

ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СЛОЯХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

*П. А. Форш**, *М. Н. Мартышов*, *А. П. Латышева*,
А. С. Воронцов, *В. Ю. Тимошенко*, *П. К. Кашкаров*

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

Поступила в редакцию 29 мая 2007 г.

В работе путем совместных измерений электропроводности и концентрации свободных носителей заряда, определяемой из ИК-спектров поглощения, оценена величина подвижности (подвижности по проводимости) основных носителей заряда в слоях пористого кремния *n*- и *p*-типов. Для выяснения процессов, определяющих подвижность в пористом кремнии, использовалась адсорбция донорных и акцепторных молекул, в результате которой происходило изменение локальных электрических полей в структуре. Установлено, что адсорбция акцепторных и донорных молекул на пористый кремний соответственно *p*- и *n*-типов, приводит к сильному увеличению электропроводности, которое связано как с повышением концентрации свободных носителей заряда, так и с увеличением их подвижности. Рост подвижности носителей заряда в результате адсорбции указывает на ключевую роль потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов и может быть связан с уменьшением их высоты при адсорбции.

PACS: 73.23.-b, 72.20.-i, 78.30.-j

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее быстро развивающихся в настоящее время направлений современной физики является исследование электрических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых низкоразмерных систем. Изучение полупроводниковых нанокристаллов, состоящих из кремния, актуально, потому что данный химический элемент составляет основу современной полупроводниковой электроники. Пористый кремний (ПК) может рассматриваться как объект для изучения оптических и электронных свойств систем, содержащих ансамбли связанных кремниевых нанокристаллов, поскольку он довольно прост в получении и его свойства могут быть легко варьируемы в процессе получения и последующей обработки [1, 2].

В последнее время интерес к ПК связан еще и с перспективами создания на его основе газовых сенсоров [3–5]. Действительно, особенностью ПК является его большая удельная поверхность, достигающая величины около $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [6]. Это обуслов-

ливает высокую адсорбционную активность данного материала, вследствие чего окружающая среда оказывает заметное влияние на его свойства. Исследование влияния адсорбции молекул на оптические и электрические свойства ПК может пролить свет на механизмы генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в наноструктурированных полупроводниках, поскольку адсорбция позволяет изменять локальные электрические поля в структуре. К настоящему времени подробно изучено влияние адсорбции различных газов на ИК-спектры поглощения и определяемую из них концентрацию свободных носителей заряда [7–10]. Однако исследованиям влияния адсорбции молекул на электропроводность (σ) ПК в литературе внимания практически не уделено. Имеются данные о влиянии на электропроводность ПК адсорбции молекул диоксида азота NO_2 . Обнаружено [5, 11, 12], что адсорбция молекул NO_2 приводит к возрастанию проводимости ПК *p*-типа. При этом электропроводность увеличивается значительно сильнее, чем концентрация свободных дырок, определяемая из ИК-спектров поглощения [12]. Данный факт указывает на увеличение подвижно-

*E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

сти носителей заряда в процессе адсорбции. В работе [12] увеличение электропроводности в результате адсорбции интерпретируется в рамках модели токов, ограниченных пространственным зарядом. В то же время в работе не оценивается величина подвижности носителей заряда и ее изменение при адсорбции. В работе [13] изучено влияние адсорбции молекул аммиака (NH_3) на перенос носителей заряда в ПК n -типа. Авторы данной работы обнаружили возрастание тока при адсорбции. Увеличение тока было объяснено увеличением в результате адсорбции концентрации свободных электронов. Предположительно донором электронов в зону проводимости ПК являются сами молекулы NH_3 . Однако вопрос об изменении подвижности электронов в результате адсорбции донороподобных молекул в работе не обсуждается.

В данной работе исследовано влияние адсорбции акцепторных и донорных молекул на электропроводность слоев ПК p - и n -типов с целью выяснения особенностей переноса носителей заряда в наноструктурированных полупроводниках. В качестве акцепторных молекул были выбраны молекулы йода (I_2), а в качестве донорных — молекулы аммиака (NH_3). Совместно с измерениями электропроводности регистрировались ИК-спектры пропускания и отражения для определения концентрации свободных носителей заряда. Это позволило оценить значения подвижности (подвижности по проводимости) электронов и дырок в ПК, а также их изменения в результате адсорбции использованных активных молекул.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы пористого кремния формировались на монокристаллических пластинах c -Si n - и p -типов проводимости, выращенных по методу Чохральского, с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 1–6 мОм · см путем электрохимического травления в растворе $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при плотности тока травления $j = 30 \text{ мА/см}^2$. Пористость пленок (p) составляла примерно 70%. Средний размер пор был порядка 10 нм. Отделение пленки от подложки осуществлялось после окончания процесса порообразования путем кратковременного (около 2 с) увеличения плотности тока до 600 мА/см². Толщина отделенных слоев пористого кремния $d \approx 50 \text{ мкм}$. Эксперименты проводились на

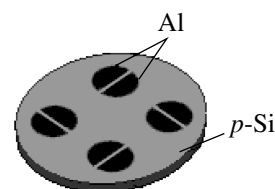


Рис. 1. Вид образца с напыленными алюминиевыми контактами

серии из пяти образцов, обладающих одинаковыми структурными свойствами.

Измерения пропускания инфракрасного излучения выполнялись на ИК фурье-спектрометре RX I фирмы Perkin Elmer в спектральном интервале 400–6000 см^{-1} . Для адсорбционных измерений использовалась вакуумная ИК-ячейка и вакуумная система фирмы Varian, позволяющая достигать степени вакуумирования образца 10^{-6} – 10^{-5} Торр. Одновременно с измерениями ИК-спектров пропускания определялась величина электропроводности с помощью пикоамперметра/источника напряжения Keithley 6487. Для проведения электрических измерений на поверхность образцов напылялись алюминиевые контакты, расстояние между которыми составляло порядка 0.3 мм (рис. 1). При этом предполагается, что алюминий не проникает внутрь пор и ток идет по всей толщине образца, поскольку расстояние между контактами значительно превышает толщину пленки ПК.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 2 в качестве примера показаны типичные спектры пропускания $T(\nu)$ для слоев ПК p -типа, полученные в вакууме (кривая 1) и в случае адсорбции йода при различных значениях давления (кривые 2 и 3). Характерные провалы в пропускании на частотах 2200 и 2900 см^{-1} соответствуют поглощению излучения на валентных связях Si-H_x ($x = 1, 2, 3$) и валентных связях C-H (в CH , CH_2 , CH_3). Монотонное уменьшение пропускания обусловлено поглощением ИК-излучения на свободных носителях заряда [7]. Видно, что при адсорбции молекул I_2 наклон монотонной составляющей зависимости $T(\nu)$ увеличивается, что говорит об увеличении концентрации свободных носителей заряда. Спектральные зависимости коэффициента пропускания, имеющие аналогичные монотонные составляющие, были получены и при адсорбции молекул NH_3 на образцы ПК n -типа. Спектральные зави-

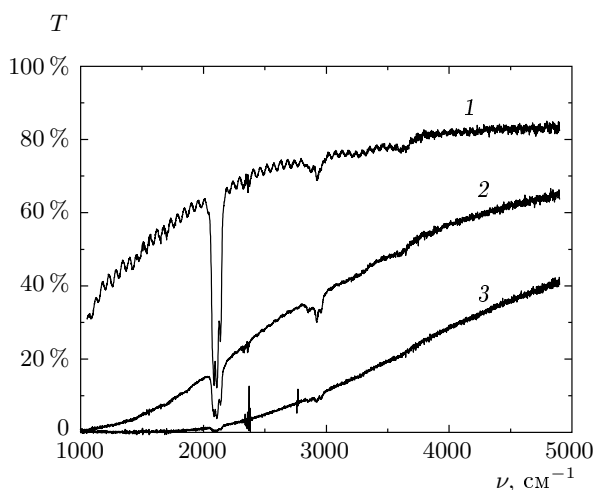


Рис. 2. Типичные спектры пропускания для образцов ПК *p*-типа в вакууме (1) и при адсорбции молекул I₂ при давлении *P* = 0.03 Торр (2) и при давлении *P* = 0.13 Торр (3)

симости коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ определялись на основе измеренных спектров пропускания согласно соотношению

$$\alpha(\nu) = -\frac{\ln \left[\frac{T(\nu)}{(1-R(\nu))^2} \right]}{d}, \quad (1)$$

где $R(\nu)$ — коэффициент отражения. Характер поглощения в области монотонной составляющей спектра пропускания для исследованных образцов ПК может быть описан классической моделью Друде в условиях слабого рассеяния. В этом случае из спектров $\alpha(\nu)$ можно оценить концентрацию свободных носителей заряда в образцах. Согласно [14, 15], концентрация свободных носителей заряда в ПК может быть рассчитана по формуле

$$N_{e(h)} = \frac{\alpha n N_{Si}}{(1-p)\alpha_{Si} n_{Si}}, \quad (2)$$

где N_e, N_h — концентрации свободных электронов и дырок; $n_{Si}, N_{Si}, \alpha_{Si}$ — показатель преломления, концентрация свободных носителей заряда и коэффициент поглощения для подложки кристаллического кремния, из которой был сформирован ПК; n, α — показатель преломления и коэффициент поглощения для ПК. Для определения коэффициента поглощения α_{Si} измерялся спектр ИК-поглощения для *c*-Si, из которого получался ПК. Значения α_{Si} и α брались на одной длине волны. Пористость p рассчитывалась гравиметрическим способом, а показатель преломления n определялся из интерференци-

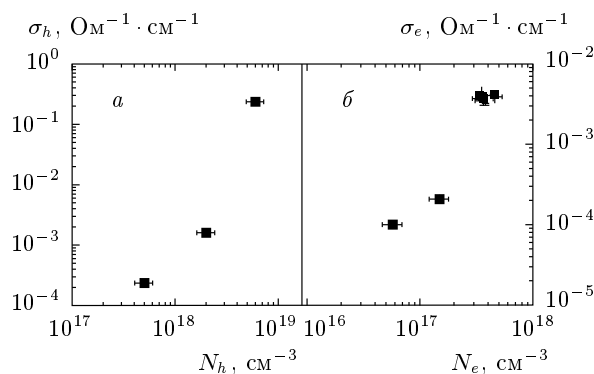


Рис. 3. Зависимости удельной электропроводности от концентрации свободных носителей заряда, определяемой из спектров пропускания, для образцов ПК *p*-типа (а) и *n*-типа (б)

онных осцилляций на спектре в области значений длин волн, при которых рассчитывались α_{Si} и α .

На рис. 3 приведены зависимости удельной электропроводности σ_h и σ_e для ПК соответственно *p*- и *n*-типов от рассчитанной из спектров ИК-поглощения концентрации свободных дырок N_h и электронов N_e . Удельная электропроводность рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \frac{l}{ad} \Sigma, \quad (3)$$

где Σ — электропроводность, l — расстояние между контактами, a — длина контактов, d — толщина образца. Погрешности измерений электропроводности не превышают размера точек. Погрешности определения концентрации свободных носителей заряда приведены на рисунке. На рис. 3 видно, что величина электропроводности резко (сильнее, чем по линейному закону) увеличивается с ростом концентрации свободных носителей заряда. Последнее свидетельствует об изменении в результате адсорбции не только концентрации свободных носителей заряда, но и их подвижности. Изменение подвижности носителей заряда в ПК *p*-типа при заполнении пор насыщенными парами жидкостей с различными диэлектрическими проницаемостями было зафиксировано в работе [15]. Авторы работы [15] объяснили увеличение подвижности носителей заряда в результате адсорбции изменением эффективной диэлектрической проницаемости ПК, которое приводит к изменению напряженности электрического поля, действующего на свободные носители заряда. В нашем случае подобное объяснение не может быть использовано. При адсорбции молекул I₂ и NH₃ диэлектрическая проницаемость меняется пренебрежимо сла-

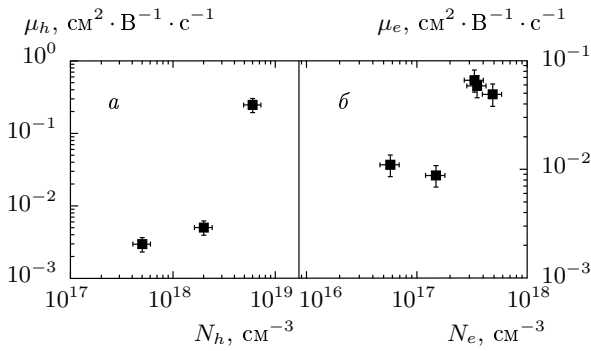


Рис. 4. Зависимости величины подвижности от концентрации свободных носителей заряда, определяемой из спектров пропускания, для образцов ПК *p*-типа (*a*) и *n*-типа (*б*)

бо, так как в результате адсорбции не наблюдается значительного изменения показателя преломления *n* (не изменяется период интерференционных осцилляций на спектрах пропускания при адсорбции).

Величину подвижности (подвижности по проводимости) для дырок (μ_h) и электронов (μ_e) можно оценить по формулам [16]

$$\mu_h = \frac{\sigma_h}{eN_h}, \quad (4)$$

$$\mu_e = \frac{\sigma_e}{eN_e}, \quad (5)$$

где *e* — элементарный заряд. Зависимости подвижности от концентрации свободных дырок и электронов для образцов ПК *p*- и *n*-типов представлены на рис. 4. Величина подвижности дырок в исследованных образцах ПК *p*-типа в вакууме составляет около $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, что по порядку величины согласуется со значениями дрейфовой подвижности дырок в ПК, полученными в работах [17,18] с помощью времяпролетной методики. Проведенные оценки величины подвижности электронов в образцах ПК *n*-типа показали, что $\mu_e \approx 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Авторы работы [19] получили такое же значение ($\mu_e = 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) для дрейфовой подвижности электронов в ПК *n*-типа. Необходимо отметить, что в работах [17–19] использовался ПК, полученный из более высокоомных пластин *c*-Si, чем у нас. Следовательно, исследованные в работах [15–17] образцы обладали меньшими размерами пор и кремниевых нанокристаллов. Кроме того, дрейфовая подвижность учитывает захват носителей заряда на состояния ловушек, в то время как подвижность по проводимости определяется для заряда, движущегося по зоне

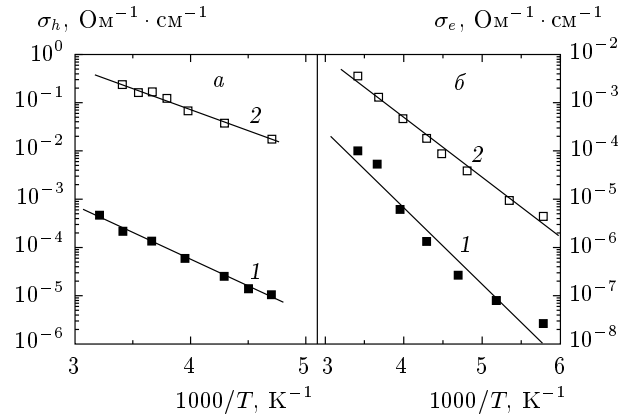


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности для образцов ПК *p*-типа (*a*) и *n*-типа (*б*), полученные в вакууме (кривые 1) и при адсорбции молекул I_2 (кривая 2 на рис. *a*) и NH_3 (кривая 2 на рис. *б*)

делокализованных состояний, без учета его захвата на ловушки [16].

С учетом погрешности измерений можно сказать (рис. 4), что подвижность не уменьшается с ростом концентрации свободных носителей заряда. На рис. 4 видно, что при максимальной концентрации свободных носителей заряда величина подвижности значительно выше, чем при исходной концентрации, которая была до адсорбции. Величина подвижности в случае наличия потенциальных барьеров на границах нанокристаллов должна зависеть от высоты данных потенциальных барьеров. При адсорбции активных молекул высота потенциальных барьеров может изменяться за счет перезарядки поверхностных состояний. В случае уменьшения высоты потенциальных барьеров подвижность будет возрастать и приводить к нелинейной зависимости электропроводности от концентрации свободных носителей заряда (см. рис. 3).

На рис. 5 приведены температурные зависимости электропроводности образцов ПК *p*-типа (*a*) и *n*-типа (*б*), измеренные в вакууме (кривые 1) и после адсорбции активных молекул при давлении насыщенных паров (кривые 2). Видно, что температурные зависимости электропроводности имеют активационный характер и описываются выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (6)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель. Тот факт, что в результате адсорбции характер температурной зависимости электропроводности не изме-

няется, указывает на наличие одного и того же механизма проводимости до и после адсорбции. Поскольку в исследованных образцах размеры нанокристаллов велики (средний размер превышает 10 нм) и, следовательно, квантово-размерный эффект пренебрежимо мал, перенос носителей заряда по делокализованным состояниям кремниевых нанокристаллов, по-видимому, является определяющим. На рис. 5 видно, что энергии активации температурных зависимостей электропроводности до и после адсорбции различаются. Для ПК *p*-типа они составляют значения $E_a = 0.22$ эВ и $E_a = 0.17$ эВ соответственно до и после адсорбции. Для образцов *n*-типа в вакууме $E_a = 0.31$ эВ, а после адсорбции $E_a = 0.25$ эВ. Изменение энергии активации может происходить за счет смещения уровня Ферми к краям зон при увеличении концентрации свободных носителей заряда и за счет изменения высоты потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовано влияние адсорбции донорных молекул NH_3 и акцепторных молекул I_2 на перенос носителей заряда в слоях мезопористого кремния. В результате измерений были получены значения подвижности электронов и дырок в ПК *n*- и *p*-типов. Показано, что адсорбция активных молекул не изменяет механизма переноса носителей заряда в ПК. Величина электропроводности возрастает в результате адсорбции, благодаря увеличению концентрации и подвижности свободных носителей заряда. Увеличение подвижности свободных носителей заряда может быть связано с уменьшением высоты потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов при адсорбции. Изменение подвижности в процессе адсорбции и приводит к наблюдаемой в эксперименте нелинейной зависимости электропроводности от концентрации свободных носителей заряда.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования физического факультета МГУ при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-02-08023-офи_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bisia, Stefano Ossicini, and L. Pavesic, *Surface Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
2. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
3. M. Rocchia, E. Garrone, F. Geobaldo et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **197**, 365 (2003).
4. M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino et al., *Chem. Int. Ed.* **42**, 5032 (2003).
5. L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo et al., *Mater. Sci. Engin. B* **69–70**, 210 (2000).
6. L. T. Canham and A. J. Groszek, *J. Appl. Phys.* **72**, 1558 (1992).
7. Е. А. Константинова, Л. А. Осминкина, К. С. Шаров и др., *ЖЭТФ* **126**, 857 (2004).
8. Л. А. Осминкина, А. С. Воронцов, Е. А. Константинова и др., *ФТП* **39**, 482 (2005).
9. А. В. Павликов, Л. А. Осминкина, И. А. Белогородов и др., *ФТП* **39**, 1385 (2005).
10. M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino et al., *Angew. Chem.* **42**, 5031 (2003).
11. E. Garrone, S. Borini, P. Rivolo et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **197**, 103 (2003).
12. S. Borini, A. M. Rossi, L. Boarino et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **872**, J18.30.1 (2005).
13. N. P. Mandal, S. Dey, and S. C. Agarwal, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **737**, F.3.51.1 (2003).
14. V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, and F. Koch, *Phys. Stat. Sol. (b)* **222**, R1 (2000).
15. V. Yu. Timoshenko, Th. Dittrich, V. Lysenko et al., *Phys. Rev. B* **64**, 085314 (2001).
16. Р. Бьюб, *Фотопроводимость твердых тел*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962), с. 318.
17. E. A. Lebedev, E. A. Smorgonskaya, and G. Polisski, *Phys. Rev. B* **57**, 14607 (1998).
18. Н. С. Аверкиев, Л. П. Казакова, Э. А. Лебедев и др., *ФТП* **35**, 609 (2001).
19. Э. А. Лебедев, Т. Дитрих, *ФТП* **36**, 1268 (2002).