

УДК 621.382.2

МЕХАНИЗМЫ ПРОВОДИМОСТИ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

В.М. АРУТЮНЯН, М.Ж. ГУЛИНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 5 марта 2001 г.)

Теоретически исследованы особенности проводимости пористого кремния. Впервые сделана попытка описания в аналитической форме зависимости проводимости пористого кремния от пористости. Выявлено, что проводимость в основном объемная при пористостях, меньших порога протекания при 57%. При значениях пористости, близких к порогу протекания, проводимость проявляет фрактальный характер, который плавно переходит в квазиодномерный прыжковый при больших пористостях.

1. Введение

Нерегулярная геометрическая структура пористого кремния (ПК) не смоделирована до настоящего времени [1]. Имеется необходимость подробного ее теоретического описания, что позволило бы лучше понять физические явления в пористых средах, обуславливающие их неординарные свойства. В работах [2-4] нами, в частности, предложен подход, позволяющий описывать неупорядоченную структуру ПК на "языке" фракталов и позволяющий представить ее как полупроводниковый материал с плавно уменьшающейся по мере удаления от высокопористой поверхности шириной запрещенной зоны [5,6]. Возможности представления ПК в качестве перколяционного кластера и объяснения некоторых структурных, люминесцентных и электрических особенностей этого материала с помощью теории перколяции представлены как в наших ранних работах [3,7], так и в исследованиях других авторов [8-10].

Известно, что в пористых полупроводниках, созданных электрохимическим путем (в том числе и в ПК), эффект перколяции не приводит к образованию обычного перколяционного кластера, так как в таких материалах пористость не изотропна – всегда существует отличный от нуля градиент пористости по направлению, перпендикулярному поверхности материала. Вместе с тем, можно предположить, что пористость постоянна на любом сечении, параллельном поверхности. Как будет показано ниже, в таком случае некоторые понятия из теории перколяции

[11] теряют смысл, или, по меньшей мере, их значения отличаются от известных универсальных значений.

Заметим, что ПК является трехкомпонентным материалом (с-Si, SiO_x и воздушные поры). Проводимость в его твердотельной части, состоящей из кремниевых кристаллитов, окруженных слоем оксида, может осуществляться как через объем, так и путем прыжков. В случае, когда толстый слой оксида кремния изолирует отдельные с-Si кристаллиты, проводимость в ПК осуществляется путем прыжков носителей заряда из одного кристаллита в другой.

Целью настоящей работы является исследование возможности описания изменения проводимости ПК по мере увеличения значения его пористости.

2. Проводимость в ПК

Остановимся на одном из важнейших параметров – пороге перколяции, x_c . Известно, что для кристаллической 3d-решетки типа алмаза, к которой принадлежит кремний, $x_c \approx 0.43$ [11]. Это означает, что при объемной доле кремния, равной приблизительно 0.43, все кластеры кремния изолированы и не существует “протекания” между двумя противоположными гранями решетки по поверхностям, разделяющим кремниевые кристаллиты. При $x > x_c$ впервые появляется бесконечный кластер, соединяющий две противоположные грани. Если для простоты предположить, что пористый кремний однороден по распределению пор и кристаллитов, то следовало бы ожидать, что при пористостях p , больших $1 - x_c$ (доля с-Si меньше 0.43), протекание прервалось бы между любыми противоположными гранями. Однако, в действительности, из-за особенности электрохимического травления, которое само по себе является направленным процессом, в ПК всегда существует бесконечный “твердотельный” кластер. Этот кластер и является прямым неразорванным каналом для протекания электрического тока. В такой ситуации понятие порога протекания теряет свой статистический смысл, хотя формально его теоретическое значение 0.43 можно применять для определения размера радиуса корреляции $L(p)$ в областях, где пористость почти постоянна.

Перейдем к рассмотрению некоторых особенностей проводимости пористого материала. Полную проводимость ПК можно представить в виде суммы двух основных составляющих при переносе электрического тока – объемной и прыжковой:

$$\Sigma(p) = \sigma_{\text{с-Si}} + \sigma_{\text{hop}}(p), \quad (1)$$

где $\Sigma(p)$ – полная проводимость пористой матрицы, $\sigma_{\text{с-Si}}$ – проводимость кристаллического кремния, $\sigma_{\text{hop}}(p)$ – прыжковая проводимость,

зависящая от значения пористости материала p .

Отдельно рассмотрим особенности кристаллической и прыжковой частей проводимости ПК. Для определенности рассмотрим полупроводник n -типа (полученные результаты можно обобщить для случая полупроводника p -типа).

2.1. Объемная проводимость

Известно [12], что проводимость кристаллического полупроводника n -типа в отсутствие внешнего поля определяется выражением

$$\sigma_{c-Si} = \frac{e^2 n}{k_B T} D_n, \quad (2)$$

где n и D_n — концентрация и коэффициент диффузии электронов, соответственно. Остальные обозначения — обычные.

Обратим внимание на то, что диффузию электрона в пористой среде можно представить как случайное блуждание по перколяционному кластеру. Среднее расстояние, пройденное электроном за время t , равно $R(t) \equiv \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{Dt}$ ($D = \text{const}$). Известно, что в неупорядоченных системах (пористых, гранулированных, случайных растворах) диффузионное поведение электрона сильно изменяется, приводя к тому, что коэффициент диффузии уменьшается или становится зависимым от линейного размера (длины корреляции) $D \equiv D(L)$ (аномальная диффузия). Диффузию электрона можно считать нормальной, если размеры неоднородных областей ($L(p)$) намного меньше длины диффузии. В рамках теории перколяции размерам неоднородных областей соответствует понятие радиуса корреляции, для которого можно написать следующее выражение:

$$L(p) \sim (p - p_c)^{-\nu}, \quad (3)$$

где ν — универсальный критический индекс радиуса корреляции, значение которого в 3d-решетке равно 0.9.

В [13] подробно рассмотрено поведение коэффициента диффузии и показано, что при приближении к порогу протекания для больших длин $R > L(p)$ можно написать следующее выражение:

$$D_{\infty} \sim (x - x_c)^{\mu - \beta}, \quad (4)$$

где D_{∞} описывает диффузию на бесконечном кластере, μ и β — критические индексы электропроводности и плотности бесконечного кластера, соответственно. Для больших длин пробега, при которых диффузия считается нормальной, D_{∞} не зависит от длины, а также числа и формы пор в материале.

Проводимость кристаллической части ПК резко уменьшается при

приближении к значению пористости $p_c = 1 - x_c \approx 0.57$. Так как рассматриваемая в нашем случае проводимость кристаллического кремния является макроскопической величиной и осуществляется условие $R \gg L(p)$, то, учитывая (4), выражение для σ_{c-Si} можно переписать в виде

$$\sigma_{c-Si}(p) = \frac{e^2 n}{k_B T} D_0 (p_c - p)^{\mu-\beta}, \quad p < p_c, \quad (5)$$

где D_0 – значение коэффициента диффузии при нулевой пористости. Здесь величина пористости в явном виде входит в выражение для проводимости пористой среды.

По мере того, как кристаллический кремний становится пористым, но его пористость еще остается меньшей 57%, σ_{c-Si} начинает падать из-за уменьшения значения коэффициента диффузии. Поскольку в случае ПК понятие порога протекания несколько размазано из-за не-изотропности пористости, можно предположить, что в реальных случаях при приближении к значению $p_c = 0.57$ проводимость по кремниевому каналу не исчезает так резко, как это следует из (5).

Аналогичные рассуждения можно провести и для ПК p -типа. В этом случае на уменьшение значения проводимости кремния повлияет также изменение концентрации основных носителей заряда с ростом пористости, так как в процессе формирования ПК обоих типов проводимости участвуют дырки.

2.2. Прыжковая проводимость

Перейдем к рассмотрению случая прыжковой проводимости, которая становится существенной уже при пористостях, близких к порогу протекания ($p \sim 0.57$). Дальнейшее повышение p приводит к исчезновению бесконечного кластера и появлению изолированных c -Si кристаллитов. Так как непрерывного канала для протекания тока уже не существует, то процесс проводимости осуществляется только с помощью прыжков носителей заряда между кристаллитами. В частности, в работе [8] показано, что средняя длина прыжка порядка размеров кремниевых кластеров.

Во многих неупорядоченных полупроводниковых системах существует конечное значение плотности состояний на уровне Ферми ($g(E_F) \neq 0$). Носители заряда могут двигаться по локализованным состояниям за счет стимулированных фононами процессов туннелирования. Этот механизм аналогичен примесной проводимости, наблюдаемой в сильно легированных и компенсированных полупроводниках при низких температурах [11]. Как известно, в общем случае температурная зависимость прыжковой проводимости в неупорядоченных системах опи-

сывается законом Мотта [14]:

$$\sigma_{hop}(T) \sim \exp[-(T_0/T)^m], \quad (6)$$

где T_0 – постоянная, имеющая размерность температуры. Величина m определяется только размерностью пространства, если плотность состояний не зависит от энергии. Известно, что показатель m равен $(1+d)^{-1}$ для двух и трехмерных систем [15] и $m=1$ для одномерного случая [16,17]. В фрактальных системах с размерностью $\bar{d}$ для m получено выражение $m = \xi/\xi + \bar{d}$, с величиной ξ , характеризующей затухание волновой функции электрона, локализованного на фрактале. Для перколяционного кластера, находящегося у порога протекания, в [18] получено значение $\xi = 1.9$.

С нашей точки зрения, представляют интерес случаи фрактальной и одномерной пористой системы, так как трехмерная прыжковая проводимость, превалирующая в основном при меньших пористостях, с другой стороны вносит несущественный вклад в общую проводимость из-за большого значения σ_{c-Si} . В области пористостей, близких к 57%, ПК представляет собой перколяционный кластер у порога протекания, являющийся разновидностью массовых фракталов со значением фрактальной размерности $\bar{d} \approx 2.5$. Дальнейшее повышение пористости приводит к одномеризации кремниевого каркаса и, соответственно, траектории носителей тока.

Отметим интересный факт: то, что происходит в аморфных полупроводниках при понижении температуры, а именно, уменьшение размерности канала прохождения тока, в случае ПК проявляется по мере повышения пористости.

Для одномерной проводимости в работе [16] в рамках обычной теории получено выражение

$$\sigma_{hop}(T) \sim \exp\left(-\frac{1}{2\alpha g_1(E_F)k_B T}\right). \quad (7)$$

Оно подтверждено на эксперименте для пористого α -Si:H [9]. Здесь $g_1(E_F)$ – одномерная плотность состояний, α – радиус локализации. Средняя длина прыжка электрона $\bar{R}$ определяется по формуле:

$$\bar{R} \approx \left(\frac{2\alpha}{g_1(E_F)k_B T}\right)^{1/2}. \quad (8)$$

Вероятность прыжка также пропорциональна экспоненте в правой части (7). При повышении значения пористости вероятность прыжков должна уменьшаться, так как нанокристаллиты располагаются более редко. Вследствие этого экспонента уменьшится из-за убывания плотности состояний $g_1(E_F)$. Плотность состояний, определяющаяся как число со-

стояний на единицу объема и энергии, уменьшится, так как концентрация возможных состояний (относительная доля c-Si) сокращается с повышением пористости. Из формулы (8) следует, что убывание значения $g_1(E_F)$ с ростом пористости приведет также к увеличению средней длины прыжка, т.е. частица должна перепрыгнуть на большее расстояние при меньших размерах кремниевых кристаллитов.

С помощью простых соображений можно аналитически описать зависимость плотности состояний от значения пористости. Допустим, что в единичном объеме (1 см^3) кристаллического кремния радиусом r_0 имеется равномерное распределение локализованных состояний $g(E_F, r_0)$. Образование пористого материала в расчете на единицу объема смоделируем как уменьшение радиуса c-Si. В этом случае пористость определится по простой формуле

$$p = 1 - (r/r_0)^3, \quad (9)$$

где r – радиус образовавшегося кристаллита. Ясно, что в расчете на 1 см^3 объема общее число локализованных состояний $g(E_F, r)$ уменьшится. В результате таких простых соображений нетрудно показать, что

$$g(p) = (1-p)g. \quad (10)$$

Аналогичное выражение получается для квазиодномерного случая.

На рис.1 представлены результаты численных расчетов для полной проводимости ПК n -типа для различных значений концентрации основных носителей тока. Пунктирные линии представляют предполагаемую зависимость фрактальной проводимости от пористости в области ее значений $p \sim 0.57$.

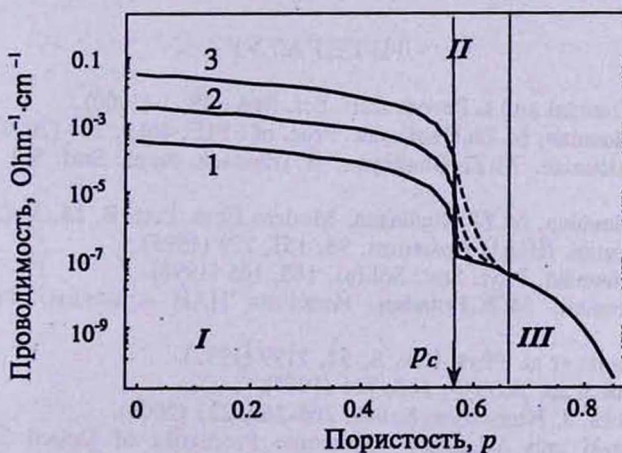


Рис.1. Предполагаемая зависимость проводимости ПК от значения пористости. I – объемная проводимость ($1 - n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $2 - 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $3 - 10^{16} \text{ см}^{-3}$), II – фрактальный перколяционный кластер ($\tilde{d} = 2.5$), III – прыжковая проводимость.

3. Заключение

В настоящей работе проанализированы некоторые особенности проводимости пористых полупроводников, в частности, ПК. Осуществлена попытка аналитического описания зависимости проводимости ПК от значения его пористости. В отдельности рассмотрены объемная и прыжковая проводимости как функции относительной доли кристаллического кремния в образовавшемся материале.

Сделан вывод, что до значения пористости ~57% основной вклад в общую проводимость вносит объемная часть проводимости, в выражении для которой вместо основного параметра, являющегося функцией пористости, входит коэффициент диффузии. Выше 57%-ной пористости кремниевый канал для прохождения электрического тока в ПК почти отсутствует и в основном превалирует прыжковая проводимость.

Обнаружено, что уменьшение размерности канала для протекания тока (с 3d до 1d) при понижении температуры, описывающееся для проводимости аморфных полупроводников по закону Мотта, в случае ПК проявляется и по мере увеличения пористости. Так, трехмерная система (см. рис.1, область I) плавно переходит сначала в фрактальный перколяционный кластер при пороге протекания (II), а затем в квазиодномерную сеть твердотельных "усиков" (III), состоящих из c-Si кристаллитов, разделенных оксидом кремния.

При дальнейшем развитии теории и воспроизводимой технологии с помощью полученных формул, в принципе, можно оценить среднее значение пористости материала по измерениям его проводимости и наоборот.

Данная работа выполнена в рамках проекта А-322 МНТЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. O.Bisi, S.Ossicini and L.Pavesi. Surf. Sci. Rep., 38, 1 (2000).
2. V.M.Aroutiounian, M.Zh.Ghulinyan. Proc. of SPIE, 4060, 124 (2000).
3. V.M.Aroutiounian, M.Zh.Ghulinyan, H.Tributsch. Appl. Surf. Sci., 162-163, 122 (2000).
4. V.M.Aroutiounian, M.Zh.Ghulinyan. Modern Phys. Lett. B, 14, 39 (2000).
5. В.М.Арутюнян. ДНАН Армении, 95, 151, 229 (1995).
6. V.M.Aroutiounian. Phys. Stat. Sol.(a), 165, 105 (1998).
7. В.М.Арутюнян, М.Ж.Гулинян. Известия НАН Армении, Физика, 36, 81 (2001).
8. M.Ben-Chorin et al. Phys. Rev. B, 51, 2199 (1995).
9. А.И.Якимов и др. ЖЭТФ, 112, 926 (1997).
10. K.Shimakawa. J. Non-Cryst. Solids, 266-269, 223 (2000).
11. B.I.Shklovski and A.L.Efros. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
12. J.Ziman. Principles of the Theory of Solids. Cambridge University Press, London, 1972.
13. D.Stauffer. Introduction to Percolation Theory. Taylor & Francis, London, 1985.
14. N.F.Mott. J. Non-Cryst. Solids, 1, 1 (1968).

15. N.F.Mott. Phil. Mag., 19, 835 (1969).
16. J.Kurkijarvi. Phys. Rev. B, 8, 922 (1973).
17. И.П.Звягин. ЖЭТФ, 107, 175 (1995).
18. Y.-E.Levy and B.Soullard. Europhys. Lett., 4, 233 (1987).

ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐԸ ԾԱԿՈՏԿԵՆ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄՈՒՄ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ.Ժ. ՂՈՒԼԻՆՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրված են ծակոտկեն սիլիցիումի հաղորդականության առանձնահատկությունները: Առաջին անգամ փորձ է կատարված ներկայացնելու ծակոտկեն սիլիցիումի հաղորդականության կախումը ծակոտկենությունից անալիտիկ տեսքով: Հայտնաբերված է, որ ծակոտկենության հոսունության շեմից ցածր ($\sim 57\%$) արժեքների դեպքում հաղորդականության բնույթը հիմնականում ծավալային է: Ծակոտկենության հոսունության շեմին մոտ արժեքների դեպքում հաղորդականությունը ունի ֆրակտալային բնույթ, որը սահուն կերպով անցնում է թվագիմիաչափ թռիչքային հաղորդականությանը ծակոտկենության բարձր արժեքների դեպքում:

CONDUCTIVITY MECHANISMS IN POROUS SILICON

V.M.AROUTIOUNIAN, M.ZH.GHULINYAN

The peculiarities of porous silicon conductance are studied. An attempt is done for the first time to present the dependence of porous silicon conductance on porosity in an analytic form. It is found that the conductivity is mainly crystalline for porosities much lower than the percolation threshold at 57%, while a fractal behavior is observed at porosities near the percolation threshold, which turns smoothly into a quazi-one-dimensional hopping one for higher values of porosities.