

К. ф.-м. н. П. А. ФОРШ, Е. А. ФОРШ, М. Н. МАРТЫШОВ,
д. ф.-м. н. В. Ю. ТИМОШЕНКО, д. ф.-м. н. П. К. КАШКАРОВ

Россия, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова;
РНИЦ «Курчатовский институт»
E-mail: forsh@vega.phys.msu.ru

Дата поступления в редакцию
01.09 2009 г.

Оппонент д. ф.-м. н. А. А. ЕВТУХ
(ИФП им. В. Е. Лашкарева, г. Киев)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА АНИЗОТРОПИЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Обнаружено, что термическое окисление оказывает различное влияние на проводимость слоев пористого кремния, измеряемую вдоль различных кристаллографических направлений, что можно объяснить наличием потенциальных барьеров на границах связанных кремниевых нанокристаллов.

Пористый кремний (ПК) представляет собой полупроводниковую низкоразмерную систему со связанными нанокристаллами, интерес к изучению которой резко возрос в последнее время. ПК может рассматриваться как удобный модельный объект для изучения процессов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в наноструктурированных полупроводниковых материалах, поскольку его свойства (форму, размер нанокристаллов и пористость) можно варьировать в широких диапазонах в процессе получения.

В пористом кремнии, полученном на подложке с ориентацией поверхности (110), имеет место латеральная анизотропия формы нанокристаллов (в этом случае кремниевые нанокристаллы получают вытянутыми вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$, лежащей в плоскости поверхности ПК) [1]. Интерес к изучению такого ПК во многом связан с обнаружением в нем сильной оптической анизотропии, в частности, двулучепреломления [2]. Однако электрические и фотоэлектрические свойства анизотропного ПК практически не изучены. На перенос носителей заряда в ПК может сильно влиять локальное окружение нанокристаллов, одним из способов изменения которого является термическое окисление [3—7]. В то же время в литературе отсутствует информация о влиянии поверхностного покрытия нанокристаллов на электропроводность и фотопроводимость анизотропного ПК.

В данной работе проведены исследования по влиянию термического окисления на перенос носителей заряда в слоях анизотропного ПК, полученного травлением пластин монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (110).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-01041-а).

Методика эксперимента

Исследованные в работе слои ПК получались методом электрохимического травления монокристаллических пластин $p^+-Si:B$ с ориентацией поверхности (110) и удельным сопротивлением $\rho=25\text{—}30\text{ мОм}\cdot\text{см}$ в смеси плавиковой кислоты HF (48%) и этанола C_2H_5OH в соотношении 1:1. Электрохимическое травление образцов происходило при плотности тока $j=40\text{ мА/см}^2$ и времени травления $t=40\text{ мин}$. Отделение пленок ПК осуществлялось путем кратковременного (около 2 с) увеличения плотности тока до 500 мА/см^2 . Окисление полученных образцов происходило путем их отжига на воздухе при температуре 150, 300 и 450°C в течение 30 мин.

Структура полученных пористых образцов схематично показана на **рис. 1**. Поры, форма которых близка к цилиндрической, располагаются под углом к поверхности образца. Максимальный размер остова кремния достигается в кристаллографическом направлении $[1\bar{1}0]$ и составляет $10\text{—}50\text{ нм}$ [8]. Толщина слоев ПК примерно равна 80 мкм .

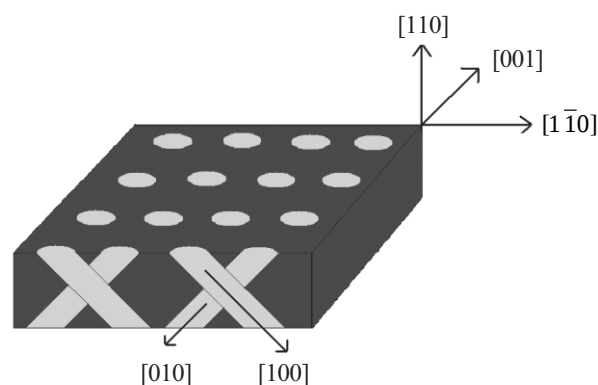


Рис. 1. Структура полученных образцов ПК (светлым показаны поры)

Для измерения электрических характеристик на поверхность образцов напылялись золотые контакты в двух различных направлениях: вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$ (**рис. 2**).

Температурные зависимости проводимости образцов исследовались в области температур $T=230\text{—}380\text{ К}$ при напряжении на контактах образцов 3 В.

Перед выполнением измерений образцы ПК помещались в азотный криостат, в котором создавалось

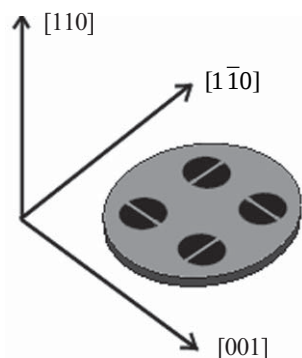


Рис. 2. Расположение контактов в анизотропном ПК

давление около 10^{-4} торр с помощью безмасляной вакуумной установки фирмы Varian. Проводимость слоев ПК измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на образец подавалось от источника, встроенного в пикоамперметр.

Для определения степени окисления образцов и поверхностного окружения нанокристаллов снимались ИК-спектры пропускания с помощью спектрометра Bruker IFS-66v/s в спектральном интервале $370\text{—}7500\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} при нормальном падении света на образец.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пористый кремний обладает достаточно развитой поверхностью ($\approx 800\text{ м}^2/\text{см}^3$ [9]), следовательно, его свойства будут в значительной степени определяться состоянием поверхности. Поскольку формирование слоев ПК происходит в химической среде, то естественно предположить, что на его поверхности будут присутствовать элементы, входящие в состав электролита (смеси плавиковой кислоты и этанола).

На рис. 3 представлены ИК-спектры пропускания для слоев ПК *p*-типа, измеренные в вакууме при комнатной температуре. Видно, что на поверхности исходного и отожженного при 150°C образцов имеются кремний-водородные связи Si-H. При увеличении температуры отжига водородное покрытие уменьшается и появляются пики поглощения, соответствующие связям Si-O и Si-OH. В связи с тем, что под-

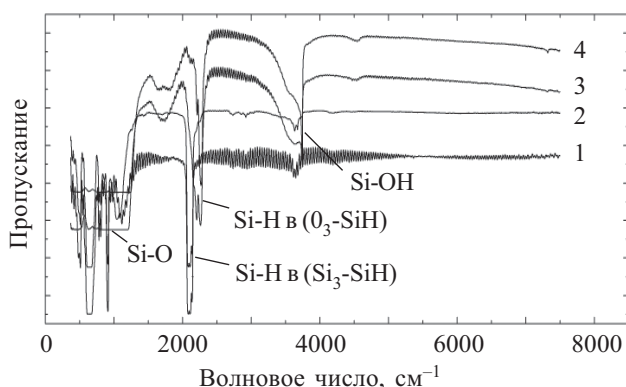


Рис. 3. ИК-спектры пропускания для образцов ПК *p*-типа в вакууме:

1 — исходный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при температуре 150, 300 и 450°C соответственно (для удобства восприятия графики разнесены по высоте)

ложки, используемые для приготовления образцов ПК, обладали относительно высоким сопротивлением, на ИК-спектрах пропускания не зафиксирована монотонная составляющая, соответствующая поглощению на свободных носителях заряда, что говорит об их малой концентрации даже в исходных образцах.

Ранее нами было обнаружено [10], что для образцов, полученных травлением пластин монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (110), наблюдается планарная анизотропия проводимости, т. е. проводимость в направлении оси $[1\bar{1}0]$ (лежащей в плоскости поверхности образца), где нанокристаллы имеют наибольшую длину, значительно выше проводимости в направлении оси $[001]$ (лежащей также в плоскости поверхности образца), где нанокристаллы имеют наименьшую длину. Рассмотрим, как на данную анизотропию влияет термическое окисление.

Температурные зависимости анизотропии электропроводности (отношения величины проводимости в направлении $[1\bar{1}0]$ к величине проводимости в направлении $[001]$) показаны на рис. 4. Видно, что в исходных образцах анизотропия электропроводности практически отсутствует. Исходные образцы являются, как правило, вырожденными, в которых влияние потенциальных барьеров вдоль различных кристаллографических осей на перенос носителей заряда минимально. Однако при окислении образца при температуре $T=150^\circ\text{C}$ проводимость в направлении $[1\bar{1}0]$ заметно превышает проводимость в направлении $[001]$. Появление анизотропии электропроводности можно объяснить только различной степенью изменения подвижности носителей заряда в исследованных направлениях. В результате окисления на границах практически всех нанокристаллов формируются кислородсодержащие комплексы. Известно, что при окислении ПК уменьшается концентрация свободных дырок за счет захвата их на поверхностные состояния на границах нанокристаллов. Следствием этого является увеличение положительного заряда на по-

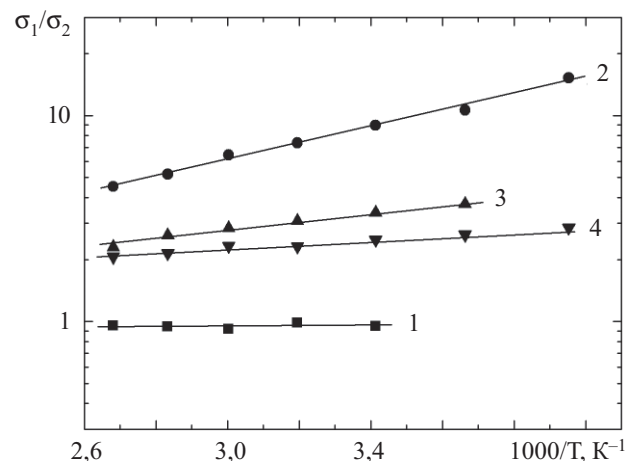


Рис. 4. Температурные зависимости отношения электропроводности в направлении $[1\bar{1}0]$ (σ_1) к электропроводности в направлении $[001]$ (σ_2):

1 — исходный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при температуре 150, 300 и 450°C

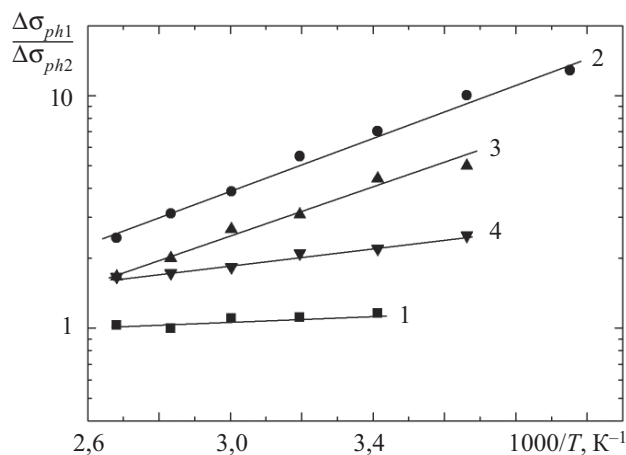


Рис. 5. Температурные зависимости анизотропии фотопроводимости слоев ПК:
1 — исходный образец; 2, 3, 4 — образцы, отожженные при 150, 300 и 450°C

верхности нанокристаллов, что приводит к увеличению потенциальных барьеров для дырок [11]. В связи с наличием различного количества потенциальных барьеров вдоль различных кристаллографических осей и, возможно, различной их высотой, подвижность носителей заряда при окислении в направлении [001] уменьшается значительно сильнее, чем в направлении [1 10]. Это и приводит к возникновению наблюдаемой анизотропии электропроводности (кривая 2 на рис. 4), а при дальнейшем окислении образцов с ростом температуры анизотропия электропроводности уменьшается (кривые 3 и 4). По-видимому, это связано с началом формирования оксидной пленки на поверхности нанокристаллов. В пределе, при высоких температурах отжига, на границах нанокристаллов должны образовываться гетеропереходы ПК/SiO_x примерно одинаковые для любых кристаллографических направлений. Небольшая анизотропия при этом может быть связана с различным числом таких потенциальных барьеров вдоль различных направлений.

Как известно [12], изменение фотопроводимости в полупроводниках можно представить в виде

$$\Delta\sigma_{ph} = eG\tau\mu,$$

где G — скорость генерации дырок;
 τ — время рекомбинации;
 μ — подвижность дырок;
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Логично предположить, что G и τ не зависят от кристаллографического направления, в котором измеряется фотопроводимость.

На рис. 5 представлены температурные зависимости анизотропии фотопроводимости ПК (отношения величины фотопроводимости в направлении [1 10] $\Delta\sigma_{ph1}$ к величине фотопроводимости в направлении

[001] $\Delta\sigma_{ph2}$). Отчетливо видно, что анизотропия фотопроводимости отсутствует на «свежих» образцах, но возникает при отжиге и достигает своего максимума на образцах, отожженных при 150°C, однако при дальнейшем окислении анизотропия уменьшается. Поэтому анизотропию фотопроводимости можно объяснить различной подвижностью носителей заряда (дырок) вдоль кристаллографических осей [1 10] и [001] аналогично тому, как была объяснена анизотропия электропроводности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при термическом окислении ПК возникает анизотропия фотопроводимости и электропроводности, которую можно объяснить зависимостью высоты потенциальных барьеров вдоль максимального и минимального размеров нанокристаллов от кристаллографического направления.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Кузнецова Л. П., Ефимова А. И., Осминкина Л. А. и др. Исследование двулучепреломления в слоях пористого кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии // ФТТ.— 2002.— Т. 44.— С. 780.
2. Kovalev D., Polisski G., Diener J. et al. Strong in-plane birefringence of spatially nanostructured silicon // Appl. Phys. Lett.— 2001.— Vol. 78, N 7.— P. 916—918.
3. Зимин С. П., Комаров Е. П. Влияние кратковременного отжига на проводимость пористого кремния и переходное сопротивление контакта алюминий — пористый кремний // Письма в ЖТФ.— 1998.— Т. 24.— С. 6.
4. Астрова Е. В., Воронков В. Б., Ременюк А. Д. и др. Изменение параметров и состава тонких пленок пористого кремния в результате окисления. Эллипсометрические исследования // ФТП.— 1999.— Т. 33.— С. 10.
5. Григорьев Л. В., Григорьев И. М., Заморянская М. В. и др. Транспортные свойства термически окисленного пористого кремния // Письма в ЖТФ.— 2006.— Т. 32.— С. 17.
6. Urbach B., Axelrod E., Sa'ar A. Correlation between transport, dielectric optical properties of oxidized and nonoxidized porous silicon // Phys. Rev. B.— 2007.— Vol. 75.— P. 205330.
7. Зимин С. П., Брагин А. Н. Релаксация проводимости в закрытом пористом кремнии после термообработки // ФТП.— 1999.— Т. 33.— С. 4.
8. Kunzner N., Kovalev D., Diener L. et al. Giant birefringence in anisotropically nanostructured silicon // Opt. Lett.— 2001.— Vol. 26, N 16.— P. 1265—1267.
9. Timoshenko V. Yu., Dittrich Th., Lysenko V. et al. Free charge carriers in mesoporous silicon // Phys. Rev. B.— 2001.— Vol. 64.— P. 085314.
10. Форш П. А., Осминкина Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Особенности электрического транспорта в анизотропно наноструктурированном кремнии // ФТП.— 2004.— Т. 38, № 5.— С. 626—629.
11. Lehmann V., Hofmann F., Moller F., Gruning U. Resistivity of porous silicon: a surface effect // Thin Solid Films.— 1995.— Vol. 255.— P. 20.
12. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках.— М.: Физматлит, 1963.