па}$ при температуре $T = 130^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, что приводило к стабилизации его электрических свойств.

[†] E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

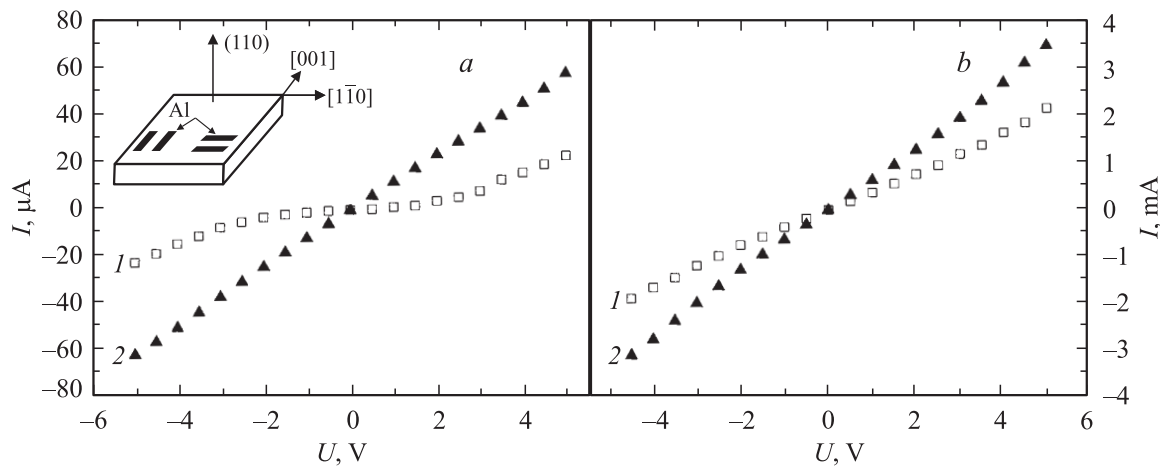


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики для случая переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений $[001]$ (a) и $[1\bar{1}0]$ (b), измеренные при комнатной температуре. Частота переменного сигнала: 1 — 5 Гц, 2 — 10 МГц. На вставке — схема расположения электрических контактов на поверхности образца.

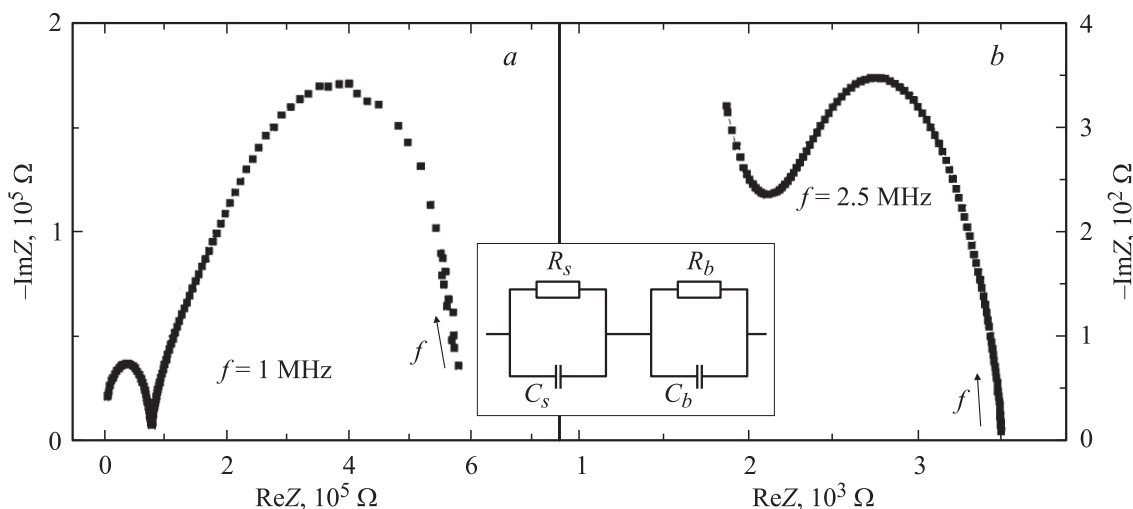


Рис. 2. Зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im}Z$) от действительной ($\text{Re}Z$), полученные при комнатной температуре, для кристаллографических направлений $[001]$ (a) и $[1\bar{1}0]$ (b). Стрелками показано направление увеличения частоты. На вставке приведена одна из возможных эквивалентных электрических схем исследованных структур.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В исследованных диапазонах температур и частот переменного сигнала вольт-амперные характеристики (ВАХ) симметричны относительно полярности приложенного напряжения. На рис. 1, a, b приведены ВАХ, измеренные при комнатной температуре при двух значениях частоты переменного сигнала, в случаях переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений $[001]$ (a) и $[1\bar{1}0]$ (b). Из рисунка видно, что ВАХ, являющиеся нелинейными при малых частотах переменного сигнала, становятся линейными с увеличением частоты. Нелинейные стационарные ВАХ, полученные нами ранее для анизотропного ПК [6], интерпретировались в рамках эффекта Пула-Френкеля.

В случае эффекта Пула-Френкеля [11] электропроводность образца экспоненциально зависит от корня квадратного из приложенного напряжения [8]. Анализ полученных в настоящей работе ВАХ показал, что даже при частоте 5 Гц наблюдается более слабая, чем в эффекте Пула-Френкеля, зависимость электропроводности от приложенного напряжения. Это может быть связано с тем, что в случае динамической электропроводности для наблюдения эффекта Пула-Френкеля необходимо прикладывать большие амплитуды сигнала, превышающие напряжения смещения для статической электропроводности.

Нелинейность ВАХ может быть связана с наличием в структуре потенциальных барьеров. Тот факт, что ВАХ являются линейными при высоких частотах, может объясняться уменьшением с частотой роли потенциаль-

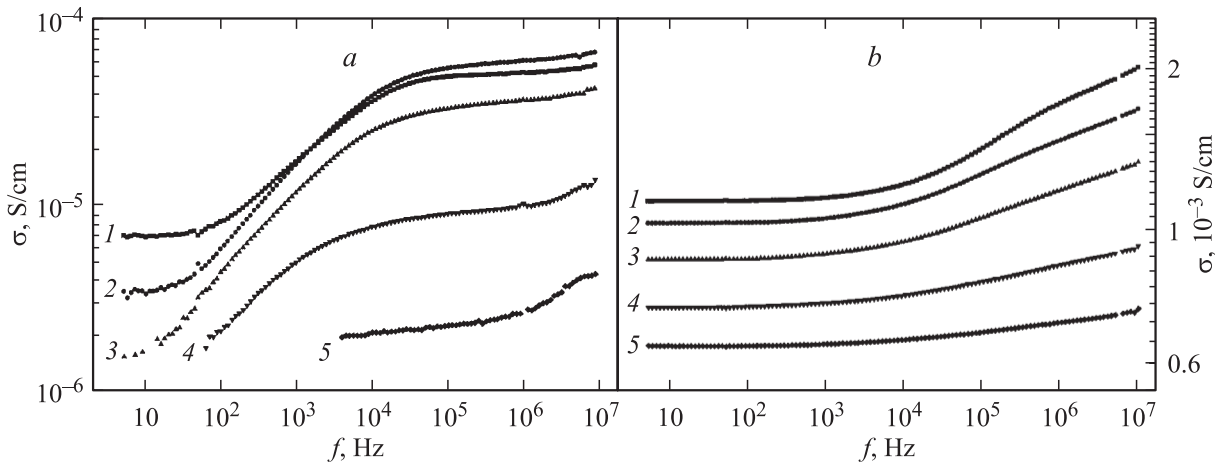


Рис. 3. Частотные зависимости удельной электропроводности для кристаллографических направлений [001] (а) и [110] (b), полученные при различных температурах T , К: 1 — 370, 2 — 330, 3 — 270, 4 — 210, 5 — 170.

ных барьеров в процессах переноса носителей заряда. В случае электрического транспорта вдоль оси [001] нелинейность ВАХ на низких частотах более ярко выражена, чем для переноса вдоль оси [110]. Это свидетельствует о том, что влияние потенциальных барьеров на перенос носителей заряда вдоль оси [001] сильнее, чем вдоль оси [110].

На рис. 2, а, б показаны зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im} Z$) от действительной ($\text{Re} Z$), измеренные при комнатной температуре, для переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений [001] (а) и [110] (б). Аналогичные зависимости были получены во всем интервале указанных в работе температур. На вставке к рис. 2 приведена одна из возможных эквивалентных схем, позволяющая описать представленные зависимости. На эквивалентной схеме имеются две параллельные RC -цепочки, соединенные последовательно между собой. Одна цепочка ($R_b C_b$) описывает влияние на перенос носителей заряда потенциальных барьеров, которые могут существовать как на контактах электродов (Al) с ПК, так и на границах между нанокристаллами. В этом случае R_b представляет собой общее сопротивление, а C_b — общую зарядовую емкость всех имеющихся в структуре потенциальных барьеров. Другую цепочку ($R_s C_s$) можно отождествить с сопротивлением (R_s) и емкостью (C_s) самой кремниевой структуры, уже без учета потенциальных барьеров. Заметим, что сопротивление R_s может существенно превышать сопротивление монокристаллической подложки, из которой был получен ПК. Это связано со значительным уменьшением концентрации свободных дырок за счет захвата их на состояния ловушек, возникших в результате травления. Импеданс представленной эквивалентной схемы, очевидно, определяется выражением

$$Z = \frac{R_s}{1 + i2\pi f R_s C_s} + \frac{R_b}{1 + i2\pi f R_b C_b}, \quad (1)$$

где f — частота, i — мнимая единица.

При низких частотах переменного сигнала электрический транспорт носителей заряда определяется главным образом сопротивлением потенциальных барьеров, поскольку $R_b \gg R_s$. С увеличением частоты сигнала сопротивление R_b начинает „шунтироваться“ емкостью C_b . Это приводит к тому, что при больших частотах перенос носителей заряда определяется $R_s C_s$ -цепочкой.

Частотные зависимости удельной электропроводности для двух указанных в работе кристаллографических направлений, измеренные при разных температурах, представлены на рис. 3, а, б. Электропроводность (удельная) рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{l}{ad} \text{Re} \left(\frac{1}{Z} \right), \quad (2)$$

где l — расстояние между контактами, a — длина контактов, d — толщина образца. В случае переноса носителей заряда вдоль кристаллографической оси [110] (рис. 3, б) на частотной зависимости электропроводности наблюдаются два участка. На первом участке, при частотах $f < 10^3$ кГц, σ практически не зависит от частоты во всем интервале исследованных температур. При больших частотах наблюдается второй участок, характеризуемый ростом электропроводности с частотой. В случае электрического транспорта вдоль кристаллографической оси [001] характер частотной зависимости электропроводности несколько иной (рис. 3, а). В частности, рост σ с частотой начинается при гораздо меньших значениях f , чем в случае электрического транспорта вдоль оси [110].

Обсуждая полученные результаты, заметим, что частотная зависимость электропроводности микро-ПК (с характерным размером нанокристаллов менее 5 нм), как правило, интерпретируется на основе модели прыжкового механизма переноса носителей заряда между локализованными состояниями нанокристаллов [12,13]. В случае исследуемого мезопористого ПК со средним

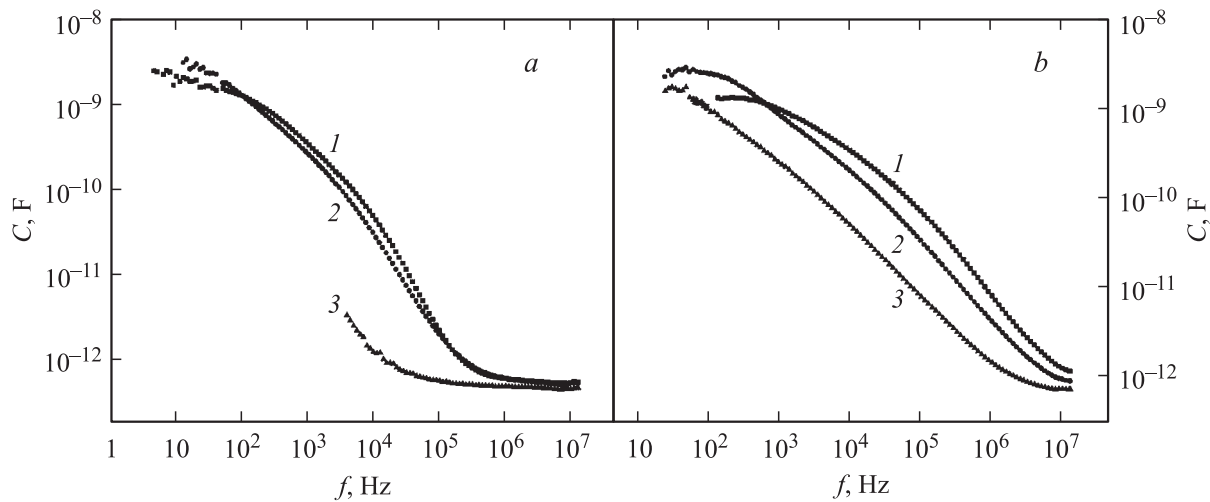


Рис. 4. Частотные зависимости емкости для кристаллографических направлений $[001]$ (a) и $[1\bar{1}0]$ (b), полученные при различных температурах T , К: 1 — 370, 2 — 270, 3 — 170.

размером нанокристаллов порядка 10–100 нм квантово-размерный эффект не столь значительный, поэтому можно считать, что энергетическая зонная диаграмма для кремниевого нанокристалла такая же, как и для объемного кремния. В этом случае перенос носителей заряда (дырок) может происходить по делокализованным состояниям валентной зоны. Наличие барьеров между нанокристаллами приводит к активационной зависимости подвижности носителей заряда [8,9]:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_b/kT). \quad (3)$$

Здесь E_b — высота потенциального барьера, μ_0 — предэкспоненциальный множитель. Если, следуя работам [8,9], предположить, что высота потенциальных барьеров вдоль кристаллографической оси $[001]$ выше, чем вдоль оси $[1\bar{1}0]$, то подвижность носителей заряда вдоль оси $[001]$ будет ниже, чем вдоль оси $[1\bar{1}0]$. Поскольку подвижность зависит от высоты потенциального барьера экспоненциально, на эквивалентной схеме это приведет к сильному различию в значениях R_b , — значение R_b вдоль оси $[001]$ будет значительно выше, чем вдоль оси $[1\bar{1}0]$. В то же время емкости C_b могут отличаться не столь заметно.

При низких частотах переменного сигнала электропроводность вдоль оси $[1\bar{1}0]$ практически не изменяется с частотой (рис. 3, b). Отсутствие зависимости σ от частоты переменного сигнала характерно для переноса носителей по делокализованным состояниям. Как уже было сказано, на низких частотах проводимость определяется главным образом сопротивлением потенциальных барьеров R_b . При увеличении частоты сопротивление R_b „шунтируется“ емкостью C_b , что приводит к наблюдаемому в эксперименте росту электропроводности. Поскольку сопротивление R_b вдоль направления $[001]$ существенно больше, чем для направления $[1\bar{1}0]$, „шунтирование“ его соответствующей емкостью

будет происходить при более низких частотах. Поэтому рост σ в случае электрического транспорта вдоль оси $[001]$ начнется при более низких частотах, чем в случае электрического транспорта вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (рис. 3).

Частотные зависимости емкости для различных кристаллографических направлений и температур показаны на рис. 4, a, b. Чтобы не загромождать рисунок, зависимости приведены только для трех температур. Для определения емкости использовалась формула

$$C = \frac{\text{Im}(\frac{1}{Z})}{2\pi f}. \quad (4)$$

Как видно из рис. 4, емкость структуры существенно уменьшается с увеличением частоты. В области низких частот емкость определяется зарядовой емкостью имеющихся в структуре барьеров. С увеличением частоты зарядовая емкость барьеров C_b падает. Это может быть связано с тем, что при больших частотах заряженные состояния, определяющие барьерную емкость, не успевают перезаряжаться. При больших частотах емкость системы описывается в основном емкостью C_s и заметно слабее зависит от частоты.

На рис. 5 показаны частотные зависимости анизотропии электропроводности, определяемой как отношение электропроводности σ_1 (вдоль направления $[1\bar{1}0]$) к электропроводности σ_2 (вдоль оси $[001]$), для различных температур. Во всем исследованном интервале частот и температур выполняется соотношение $\sigma_1/\sigma_2 \gg 1$. В то же время величина σ_1/σ_2 максимальна в области низких частот и температур. Как показано на вставке к рис. 5, отношение σ_1/σ_2 демонстрирует сильный рост при $T < 270$ К. Напротив, при $T > 270$ К анизотропия электропроводности практически перестает зависеть от температуры. Это может свидетельствовать о различных

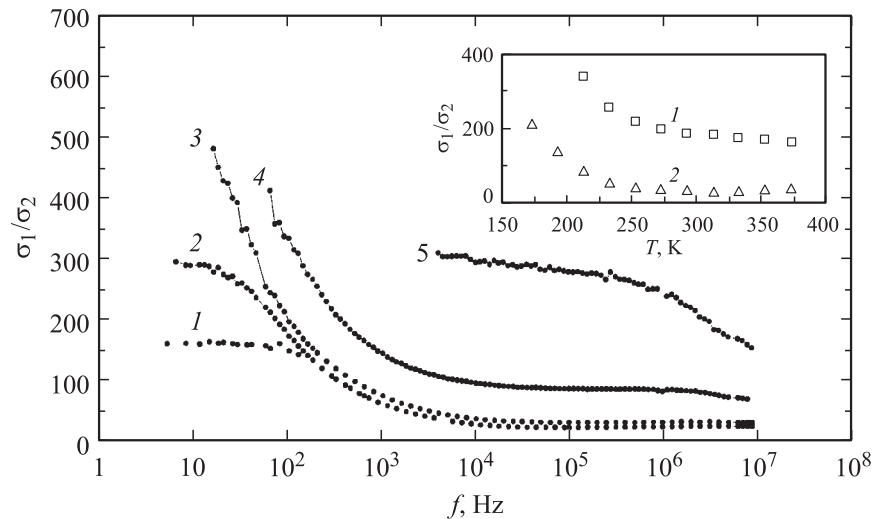


Рис. 5. Частотные зависимости анизотропии электропроводности (σ_1/σ_2), полученные при различных температурах T , К: 1 — 370, 2 — 330, 3 — 270, 4 — 210, 5 — 170. На вставке приведены температурные зависимости σ_1/σ_2 для различных частот: 1 — $f = 100$ Гц, 2 — $f = 1$ МГц.

механизмах электрического транспорта на переменном сигнале для указанных температурных интервалов.

Анизотропия электропроводности при высоких частотах, так же как и анизотропия оптических свойств, в ансамблях анизотропных кремниевых нанокристаллов может быть описана на основе модели эффективной среды [14], когда влияние потенциальных барьеров на электрический транспорт не существенно. В случае низких частот основное влияние на перенос носителей заряда, по-видимому, оказывают потенциальные барьеры. Поэтому анизотропия электропроводности может быть объяснена различной высотой потенциальных барьеров в кристаллографических направлениях $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Из данных рис. 5 видно, что значительная анизотропия электропроводности сохраняется на частотах вплоть до 10 МГц и при повышенных температурах. Это свидетельствует о том, что основной причиной анизотропии электрического транспорта является анизотропия кремниевых нанокристаллов, составляющих исследуемые образцы ПК.

4. Заключение

Таким образом, в работе исследованы частотные зависимости проводимости и емкости анизотропных наноструктурированных кремниевых слоев. Полученные результаты указывают на существенное влияние потенциальных барьеров между нанокристаллами на электрический транспорт. Во всем исследованном интервале частот и температур электропроводность вдоль оси $[1\bar{1}0]$ (где кремниевые нанокристаллы имеют наибольшие размеры) значительно выше, чем вдоль оси $[001]$ (где кремниевые нанокристаллы имеют наименьшие размеры). На низких частотах переменного сигнала анизотропия

электропроводности может быть объяснена различием высот потенциальных барьеров, расположенных на границах нанокристаллов, для различных направлений. На высоких частотах анизотропия электропроводности, так же как и анизотропия оптических свойств в ансамблях анизотропных кремниевых нанокристаллов, может быть описана на основе модели эффективной среды. Значительная анизотропия электропроводности на частотах порядка 10 МГц делает исследуемый вид ПК перспективным с точки зрения применения в быстродействующих электронных устройствах.

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки РФ и выполнялась на оборудовании ЦКП физического факультета МГУ.

Список литературы

- [1] A. Uhlir. *Bell Syst. Techn. J.*, **35**, 333 (1956).
- [2] O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi. *Surf. Sci. Rep.*, **38**, 1 (2000).
- [3] D. Kovalev, G. Polisski, J. Diener, H. Heckler, N. Künzner, 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. Künzner, E. Gross, J. Diener, F. Koch. *Phys. Rev. B*, **67**, 113 405 (2003).
- [5] L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, A.B. Fedotov, L.P. Kuznetsova, D.A. Sidorov-Biryukov, P.K. Kashkarov, A.M. Zheltikov, D. Kovalev, N. Künzner, E. Gross, J. Diener, G. Polisski, F. Kosh. *Appl. Phys. B*, **73**, 31 (2001).
- [6] N. Künzner, E. Gross, J. Diener, D. Kovalev, V.Yu. Timoshenko, D. Wallacher. *J. Appl. Phys.*, **94**, 4913 (2003).
- [7] P.K. Kashkarov, L.A. Golovan, A.B. Fedotov, A.I. Efimova, L.P. Kuznetsova, V.Yu. Timoshenko, D.A. Sidorov-Biryukov, A.M. Zheltikov, *J. Haus. J. Opt. Soc. Amer.*, **B19**, 2273 (2002).
- [8] П.А. Форш, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **38**, 626 (2003).

- [9] P. Forsh, D. Zhigunov, L. Osminkina, V. Timoshenko, P. Kashkarov. Phys. Status Solidi (c), **2**, 3404 (2005).
- [10] N. Kunzner, D. Kovalev, J. Diener, E. Gross, V.Yu. Timoshenko, G. Polisski, F. Koch, M. Fujii. Optics Lett., **26**, 1265 (2001).
- [11] J. Frenkel. Phys. Rev., **54**, 647 (1938).
- [12] M. Ben-Chorin, F. Moller, F. Koch, W. Schirmacher, M. Eberhard. Phys. Rev. B, **51**, 2199 (1995).
- [13] E. Lampin, C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan. Phys. Rev. B, **58**, 12044 (1998).
- [14] D. Stroud. Phys. Rev. B, **12**, 3368 (1975).

Редактор Т.А. Полянская

AC conductivity of the anisotropically nanostructured silicon

F.A. Forsh, M.N. Martyshov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov

Moscow State M.V. Lomonosov University,
Physics Department,
119992 Moscow, Russia

Abstract Frequency-dependent electrical conductivity and capacity of porous silicon formed by electrochemical etching of heavily boron-doped (110)-oriented monocrystalline silicon wafers have been investigated. In the whole investigated range of frequency (5 Hz–13 MHz) and temperature (170–370 K) the conductivity along the direction of a larger size of silicon nanocrystals is considerably higher than that along the direction of a smaller one. It has been shown that the main cause of the electrical transport anisotropy is the shape anisotropy of silicon nanocrystals characteristic to samples investigated.