

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Мартышов Михаил Николаевич

**ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СЛОЯХ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С
РАЗЛИЧНОЙ ФОРМОЙ И ПОВЕРХНОСТНЫМ ПОКРЫТИЕМ
НАНОКРИСТАЛЛОВ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор П.К. Кашкаров

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор А.Г. Казанский
кандидат физико-математических наук,
Б.А. Аронзон

Ведущая организация:

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт редкометаллической промышленности

Защита состоится “15” октября 2009 года в 17 часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.70 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 35, конференц-зал Центра коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “___” сентября 2009 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.001.70
доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из наиболее быстро развивающихся в настоящее время направлений современной физики твёрдого тела является исследование электрических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых низкоразмерных систем. Так, например, в литературе исследуются фундаментальные проблемы резонансного туннелирования носителей заряда в слоях вертикально упорядоченных нанокристаллов и вопросы кулоновской блокады в случае прохождения носителей заряда сквозь одиночный нанокристалл [1-3]. Наиболее актуальным является изучение полупроводниковых нанокристаллов и квантовых точек, состоящих из кремния, поскольку этот материал составляет основу современной полупроводниковой электроники. На данный момент широко обсуждаются возможности создания светоизлучающих диодов, одноэлектронных транзисторов и устройств памяти на основе кремниевых нанокристаллов [4-5].

На протяжении последних нескольких десятков лет внимание исследователей привлекает пористый кремний (ПК), что связано с перспективами его использования в оптоэлектронике, сенсорике и медицине. Кроме того, ПК может рассматриваться как удобный модельный объект для изучения оптических и фотоэлектрических свойств систем, содержащих ансамбли связанных кремниевых нанокристаллов, поскольку он довольно прост в получении и его структурные свойства легко варьируются в процессе роста.

Недавно было обнаружено, что ПК с анизотропией формы нанокристаллов обладает заметным двулучепреломлением [6]. Большинство работ посвящено исследованию линейных [6,7] и нелинейных [8] оптических свойств анизотропного ПК. Однако особенности переноса носителей заряда в анизотропном ПК не изучены. Также в литературе не обсуждаются механизмы рекомбинации неравновесных носителей заряда в таком материале. В то же время, изучение указанных вопросов является важным для понимания фундаментальных электрических и фотоэлектрических свойств ансамблей кремниевых нанокристаллов.

Перспективность использования ПК в газовых сенсорах связана с его большой удельной поверхностью, достигающей величины $\sim 900 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [9]. Это обуславливает высокую адсорбционную активность ПК, вследствие чего окружающая среда оказывает заметное влияние на его оптические и электрические свойства. К настоящему времени подробно изучено влияние адсорбции различных газов на спектры ИК-поглощения и определяемую из них концентрацию свободных носителей

заряда [10-12]. Одним из простейших газовых сенсоров на основе пористого кремния является прибор, регистрирующий изменение величины электропроводности ПК в процессе адсорбции. Однако исследованиям влияния адсорбции на электрические и фотоэлектрические свойства ПК внимания практически не уделено. Кроме того, совместное измерение электропроводности и концентрации свободных носителей заряда из спектров ИК-поглощения (в случае заметного поглощения на свободных носителях заряда) позволяет оценить величину подвижности по проводимости носителей заряда в ПК и влияние на нее адсорбции.

Помимо адсорбции, одним из способов изменения поверхностного покрытия нанокристаллов в ПК является термический отжиг. До сих пор практически все работы были посвящены исследованию термического отжига на структурные и оптические свойства ПК. В тех же работах, где исследуется электропроводность ПК, не используются никакие другие экспериментальные методы (например, ИК-спектроскопия) для анализа изменения локального окружения кремниевых нанокристаллов. Также нет данных о влиянии размеров (в основном исследован микро-ПК) и формы нанокристаллов на перенос носителей заряда при термическом окислении ПК.

Цель настоящей диссертационной работы – проведение систематических исследований влияния формы нанокристаллов и их поверхностного состояния на механизмы переноса носителей заряда в слоях пористого кремния.

Основные научные задачи работы:

1. Исследование электропроводности (измеряемой как на постоянном, так и на переменном сигналах) ПК, обладающего анизотропией формы нанокристаллов.
2. Разработка модели механизма переноса носителей заряда в анизотропном ПК.
3. Проведение исследований фотоэлектрических свойств анизотропного ПК. Разработка модели рекомбинации неравновесных носителей заряда в анизотропном ПК.
4. Изучение влияния адсорбции активных молекул (йода и аммиака) на величину электропроводности и подвижности носителей заряда в слоях ПК р- и n- типа проводимости.
5. Исследование влияния термического окисления на концентрацию свободных носителей заряда, электропроводность, подвижность и фотопроводимость ПК.

Для решения поставленных задач был применен комплекс **методов исследования**, включающий методы определения электрических и фотоэлектрических параметров на постоянном токе (электропроводность, фотопроводимость), импеданс-спектроскопию, инфракрасную фурье-спектроскопию. Все эксперименты по адсорбции проводились с использованием современного безмаслянного вакуумного оборудования.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современных взаимодополняющих экспериментальных методик, согласием полученных экспериментальных данных на различных образцах ПК, а также сопоставлением данных экспериментов с данными работ других авторов, выполненных на подобных образцах.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации:

1. Обнаружено, что значения электропроводности и фотопроводимости анизотропного ПК, измеряемые вдоль направления максимального размера кремниевых нанокристаллов, заметно превышают соответствующие значения, измеряемые вдоль направления минимального размера нанокристаллов.

2. Исследовано влияние частоты переменного сигнала на анизотропию электропроводности. Установлено, что анизотропия электропроводности уменьшается с увеличением частоты переменного сигнала, но остается достаточно большой вплоть до частот ~ 10 МГц.

3. Разработана модель, объясняющая анизотропию электропроводности ПК, измеряемую как на постоянном, так и переменном сигналах.

4. На основе детального исследования фотоэлектрических свойств анизотропного ПК предложена модель рекомбинации неравновесных носителей заряда, позволяющая объяснить анизотропию фотопроводимости.

5. Представлена новая информация о влиянии адсорбции активных молекул (йода и аммиака) на электропроводность и подвижность свободных носителей заряда в ПК. Установлено, что с помощью адсорбции указанных выше молекул можно существенно, на несколько порядков, увеличить электропроводность ПК. Предложена модель, объясняющая резкий рост электропроводности в результате адсорбции.

6. Показано, что термическое окисление приводит к увеличению анизотропии электропроводности и фотопроводимости ПК за счет изменения подвижности носителей заряда в нем.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В анизотропном ПК электропроводность и фотопроводимость вдоль кристаллографического направления с максимальным размером нанокристаллов значительно превышают электропроводность и фотопроводимость соответственно вдоль направления минимального размера нанокристаллов. Наблюдается также различие в энергиях активации температурных зависимостей электропроводности, определяемой вдоль различных кристаллографических направлений.

2. Электропроводность анизотропного ПК немонотонно зависит от частоты переменного сигнала. При этом анизотропия электропроводности уменьшается с частотой. Наблюдаемые частотные зависимости электропроводности и емкости ПК описываются эквивалентной схемой, учитывающей сопротивление и емкость потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов и на границах ПК с металлическими электродами.

3. Перенос носителей заряда в исследованных образцах ПК (с размером нанокристаллов 10-100 нм) происходит по делокализованным состояниям кремниевых нанокристаллов. Энергия активации электропроводности определяется положением уровня Ферми относительно края соответствующей зоны (валентной или проводимости) и высотой потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов. Анизотропия электропроводности связана как с различным числом потенциальных барьеров вдоль разных кристаллографических направлений, так и их высотой.

4. Адсорбция донорных молекул на образцы мезопористого кремния n-типа и акцепторных молекул на образцы p-типа приводит к резкому росту электропроводности, который объясняется как увеличением концентрации свободных носителей заряда, так и их подвижности.

5. При термическом окислении слоёв мезопористого кремния увеличивается анизотропия электропроводности и фотопроводимости за счет усиления анизотропии подвижности носителей заряда.

Научная и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты характеризуют зависимость электрических и фотоэлектрических свойств пористого кремния от формы кремниевых нанокристаллов и их поверхностного

покрытия. С практической точки зрения эти данные могут быть использованы при создании различных типов электронных и сенсорных устройств на основе ПК. Результаты исследований могут быть использованы для анализа физических свойств систем, содержащих ансамбли связанных кремниевых нанокристаллов.

Личный вклад. Большинство исследованных образцов были изготовлены автором диссертационной работы лично. Роль диссертанта в экспериментальных исследованиях и теоретическом анализе полученных результатов является определяющей.

Апробация результатов работы. Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 13 работах, из которых 5 статей в научных журналах и 8 тезисов конференций. Апробация проходила на следующих конференциях: 7 всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 2005; V международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", Санкт-Петербург, 2006; 3rd International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Кишинев, Молдавия, 2006; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2007", секция "Физика", Москва, 2007; NATO Advanced Study Institute "Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies", Vichy, Франция, 2007; 4th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Кишинев, Молдавия, 2008; 6 Курчатовская молодежная научная школа, Москва, 2008; Десятая международная научно-практическая конференция "Современные информационные и электронные технологии", Одесса, Украина, 2009.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, основных выводов, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 115 страниц машинописного текста, включающих 56 рисунков и 5 таблиц. Библиография содержит 106 наименований.

В руководстве работой активное участие принимал доцент П.А. Форш.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, поставлены задачи исследований, отмечена научная новизна полученных результатов и их практическая ценность, приведены положения, выносимые на защиту,

представлен перечень конференций, в рамках которых происходила апробация работы.

В **первой главе** представлен обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению структурных, оптических и фотоэлектрических свойств ПК. В **разделе 1.1** описаны методы получения ПК, перечислены основные модели, описывающие процесс образования пор. Рассмотрены также структурные свойства ПК, перечислены факторы, определяющие морфологию пор и кремниевых нанокристаллов. Представлены данные сканирующей электронной микроскопии для образцов ПК, обладающих различными структурными свойствами.

Раздел 1.2 посвящен свободным носителям заряда и определению их концентрации при помощи ИК-спектроскопии. В **разделе 1.2.1** приведен обзор работ, связанных с изучением химического состава поверхности ПК методом ИК-спектроскопии. Представлена таблица, в которой указаны основные полосы ИК-поглощения в ПК. **Раздел 1.2.2** посвящен свободным носителям заряда (СНЗ) в мезо-ПК. Описан способ расчета концентрации СНЗ в ПК, базирующийся на анализе положения плазменного минимума в спектре ИК-отражения с использованием классической модели Друде. В **разделе 1.2.3** представлены данные по влиянию адсорбции активных молекул на электронные и оптические свойства мезо-ПК.

В **разделе 1.3** проведен анализ работ, посвященных переносу свободных носителей заряда в ПК. Явления, происходящие на границе ПК с металлом и кремниевой подложкой, описаны в **разделе 1.3.1**. Отмечено, что свойства контакта металл-ПК могут изменяться в зависимости от структурных свойств ПК, в частности от размера кремниевых нанокристаллов. Так, например, на границе алюминия и ПК всегда возникает потенциальный барьер, вследствие чего переход является выпрямляющим. Однако в случае высокого уровня легирования кремния барьер становится узким и за счет процессов эффективного туннелирования переход алюминий/кремний становится омическим (невыпрямляющим). Также в данном разделе приведены выражения, описывающие наблюдаемые в некоторых работах вольт-амперные характеристики ПК. Отмечается, что нелинейность вольт-амперных характеристик ПК при больших напряжениях смещения может объясняться эффектом Пула-Френкеля.

В разделе 1.3.2 проведено сравнение электрических свойств ПК с различным размером нанокристаллов. Показано, что в ПК с размером нанокристаллов ≤ 5 нм квантово-размерные эффекты играют определяющую роль в транспорте свободных носителей заряда. Обычно, в таком материале преобладает прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям нанокристаллов. Однако есть данные и о возможности переноса носителей заряда по делокализованным состояниям слоя аморфного сплава кремния с водородом и кислородом, расположенного на поверхности кристаллов кремния в ПК. Имеющийся в литературе разброс в экспериментальных данных и их интерпретации может объясняться тем, что перенос носителей заряда в ПК в значительной степени зависит от величины пористости, диаметра пор, размеров обедненных областей, от эффективности процессов захвата носителей на ловушки и т.д.

В случае ПК с размером нанокристаллов более 5 нм, квантово-размерный эффект пренебрежимо мал. Однако исследованию переноса носителей заряда в таком материале в литературе внимания практически не уделено. В частности, не выяснена роль граничных состояний нанокристаллов и их формы на электропроводность ПК.

Раздел 1.3.3 посвящен исследованию фотопроводимости ПК. Приведены данные зависимости фототока от энергии падающих на ПК квантов света. Отмечается, что фотопроводимость ПК определяется не только структурой ПК, но и условиями измерения фотопроводимости: уровнем возбуждения, температурой, приложенным напряжением. В случае микро-ПК при большом приложенном напряжении наблюдается насыщение фототока, которое может быть объяснено в рамках квантово-размерной модели. Однако детальный анализ механизмов рекомбинации неравновесных носителей заряда в ПК в литературе отсутствует.

Влияние адсорбции на электропроводность слоев ПК рассмотрено в разделе 1.3.4. Приведены литературные данные об изменении электропроводности при адсорбции молекул NO_2 , NO , NH_3 . Сообщается также о сверхлинейном росте электропроводности ПК p-типа с увеличением концентрации свободных носителей заряда при адсорбции молекул NO_2 . Однако объяснение такого сверхлинейного роста в литературе не представлено. Не изучен также вопрос об изменении подвижности носителей заряда в результате адсорбции.

Свойства окисленного ПК описаны в **разделе 1.3.5**. Рассматриваются работы, в которых наблюдается значительное изменение оптических и электрических свойств окисленных образцов ПК по сравнению со свежеприготовленными. Показана возможность модификации свойств ПК посредством кратковременного термического отжига. В то же время отмечается, что большинство работ посвящено исследованию окисленных слоёв микро-ПК.

В заключении данной главы в **разделе 1.4** сформулированы выводы из обзора литературы и поставлены задачи исследования.

Во **второй главе** приведены данные об изученных в работе образцах, описаны экспериментальные методики, с помощью которых проводились исследования.

Раздел 2.1 посвящен методике приготовления образцов. Слои мезо-ПК формировались на пластинах монокристаллического кремния р- и n-типа проводимости путем электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты и этанола HF(48%):C₂H₅OH при различных плотностях тока j . Толщины образцов контролировались с помощью оптического микроскопа. Пористость полученных образцов определялась гравиметрическим методом. В таблице 1 представлен перечень параметров приготовления, интегральные характеристики и используемые в работе обозначения образцов мезо-ПК. Термический отжиг образцов проводился с использованием специальной печи в атмосфере воздуха в течение 30 минут. Температура отжига варьировалась в диапазоне 150-450 °С.

Таблица 1. Перечень параметров приготовления, интегральные характеристики и обозначения образцов ПК.

Тип подложки	HF(48%): C ₂ H ₅ OH	Удельное сопротивление подложки, Ом·см	Плотность тока травления, mA/cm ²	Время травления, мин	Пористость образца, %	Образец
КДБ (110)	1:1	0.003-0.006	30	20	68	I
КДБ (100)	1:1	0.003-0.006	30	20	70	II
КЭМ (100)	3:2	0.001-0.005	40	20	70	III
КДБ (110)	1:1	0.025-0.030	40	40	50	IV

Далее (**раздел 2.2**) описывается методика измерения электропроводности и фотопроводимости. Для исследования электрических свойств на поверхность ПК напылялись металлические контакты (алюминиевые, либо золотые) в двух различных конфигурациях, что позволяло исследовать перенос носителей заряда вдоль поверхности слоя и перпендикулярно ей. Электропроводность слоёв ПК измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487, обладающего высокой чувствительностью. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр.

Для измерения частотных зависимостей электропроводности и емкости использовался импеданс-анализатор HP 4192A, позволяющий проводить измерения в области частот $f=5$ Гц – 13 МГц.

Для определения фотопроводимости использовались либо GaAlAs светодиод с энергией испускаемых квантов $h\nu=1.4$ эВ и интенсивностью $4 \cdot 10^{16}$ см⁻²с⁻¹, либо HeNe лазер с интенсивностью $2 \cdot 10^{18}$ см⁻²с⁻¹.

Электрические и фотоэлектрические характеристики определялись в области температур $T=120-400$ К.

В **разделе 2.3** приведена методика регистрации ИК-спектров. Измерение спектров пропускания инфракрасного излучения образцов ПК осуществлялось с использованием ИК-спектрометра с обратным Фурье – преобразованием Bruker IFS 66v/S в спектральном диапазоне 6000 - 400 см⁻¹ и разрешением 2 см⁻¹. В разделе также описан метод расчета концентрации свободных носителей заряда в слоях мезо-ПК на основе ИК-спектров пропускания.

В **разделе 2.4** обсуждаются способы получения и очистки адсорбатов. Газообразный аммиак (NH_3) был получен из его водного раствора путем двойной перегонки с осушением. В экспериментах использовался йод (I_2) (99,9%) марки ОСЧ.

В **разделе 2.5** приведена методика адсорбционных измерений. Для проведения измерений на базе современного оборудования фирмы Varian была собрана экспериментальная установка, позволяющая достичь степени вакуумирования образца до 10^{-5} Торр. Конструкция вакуумной системы позволяла одновременно проводить измерения электропроводности и снятие спектров ИК-пропускания при адсорбции различных молекул.

Третья глава посвящена исследованию переноса носителей заряда в мезо-ПК, обладающим анизотропией формы нанокристаллов.

В **разделе 3.1** приведены результаты экспериментов по изучению электропроводности анизотропного мезо-ПК на постоянном токе (образцы I). В данных образцах нанокристаллы кремния вытянуты вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. Измерения электрических и фотоэлектрических свойств данных образцов проводились вдоль направления $[1\bar{1}0]$ и перпендикулярного ему направления $[001]$ (в этом направлении размер кремниевых нанокристаллов наименьший). Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) показали, что они являются нелинейными и симметричными относительно полярности приложенного напряжения. Нелинейность ВАХ может быть связана с наличием в исследованных слоях потенциальных барьеров. Эти барьеры могут существовать на границах нанокристаллов кремния. Причем нелинейность ВАХ в случае переноса носителей заряда вдоль направления $[1\bar{1}0]$ достаточно слабая, что говорит о малом влиянии потенциальных барьеров на перенос носителей заряда вдоль данного направления.

На рис. 1 представлены температурные зависимости темновой проводимости σ_d , измеренной вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Из рисунка видно, что наблюдается значительная анизотропия проводимости, т.е. проводимость вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ значительно выше проводимости вдоль направления $[001]$ во всей области исследованных температур. Однако анизотропия проводимости уменьшается с ростом температуры. Из рисунка также видно, что зависимости $\sigma_d(T)$

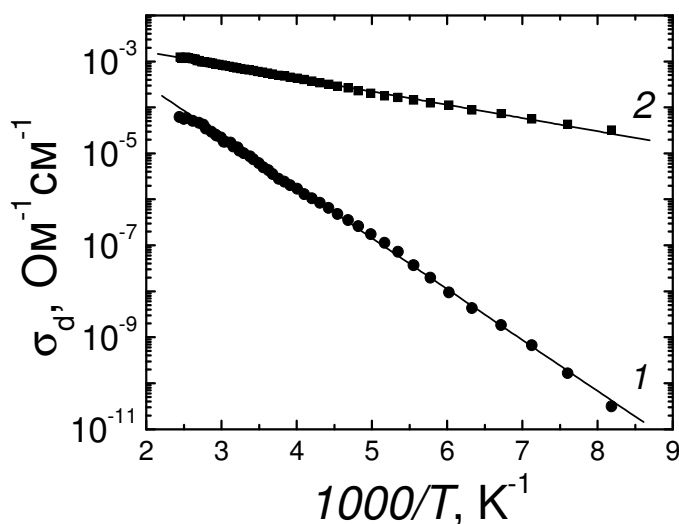


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости ПК для кристаллографических направлений $[001]$ (1) и $[1\bar{1}0]$ (2). К образцу приложено напряжение $U=5\text{В}$.

имеют активационный характер, т.е. описываются уравнением: $\sigma_d = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$, где E_A – энергия активации, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, k – постоянная Больцмана. Значения энергий активации E_A достаточно сильно отличаются для направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$ и равны, соответственно, 0.45 и 0.30 эВ. В случае исследуемого мезо-ПК со средним 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. Между нанокристаллами могут существовать потенциальные барьеры, образующиеся, например, за счет захвата носителей на поверхностные состояния. Наличие барьеров между нанокристаллами приводит к активационной зависимости подвижности носителей заряда: $\mu = \mu_0 \cdot \exp(-E_b/kT)$, где E_b – эффективная высота барьеров, k – постоянная Больцмана, μ_0 – предэкспоненциальный множитель. Анизотропия электропроводности может быть связана как с различным числом барьеров вдоль разных кристаллографических направлений, так и их высотой. Разница в значениях высот потенциальных барьеров объясняет наблюдаемое различие энергий активации электропроводности вдоль различных кристаллографических направлений. В диссертации приводятся возможные причины различий высот потенциальных барьеров вдоль рассматриваемых кристаллографических направлений.

В разделе 3.2 приведены данные о фотопроводимости анизотропного мезо-ПК. Во всей области исследованных температур величина фотопроводимости вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ выше, чем вдоль направления $[001]$. Относительное различие между величинами σ_{ph} вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$, так же как и между значениями темновой проводимости, уменьшается с повышением температуры. Анизотропия фотопроводимости может быть объяснена аналогично случаю темновой проводимости.

Исследования люкс-амперных характеристик показали, что при всех используемых интенсивностях падающего на образец излучения, фотопроводимость σ_{ph} зависит от интенсивности света I по закону: $\Delta\sigma_{ph} = \alpha \cdot I^\gamma$, где α – некоторая постоянная, а γ – показатель степени люкс-амперной характеристики. Измерения были проведены при различных напряжениях смещения ($U=5V, 10V$) и при различных

температурах ($T=300\text{K}$, 200K). Анализ люкс-амперных характеристик показал, что для всех зависимостей γ принимает аномально малые значения ($\gamma < 0.5$). Значения показателя степени люкс-амперной характеристики может быть меньше 0.5 в случае туннельной рекомбинации [13]. В нашем случае неравновесные носители заряда (дырки) могут посредством туннелирования сквозь потенциальный барьер захватываться на локализованные состояния на границах нанокристаллов с аморфной фазой или порами, и далее рекомбинировать с электронами.

В разделе 3.3 проведены исследования электропроводности и ёмкости анизотропного мезо-ПК методом импеданс-спектроскопии. В результате анализа зависимости мнимой части импеданса ($-\text{Im}Z$) от действительной ($\text{Re}Z$) была предложена одна из возможных эквивалентных схем исследованной структуры, состоящая из двух параллельных RC-цепочек, соединенных последовательно между собой. Одна цепочка описывает влияние на перенос носителей заряда потенциальных барьеров на границах нанокристаллов, другую можно отождествить с сопротивлением (R_s) и емкостью (C_s) самой кремниевой структуры, уже без учета потенциальных барьеров. С помощью предложенной эквивалентной схемы в диссертации объясняются измеренные частотные зависимости электропроводности и емкости анизотропного мезо-ПК.

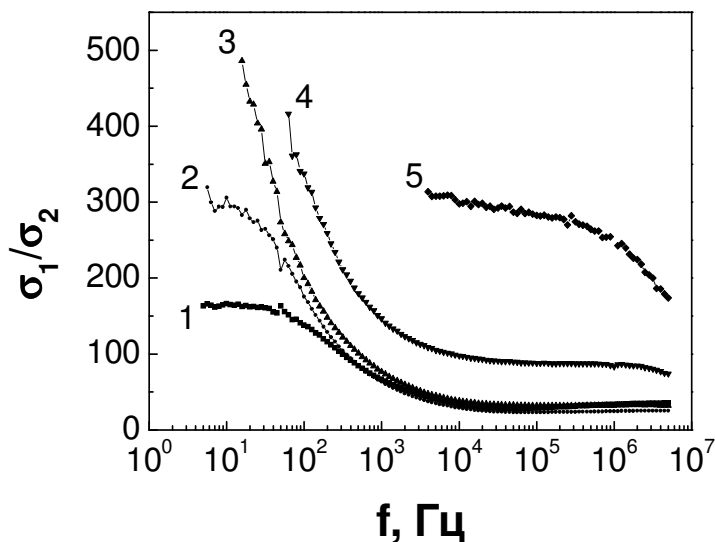


Рис. 2. Частотные зависимости анизотропии темновой электропроводности (σ_1/σ_2), полученные при различных температурах: (1) - 370 K , (2) - 330 K , (3) - 270 K , (4) - 210 K , (5) - 170 K .

Данные об анизотропии электропроводности и ёмкости в случае переменного сигнала приведены в разделе 3.4. На рис. 2 показаны частотные зависимости анизотропии проводимости, определяемой как отношение проводимости σ_1 (вдоль направления $[1\bar{1}0]$) к проводимости σ_2 (вдоль оси $[001]$), для различных температур. Во всем исследованном интервале частот и температур выполняется соотношение $\sigma_1/\sigma_2 \gg 1$. Величина

σ_1/σ_2 максимальна в области низких частот и температур. В случае низких частот основное влияние на перенос носителей заряда, по-видимому, оказывают потенциальные барьеры на границах нанокристаллов. Поэтому анизотропия проводимости может быть объяснена различной высотой потенциальных барьеров в кристаллографических направлениях $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. По мере увеличения частоты роль потенциальных барьеров ослабевает и при высоких частотах (когда влиянием потенциальных барьеров на электрический транспорт можно пренебречь) анизотропия проводимости, так же как и анизотропия оптических свойств, в ансамблях анизотропных кремниевых нанокристаллов может быть описана на основе модели эффективной среды [14]. Следует отметить, что анизотропия электропроводности остается довольно высокой ($\sigma_1/\sigma_2 > 10$) и при больших частотах ($f = 10$ МГц). Это указывает на возможность использования эффекта анизотропии электропроводности в быстродействующих приборах.

Как и в случае проводимости, существует значительная анизотропия ёмкости для кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Однако в отличие от электропроводности наблюдается немонотонное изменение анизотропии ёмкости с частотой переменного сигнала. При частотах порядка 10^5 Гц анизотропия ёмкости достигает максимального значения, а при меньших и больших значениях она существенно уменьшается. Возникновение значительной анизотропии ёмкости в области средних частот может быть связано с немонотонной зависимостью времени жизни неосновных носителей заряда от частоты.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния поверхностного покрытия кремниевых нанокристаллов на перенос носителей заряда в мезо-ПК. Раздел 4.1 посвящен изучению влияния адсорбции активных молекул на электропроводность и подвижность СНЗ в мезо-ПК р- и n-типа (Образцы II и III).

В **пункте 4.1.1** описан метод расчета концентрации СНЗ из ИК-спектров пропускания. На рис. 3, в качестве примера, показаны типичные спектры пропускания $T(\nu)$ для слоев ПК р-типа (образец II), полученные в вакууме (кривая 1) и в случае адсорбции йода при различных давлениях (кривые 2 и 3). Монотонное уменьшение пропускания обусловлено поглощением ИК излучения на свободных носителях заряда. 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 (образец III).

Характер поглощения в области монотонной составляющей спектра пропускания для исследованных образцов ПК может быть описан классической моделью Друде в условиях слабого рассеивания. В этом случае из спектров можно оценить концентрацию свободных носителей заряда в образцах по методу, описанному в работе [10].

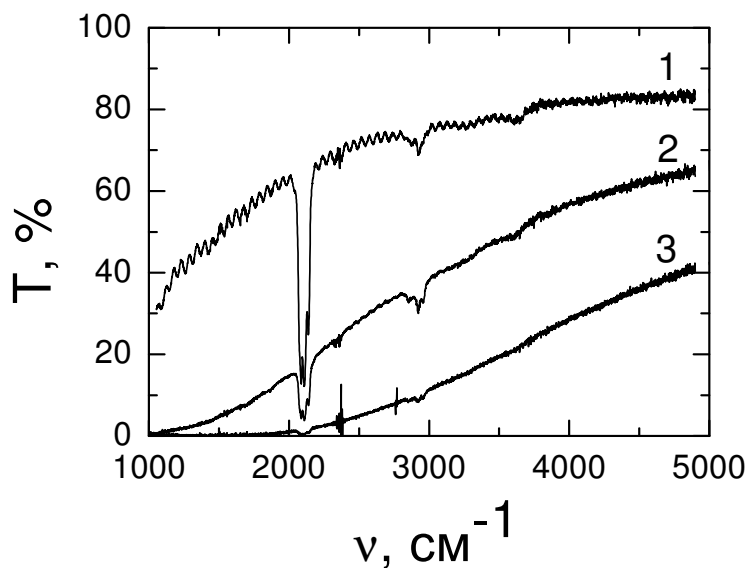


Рис. 3. Типичные спектры пропускания для образцов ПК р-типа в вакууме (1) и при адсорбции молекул I_2 при давлении $P=0.03$ Торр. (2) и при давлении $P=0.13$ Торр. (3).

В пункте 4.1.2 приведены данные по влиянию адсорбции активных молекул на электропроводность мезо-ПК. Показаны зависимости удельной электропроводности σ_h и σ_e для ПК р- и n-типа соответственно, от рассчитанной из спектров ИК поглощения концентрации свободных дырок N_h и электронов N_e . Обнаружено, что величина электропроводности резко (сильнее, чем линейная зависимость) увеличивается с ростом концентрации свободных носителей заряда. Последнее свидетельствует об изменении в результате адсорбции не только концентрации свободных носителей заряда, но и их подвижности.

В пункте 4.1.3 из полученных выше значений электропроводности и концентрации СНЗ рассчитаны значения подвижности по проводимости свободных носителей заряда в образцах II и III. Зависимости подвижности от концентрации свободных дырок и электронов для образцов ПК р- и n-типа представлены на рис. 4 (А, Б). Величина подвижности дырок в исследованных образцах ПК р-типа в вакууме

составляет $\mu_p \approx 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Для образцов p-типа величина подвижности электронов получилась равной $\mu_e \approx 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Из рис. 4 видно, что подвижность носителей заряда значительно возрастает в результате 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.

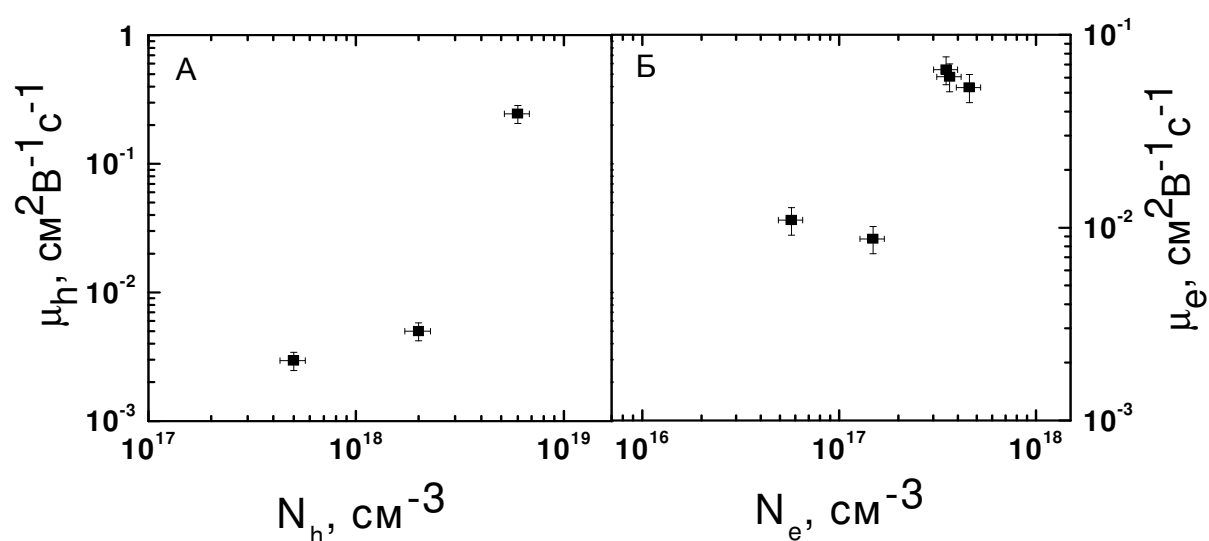


Рис. 4. Зависимости величины микроскопической подвижности от концентрации свободных носителей заряда, определяемой из спектров пропускания, для образцов ПК p-типа (А) и n-типа (Б).

В пункте 4.1.4 проведено сравнение температурных зависимостей электропроводности до и после адсорбции активных молекул. Показано, что температурные зависимости электропроводности в обоих случаях имеют активационный характер. Энергии активации температурных зависимостей электропроводности до и после адсорбции различаются незначительно. Для ПК p-типа они составляют значения $E_a=0.22 \text{ эВ}$ и $E_a=0.17 \text{ эВ}$ до и после адсорбции, соответственно. Для образцов n-типа в вакууме $E_a=0.31 \text{ эВ}$, а после адсорбции $E_a=0.25 \text{ эВ}$. 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. Тот факт, что в результате адсорбции характер температурной зависимости электропроводности не изменяется, указывает на наличие одного и того же механизма проводимости до и после адсорбции.

В разделе 4.2 показаны результаты исследования влияния кратковременного термического окисления на электропроводность и фотопроводимость мезо-ПК р-типа (образцы II и IV).

В пункте 4.2.1 исследования проводились на изотропных образцах мезо-ПК (образец II) с использованием двух конфигураций металлических контактов: планарной (контакты напылялись на поверхность образца) и типа “сэндвич” (один контакт напылялся на поверхность образца, а вторым служила подложка).

Температурные зависимости электропроводности данных образцов имеют активационный характер. При этом в свежеприготовленных образцах электропроводность слабо зависит от температуры, а энергия активации равна 0.004 эВ для структуры типа “сэндвич” и 0.06 эВ для образцов с планарным расположением контактов. В результате термического отжига происходит значительное уменьшение величины электропроводности и увеличение энергии активации. На рис. 5 представлен график температурных зависимостей проводимостей свежеприготовленных образцов и образцов, отожженных при максимальной температуре.

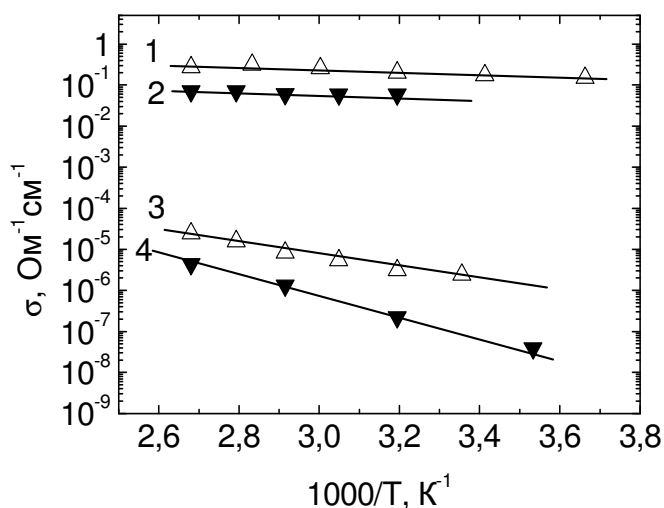


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости. 1 – «свежеприготовленный» образец, контакт типа «сэндвич»; 2 – «свежеприготовленный» образец, планарный контакт; 3 – образец, отожженный при 450 °С, контакт типа «сэндвич», 4 – образец, отожженный при 450 °С, планарный контакт.

При отжиге значения проводимости как вдоль, так и перпендикулярно поверхности образца существенно уменьшаются, а анизотропия электропроводности

значительно увеличивается. Увеличение анизотропии электропроводности можно объяснить только различным изменением подвижности носителей заряда вдоль исследованных направлений. Поскольку, как было установлено гравиметрическим методом, пористость изотропных образцов довольно высока, ~75 %, то в результате окисления на границах практически всех нанокристаллов формируются кислородосодержащие комплексы. Известно, что при окислении ПК уменьшается концентрация свободных дырок за счет захвата их на поверхностные состояния на границах нанокристаллов. В результате этого увеличивается положительный заряд на поверхности нанокристаллов, что приводит к увеличению потенциальных барьеров для дырок. В связи с этим подвижность дырок заметно падает.

В пункте 4.2.2 приведены результаты исследования влияния термического отжига на электропроводность и фотопроводимость слоев ПК, обладающих анизотропией формы нанокристаллов в плоскости поверхности слоя (образец IV). Были выполнены исследования электропроводности и фотопроводимости вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Обнаружено, что на «свежеприготовленных» образцах анизотропия электропроводности и фотопроводимости практически отсутствует. Однако, при окислении образца при температуре $T=150^{\circ}\text{C}$ проводимость вдоль направления $[1\bar{1}0]$ заметно превышает проводимость вдоль направления $[001]$. Аналогичный эффект наблюдается для фотопроводимости. Это указывает на определяющую роль потенциальных барьеров в переносе носителей заряда на окисленных образцах ПК. Анизотропия электропроводности, как и анизотропия фотопроводимости, для данных образцов не так явно выражена, как для образцов I, поскольку их пористость составляет всего 50 %. При дальнейшем окислении образцов анизотропия электропроводности и фотопроводимости уменьшается. По-видимому, это связано с началом формирования оксидной пленки на поверхности нанокристаллов.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

В диссертационной работе исследовано влияние формы кремниевых нанокристаллов и их поверхностного состояния на перенос носителей заряда в слоях мезопористого кремния. Были получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено, что электропроводность слоев анизотропного ПК вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (вдоль которого вытянуты нанокристаллы) существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$ (анизотропия электропроводности). Энергия активации температурной зависимости электропроводности для направления $[1\bar{1}0]$ меньше, чем для направления $[001]$. Предположено, что перенос носителей заряда в исследованных образцах ПК (с размером нанокристаллов 10-100 нм) происходит по делокализованным состояниям кремниевых нанокристаллов. Энергия активации электропроводности определяется положением уровня Ферми относительно края соответствующей зоны (валентной или проводимости) и высотой потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов. Анизотропия электропроводности связана с различным числом и различной высотой потенциальных барьеров вдоль исследованных кристаллографических направлений.
2. Исследованы фотоэлектрические свойства анизотропного ПК. Показано, что механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда носит туннельный характер, а основными рекомбинационными центрами могут быть состояния на границах нанокристаллов. Обнаружено, что фотопроводимость вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$ (анизотропия фотопроводимости). Анизотропия фотопроводимости может быть объяснена аналогично анизотропии электропроводности.
3. Методом импеданс-спектроскопии обнаружено, что электропроводность анизотропного ПК немонотонно зависит от частоты переменного сигнала. При этом анизотропия электропроводности уменьшается с частотой. Предложена эквивалентная схема исследованных структур, позволяющая объяснить наблюдаемые частотные зависимости электропроводности пористого кремния.
4. Благодаря совместному измерению концентрации свободных носителей заряда из ИК-спектров пропускания и электропроводности пористого кремния получена величина подвижности по проводимости основных свободных носителей заряда. Для пористого кремния р-типа значения подвижности по проводимости $\mu_p = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а для пористого кремния n-типа $\mu_n = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Установлено, что подвижность по проводимости увеличивается при адсорбции активных молекул за счет изменения высоты потенциальных барьеров на

границах нанокристаллов. Продемонстрирована возможность увеличения на несколько порядков значений концентрации и подвижности свободных носителей заряда посредством адсорбции.

5. Установлено, что термическое окисление оказывает различное влияние на электропроводность и фотопроводимость ПК вдоль различных кристаллографических направлений. Анизотропия электропроводности и фотопроводимости в процессе термического окисления значительно возрастает. Это может быть связано с усилением анизотропии подвижности носителей заряда в результате термического окисления.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fu Y., Dutta A., Willander M., Oda S. “Carrier conduction in a Si-nanocrystal-based single-electron transistor-I. Effect of gate bias” // Superlattices and Microstructures, 2000, v.28, №3, p. 177-187.
- [2] Baron T., Gentile P., Magnea N., Mur P. “Single-electron charging effect in individual Si nanocrystals” // Appl. Phys. Lett., 2001, v.79, №8, p. 1175-1177.
- [3] Inoue Y., Tanaka A., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. “Single-electron tunneling through Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films” // J. Appl. Phys., 1999, v. 86, №6, p. 3199-3203.
- [4] Koch F., Petrova-Koch V. “Light from Si-nanoparticle systems — a comprehensive view “ // J. Non-Cryst. Solids, 1996, v.198–200, №2, p. 840-846.
- [5] Tiwari S., Rana F., Hanafi H., Hartstein A., Crabbe E.F., Chan K. “A silicon nanocrystals based memory” // Appl. Phys. Lett., 1996, v.68, №10, p. 1377-1379.
- [6] Kovalev D., Polisski G., Diener J., Heckler H., Künzner N., Timoshenko V. Yu., Koch F. “Strong in-plane birefringence of spatially nanostructured silicon” // Appl. Phys. Lett., 2001, v.78, №7, p. 916-918.
- [7] Timoshenko V. Yu., Osminkina L. A., A. I. Efimova A. I., Golovan L. A., Kashkarov P. K., Kovalev D., Künzner N., Gross E., Diener J., Koch F. “Anisotropy of optical absorption in birefringent porous silicon” // Phys. Rev. B, 2003, v.67, p. 113405-113408.
- [8] Golovan L. A., Timoshenko V. Yu., Fedotov A. B., Kuznetsova L. P., Sidorov-Biryukov D. A., Kashkarov P. K., Zheltikov A. M., Kovalev D., Künzner N., Gross E., Diener J., Polisski G., Koch F. “Phase matching of second-harmonic generation in birefringent porous silicon” // Appl. Phys. B, 2001, v.73, №1, p. 31-34.

- [9] Canham L.T., Groszek A.J. “Characterization of microporous Si by flow calorimetry: Comparison with a hydrophobic SiO₂ molecular sieve” // J. Appl. Phys., 1992, v. 72, p. 1558-1565.
- [10] Timoshenko V.Yu., Dittrich Th., Lysenko V., Lisachenko M. G., Koch F., “Free charge carriers in mesoporous silicon” // Phys. Rev. B, 2001, №64, p. 085314.
- [11] Kashkarov P.K., Osminkina L.A., Konstantinova E.A., Vorontsov A.S., Pavlikov A.V., Timoshenko V.Yu. “Control of charge carrier density in mesoporous silicon by adsorption of active molecules” // Phys. Status Solidi (a), 2007, №204 (5), p. 1404-1407.
- [12] Воронцов А.С., Осминкина Л.А., Ткаченко А.Е., Константинова Е.А., Еленский В.Г., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. “Модификация свойств пористого кремния при адсорбции молекул йода” // ФТП, 2007, № 41(8), с. 972-976.
- [13] Коугия К.В., Теруков Е.И. “Связь рекомбинации на интерфейсных состояниях и аномально малого показателя степени люксамперной характеристики в микрокристаллическом кремнии” // ФТП, 2001, т. 35, №6, с. 643-648.
- [14] Stroud D., “Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material” // Phys. Rev. B, 1975, v.12, p. 3368-3373.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Форш П.А., Мартышов М.Н., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. “Динамическая электропроводность анизотропно наноструктурированного кремния” // ФТП, 2006, т. 40, вып. 4, с. 476-481.
- A2. Forsh P.A., Martyshov M.N., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. “Impedance spectroscopy of in-plane anisotropic porous silicon films” // Phys.stat.sol.(c), 2007, v. 4, №6, p. 1981-1985.
- A3. Форш П.А., Мартышов М.Н., Латышева А.П., Воронцов А.С., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. “Подвижность носителей заряда в слоях пористого кремния” // ЖЭТФ, 2008, т. 134, вып. 6 (12), с. 1195-1199.
- A4. Мартышов М.Н., Форш П.А., Шапошников Л.В., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. “Исследование ориентационной зависимости электропроводности в слоях анизотропного пористого кремния” // Материалы электронной техники, 2008, №4, с.35-38.
- A5. Martyshov M.N., Forsh P.A., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. “Electrical conductivity in anisotropic porous silicon films” // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2009, v.4, №1, p. 134-136.