УДК 53.043

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Захвалинский В.С., Борисенко Л.В., Хмара А.Н., Пилюк Е.А., Колесников Д.А.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Эффективность излучательной рекомбинации монокристаллического кремния можно увеличить, формируя нанокристаллы или наноструктурируя поверхность пластины кремния. Наиболее доступной и дешёвой технологией является создание наноструктуры посредством анодирования монокристаллического кремния. Пористый кремний может обладать светоизлучающими и другими уникальными свойствами [1]. Слой ПК был получен электрохимическим травлением пластин p-Si (100) (марки КДБ-2). Было проведено исследование морфологии полученных слоёв ПК и свойств гетероструктур Al/Ag/ПК/p-Si(100)/Ag/Al. Поперечное сечение структуры ПК/p-Si(100) и морфология поверхности слоя ПК были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 3D и Nova Nano 450. Полученные образцы имели слой ПК с порами, полностью заполненными вторичным кремнием. Была исследована морфология поверхности и поперечное сечение полученных слоёв, определена толщина первичного и вторичного пористого кремния и размеры пор. Нами проведены исследования частотной зависимости электропроводности на переменном токе и рассчитаны величины подвижности и концентрации носителей заряда в слое вторичного пористого кремния.

Ключевые слова: электрохимическое травление, анодирование, пористый кремний, электропроводность, электронная микроскопия

INVESTIGATION OF FREQUENCY DEPENDENCE OF POROUS SILICON CONDUCTIVITY

Zakhvalinskiy V.S., Borisenko L.V., Khmara A.N., Pilyuk E.A., Kolesnikov D.A.

Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Radiative recombination efficiency can be increased by forming nanocrystals or nanostructuring the surface of the monocrystalline silicon. The most accessible and cheap technology is to provide crystals by etching a silicon monocrystalline portion, whereby the remaining areas of silicon can be with a dimensions of a few nanometers. Porous silicon (PS) may have a light emitting and other unique properties [1]. A PS layer was obtained by electrochemical etching of p-Si (100) (brand KDB-2). It has been studied the morphology of the obtained PS layers and the properties of heterostructures Al/Ag/PS/p-Si (100)/Ag/Al. The cross-sectional structure PS/p-Si(100) and the surface morphology of PS layers were examined by the scanning electron microscope Quanta 600 3D and Nova Nano 450. It were prepared PS layers with pores, overgrown with a layer of secondary Si. It were studied surface morphology and cross cleavage defined layer, thickness of the primary and secondary porous silicon and pore size. We have investigated the frequency dependence of conductivity at AC current (ω) and calculated the values of mobility and carrier concentration in the secondary layer of porous silicon.

Keywords: electrochemical etching, anodizing, porous silicon, electrical conductivity, electron microscopy

Кремний широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет 29,5 %. Он инертен, выдерживает высокие температуры, технологичен в процессе изготовления приборов и интегральных схем. Диэлектрические слои обеспечивает собственный окисел SiO_2, формируемый на кремнии при высоких температурах в окислительной среде. SiO_2 прекрасно выполняет изолирующие и маскирующие функции в планарной технологии микроэлектроники. Легирование элементами III и V групп позволяет создавать материал *n* либо *p*-типа проводимости и варьировать концентрацию свободных носителей заряда в широком диапазоне. Промышленное производство кремниевых монокристаллических подложек отлично налажено.

Однако монокристаллический кремний имеет и недостатки. Относительно невысокая подвижность носителей заряда в кремнии ограничивает быстродействие приборов. Непрямозонная природа оптических переходов является причиной очень низкой эффективности излучательной рекомбинации в чистом c-Si.

Эффективность излучательной рекомбинации можно увеличить, формируя нанокристаллы или наноструктурируя поверхность монокристаллического кремния. Наиболее доступной и дешёвой технологией является создание нанокристаллов посредством анодирования монокристаллического кремния. Пористый кремний может обладать светоизлучающими и другими уникальными свойствами [3].

Одним из направлений развития современной электроники является применение нанокомпозитов. Развитые поверхности слоёв пористого кремния (ПК) являются хорошими подложками для нанокомпозитных устройств. Например, композиты оксид цинка – пористый кремний (ZnO-ПК) демонстрируют возрастание эмиссии белого света в диапазоне электромагнитного спектра от 1,4 до 3,3 эВ [8]. Применяются различные методы получения наноразмерных образцов ZnO с целью использования электронных, оптических и пьезоэлектрических свойств оксида цинка [6], например, при разработке низкопороговых ультрафиолетовых лазеров, работающих при комнатной температуре [1, 2].

Следовательно, получение и исследование пористого кремния является актуальной задачей. Настоящая статья посвящена получению пористого кремния, исследованию структуры, морфологии поверхности и электропроводности.

Слой ПК был получен электрохимическим травлением пластин *p*-Si (100) (марки КДБ-2). Термическим вакуумным напылением на неполированную сторону пластины были нанесены последовательно слои Al и Ag. Для создания надежного омического контакта пленки отжигались в вакуумной печи при 450°C в течение 30 минут. Затем образцы крепились при помощи серебряного проводящего клея на держатель из нержавеющей стали, а торцы образцов защищались от подтравливания слоем парафина. Для травления использовался электролит состава: HF(48%):C_2H_5OH = 1:1. Травление проводилось в режиме постоянного тока при перемешивании электролита мешалкой, падение напряжения на электрохимической ячейке составляло порядка 1,2–1,8 В. После травления образцы промывались изопропиловым спиртом, ацетоном и петролейным эфиром для удаления продуктов реакции травления.

Было проведено исследование морфологии полученных слоёв ПК и свойств гетероструктур Ag/Al /ПК/*p*-Si (100) /Al/Ag. Поперечное сечение структуры ПК/*p*-Si(100) и морфология поверхности слоя ПК были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Nova Nano 450 (рис. 1). Полученные образцы имели слой ПК с порами, полностью заполненными вторичным кремнием.

Образец № 1 был получен анодированием при плотности тока $J = 40$ мА/см^2 и времени травления $t = 40$ мин. Толщина слоя пористого/вторичного кремния составила 28 мкм. На рис. 1 приведено изображение поверхности ПК (а) и скола структуры ПК/Si (100) (б) образца № 2, полученного при плотности тока $J = 40$ мА/см^2 и времени травления $t = 50$ мин. Данные условия анодирования обеспечили образование на поверхности образца слоя пористого/вторичного кремния толщиной 45 мкм.

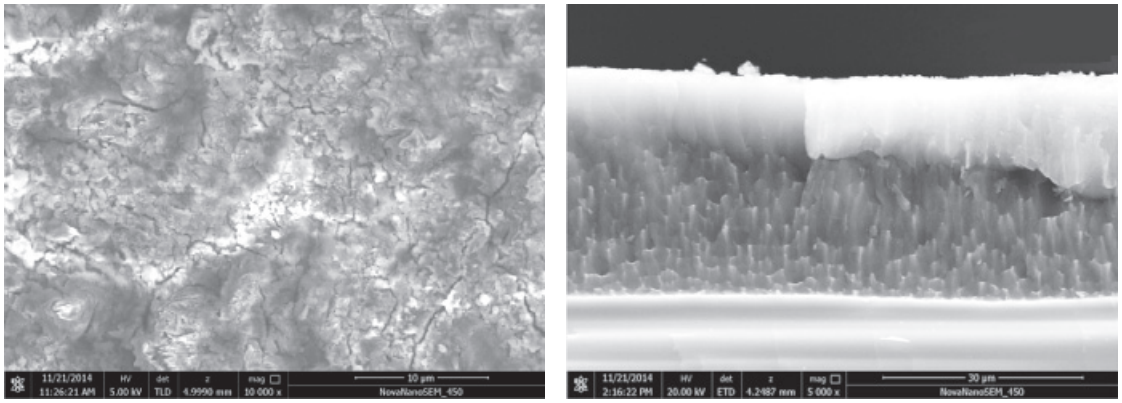
Исследование механизмов электропроводности высокоомных полупроводников и диэлектриков требует применения специальных методик, таких как исследование частотных зависимостей емкости и сопротивления, анализ которых позволяет вычислить следующие характеристики высокоомного материала (диэлектрика):

– механизм проводимости (по частотной зависимости эквивалентного параллельного сопротивления R_p);

– дрейфовую подвижность носителей заряда μ_D;

– удельную электропроводность σ_0 и концентрацию свободных носителей заряда n_0;

– относительную диэлектрическую проницаемость ε (из емкости на высоких частотах).



а б

Рис. 1. Изображения поверхности ПК (а) и скола структуры ПК/Si (100) (б) образца № 2, полученного анодированием в электролите HF(48%):C_2H_5OH = 1:1, при плотности тока J = 40 мА/см^2, время травления t = 50 мин

Частотные зависимости C_p–R_p и эквивалентного последовательного сопротивления R_s измерялись с помощью RLC-метра Актаком АМ-3026 в диапазоне частот от 20 Гц до 1 МГц и температурах от 20 до 320 К. Образцы охлаждались при помощи сухого гелиевого криостата JANIS.

Дрейфовая подвижность носителей заряда μ_D была определена по точке изменения наклона зависимости $R_s(f)$ в двойных логарифмических координатах, исходя из предположения, что смена угла наклона кривой $R_s(f)$ происходит из-за того, что инжектированные носители заряда не успевают пройти сквозь образец (слой ПК) за половину периода действующего переменного электрического поля. Таким образом, исходя из формул для времени пролета носителей заряда t_p:

$$t_p = \frac{T}{2} = \frac{1}{2f_p}; \quad t_p = \frac{L}{v} = \frac{L^2}{\mu_D \tilde{U}}; \qquad (1)$$

получим формулу для дрейфовой подвижности:

$$\mu_D = \frac{2 f_p L^2}{\tilde{U}}, \qquad (2)$$

где f_p – точка изменения наклона; L – толщина образца; $\tilde{U}$ – среднее действующее напряжение. При температуре T = 300 К для образца № 1 $m_D = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ см²/В·с, а для образца № 2 $m_D = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$ см²/В·с.

Концентрацию свободных носителей заряда можно получить из формулы $\sigma_0 = en_0\mu$, принимая $\mu \approx \mu_D$:

$$n_0 = \sigma_0 / e\mu_D. \qquad (3)$$

При температуре T = 300 К для образца № 1 $n_0 = 6{,}1 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, а для образца № 2 $n_0 = 3{,}6 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

Для нахождения удельной электропроводности используется формула

$$\sigma = \frac{L}{R_p S}, \qquad (4)$$

где L – толщина образца (слоя ПК); S – площадь образца; R_p – эквивалентное параллельное сопротивление. На рис. 2 приведены зависимости удельной электропроводности от частоты в диапазоне температур от 20 до 320 К для образцов № 1 и 2.

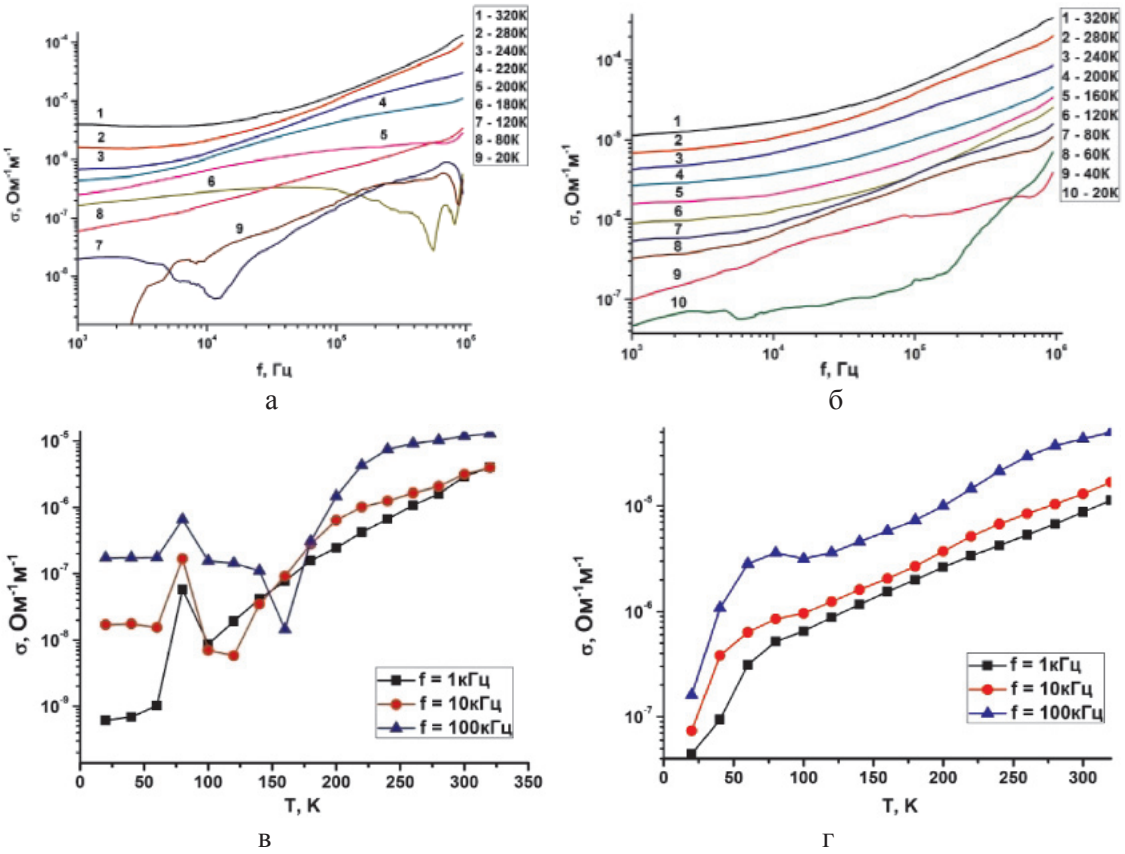


Рис. 2. Частотные зависимости удельной электропроводности при разных температурах в интервале 20–320 К и температурные зависимости удельной электропроводности на частотах 1, 10 и 100 кГц для образцов № 1 (а, в) и 2 (б, г)

Изучение частотной зависимости проводимости на переменном токе σ(ω) служит одним из важных методов исследования энергетической структуры неупорядоченных полупроводников, причём вещественная часть проводимости меняется с частотой по закону

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s, \qquad (5)$$

где σ_0 – удельная электропроводность на постоянном токе; A – коэффициент, зависящий от температуры.

Удельная электропроводность на переменном токе в общем случае описывается формулой

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_1 \omega^s T^n. \qquad (6)$$

Показатели степени s и n также являются функциями частоты и температуры. Для нахождения функций $s(\omega)$ и $n(T)$ по экспериментальным данным воспользуемся формулами

$$s(\omega) = \left.\frac{\partial \ln\sigma}{\partial \ln\omega}\right|_{T=\text{const}};$$

$$n(T) = \left.\frac{\partial \ln\sigma}{\partial \ln\omega}\right|_{\omega=\text{const}}. \qquad (7)$$

Для описания полученных нами зависимостей $s(\omega)$ и $n(T)$ для образцов № 1 и 2 из различных механизмов прыжковой проводимости [6, 7] наиболее подходит модель прыжковой проводимости с коррелированным барьером, которая была предложена Пайком в 1972 г. [8] для описания потерь на переменном токе в полупроводниках и диэлектриках.

В рамках этой модели при прыжках одного электрона между положительно заряженными дефектами потенциальный барьер уменьшается на величину кулоновского взаимодействия. Таким образом, его величина равна

$$W = W_m - \frac{e^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 R_{12}}, \qquad (8)$$

где W_m – глубина залегания уровня положительно заряженных дефектов (доноров).

Для прыжковой проводимости с коррелированным барьером:

$$\sigma_1 = \frac{\pi^5}{12} g_0^2 k^2 \varepsilon\varepsilon_0 R_\omega^6, \qquad (9)$$

где g_0 – плотность состояний внутри зоны; k – постоянная Больцмана; R_w – среднее расстояние прыжка.

$$s(\omega, T) = 1 - \frac{6kT}{W_m + kT\ln(\omega\tau_{oh})}, \qquad (10)$$

где τ_{oh} – характерное время между перескоками носителей заряда между двумя локализованными состояниями. Степень n, зависящая от частоты, равна

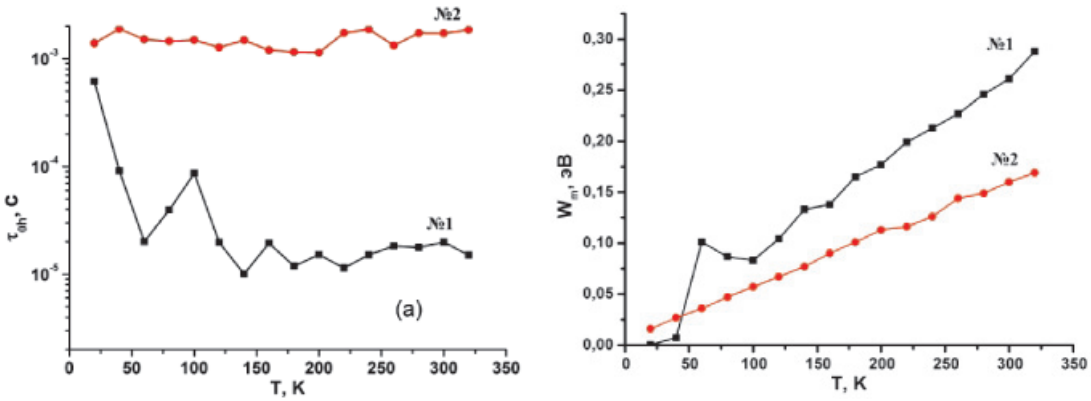
$$n(\omega, T) = 2 - (1 - s)\ln(\omega\tau_{oh}). \qquad (11)$$

Значения W_m и τ_{oh} были получены подгонкой по методу наименьших квадратов зависимостей $s(\omega)$ для разных температур. Зависимости W_m и τ_{oh} от температуры для образцов № 1 и 2 приведены на рис. 3. Как мы видим, глубина залегания уровня положительно заряженных дефектов W_m линейно зависит от температуры: $W_m = (8{,}8\cdot10^{-4}$ эВ/K)·T для образца № 1 и $W_m = (5{,}2\cdot10^{-4}$ эВ/K)·T для образца № 2.

Измеренную емкость можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$C(f) = C_{LF}(f) + C_{HF}, \qquad (12)$$

где $C_{LF}(f)$ – низкочастотная часть, связанная с захватом носителей заряда на ловушки,



а б

Рис. 3. Зависимость среднего времени между перескоками t_{oh} (а) и глубины потенциального барьера W_n (б) от температуры для образцов № 1 и 2

а $C_{HF}(f)$ – высокочастотная часть, из которой, зная геометрические размеры образца, можно определить относительную диэлектрическую проницаемость:

$$C_{HF} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{L} \Rightarrow \varepsilon = \frac{C_{HF} L}{\varepsilon_0 S}. \qquad (13)$$

ская проницаемость. Эти данные приведены в таблице.

Полученные значения концентрации носителей заряда и их низкой подвижности согласуются с литературными данными для пористого кремния [1].

Характеристики пористого кремния

Номер образца	σ_0, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$	μ_D, см^2/В·с	n_0, см$^{-3}$	ε
1	$4.187\cdot10^{-4}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$6{,}1\cdot10^{17}$	8,2
2	$7.533\cdot10^{-4}$	$1{,}29\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{17}$	11,7

Полученные по данной формуле значения ε равны 8,2 и 11,7 для образцов № 1 и 2 соответственно и близки к значению ε = 11,6 для кристаллического кремния.

Таким образом, при анодировании кремния р-типа в электролите (HF(48 %):C_2H_5OH = 1:1) при плотности тока J = 40 мА/см^2 при наличии перемешивания электролита были получены слои ПК с порами, заполненными вторичным кремнием. В зависимости от времени травления полученные образцы обладали различной толщиной слоя ПК. Согласно исследованиям частотных зависимостей электропроводности σ(ω) было установлено, что механизмом транспорта во вторичном кремнии на переменном токе является прыжковая проводимость с коррелированным барьером. Были получены температурные зависимости основных параметров, характеризующих этот процесс: глубина залегания уровня положительно заряженных дефектов (доноров) W_m и характерное время между перескоками носителей заряда между двумя локализованными состояниями τ_{oh}. Величина W_m демонстрирует линейную зависимость от температуры и при T = 300 K для образца № 1 W_m = 0,265 эВ, а для образца № 2 W_m = 0,154 эВ.

Также были рассчитаны значения дрейфовой подвижности и концентрации носителей заряда в слое вторичного/пористого кремния и его относительная диэлектриче-

Настоящая работа была финансово поддержана Министерством образования и науки РФ, грант № 2014/420-367 и Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 15-42-03192. Работы были осуществлены на оборудовании центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» в рамках проекта № 14.594.21.0010, код RFMEFI59414X0010.

Список литературы

1. Демьянец Л.Н. Генерация лазерного излучения в нанокристаллах ZnO, полученных методом гидротермального синтеза / Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, Т.Г. Уварова, Ю.М. Мининзон // Неорган. материалы. – 2008. – Т.44. – С. 45.

2. Ли Л.Е. Стимулированное излучение разупорядоченных сред на основе кристаллических порошков ZnO / Л.Е. Ли, Л.Н. Демьянец, С.И. Никитин, А.С. Лавриков // Квантовая электрон. – 2006. – Т.36. – С. 233.

3. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение: моногр. / Ряз. гос. ун-т им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011. – 124 с.

4. Elliott S.R. A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // Advances in Physics. – 1987. – Vol. 36. – № 2. – P. 135–218.

5. Long A.R. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors // Advances in physics. – 1982. – Vol. 31. – № 5. – P. 553–637.

6. Nikoobakht B. Toward Industrial-Scale Fabrication of Nanowire-Based Devices // Chem. Mater. – 2007. – Vol. 19. – № 22. – P. 5279.

7. Pike G. E. AC Conductivity of Scandium Oxide and a New Hopping Model for Conductivity // Physical Review B. – 1972. – Vol. 6. – P. 1572–1580.

8. Singh R.G. White light emission from chemically synthesized ZnO–porous silicon nanocomposite / R.G. Singh, F. Singh, D. Kanjilal, V. Agarwal, R.M. Mehra // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 062002.