

## МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СТРУКТУРАХ n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni

<sup>1</sup>Канюков Е.Ю., <sup>1</sup>Демьянов С.Е., <sup>1</sup>Петров А.В., <sup>2</sup>Белоногов Е.К.

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул.П.Бровки, 19, 220072 г.Минск, Беларусь, e-mail: [kaniukov@physics.by](mailto:kaniukov@physics.by)

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

В последнее время проявляется большой интерес к искусственно создаваемым средам с наноразмерными гетерогенностями. Это обуславливается тем, что в низкоразмерных структурах проявляются новые свойства, не характерные для материалов с мезоскопическими или микроскопическими размерами [1–2]. Для получения структур с низкоразмерными неоднородностями целесообразно применять протравленные треки быстрых тяжелых ионов (поры) в диэлектрической матрице на полупроводнике, как шаблона для заполнения различными металлами, так как создаются естественные условия для реализации таких структур [3]. Дискретность металлической фазы, разделенной диэлектрической прослойкой может привести к появлению новых макроскопических свойств, таких как положительное магнитосопротивление, эффект Холла, на несколько порядков превышающий данный эффект в чистых металлах, и целого ряда других необычных физических характеристик [4–6].

Несмотря на интенсивные исследования систем с наноразмерными металлическими включениями, практически отсутствуют данные о сравнительном и систематическом изучении электрофизических и гальваномагнитных свойств гетероструктур Si/SiO<sub>2</sub>/металл, хотя в ряде публикаций сообщается о наблюдении положительного магнитосопротивления в схожих структурах [7]. Объяснения, предлагаемые в этих работах, различны и порой противоречат друг другу, а многие вопросы относительно механизмов электропереноса остаются невыясненными. В данных работах для описания температурной зависимости сопротивления привлекаются различные механизмы: слабая локализация, кулоновская блокада, прыжковый перенос, неупругое резонансное туннелирование [8–10].

Перспективы практического применения обуславливают необходимость тщательного исследования данных структур для установления условий появления положительного магнитосопротивления и определения критериев его существования. Для этого важным аспектом является глубокое понимание механизмов переноса носителей заряд и вклада вносимого металлическими кластерами в пространственное распределение заряда. По этой причине авторы в данной работе приводят результаты исследования электрофизических и гальваномагнитных свойств гетероструктур на основе протравленных ионных треков в оксидированном кремнии, в которых посредством электрохимического осаждения сформированы однородные композиции металлических наночастиц, а также авторы представляют свое видение механизмов электропереноса, которые реализуются в исследуемой структуре при различных температурах.

Для приготовления структур n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni в качестве основы использовались промышленно выпускаемые монокристаллические пластины кремния КЭФ-4,5 ориентацией (100). Слой оксида кремния, толщиной 700нм, создавался термическим окислением кремния при температуре 1100 °С в течение 10 часов в атмосфере очищенного кислорода. В исследовательском центре «GSI» (Дармштадт, Германия) образцы n-Si/SiO<sub>2</sub> облучались ионами <sup>197</sup>Au<sup>26+</sup> с энергией 350 МэВ, в результате чего в слое SiO<sub>2</sub> образовывались стохастически распределенные по поверхности латентные ионные треки со средней плотностью  $5 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>, соответствующей дозе облучения. Далее латентные треки, являющиеся по сути областями локальных повреждений с повышенной дефектностью на поверхности SiO<sub>2</sub> протравливались

в плавиковой кислоте концентрацией 1,35 % при комнатной температуре. Вследствие различия в скоростях травления облученных и необлученных областей оксида кремния было определено оптимальное время травления (40 мин), необходимое для формирования сквозных (до поверхности Si) пор. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), были определены форма и латеральные размеры пор, которые представляют собой усеченные конусы с конусностью  $\sim 30\text{--}35^\circ$  и диаметрами 200–250 нм на поверхности  $\text{SiO}_2$ , и 50–100 нм на границе с кремнием. Высота конусов соответствует толщине оксида кремния после травления ( $\sim 250\text{--}300$  нм).

Заполнение конусных нанопор никелем проводилось электрохимическим методом. Электрохимические эксперименты выполнялись в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами. Осаждение никеля в темплате  $n\text{-Si/SiO}_2$  с протравленными ионными треками проводилось в потенциостатическом режиме из водного электролита, содержащего 0,5 моль/л  $\text{NiSO}_4$  и 0,5 моль/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Для равномерного распределения потенциала по поверхности, на неоксидированную сторону кремния наносился In-Ga эвтектический сплав, к которому подводился электрический контакт. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока, а в качестве сравнительного – хлорсеребряный насыщенный раствор [11].

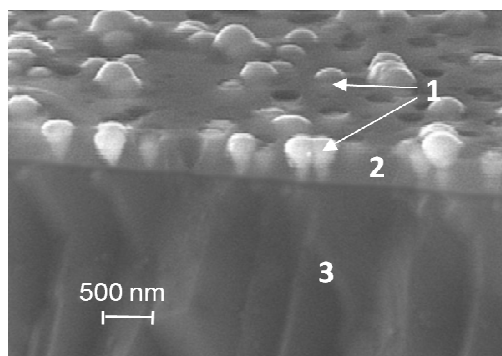


Рисунок 1. СЭМ – изображение структуры  $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Ni}$ . Цифрами обозначены: 1 – никель, осажденный в поры оксида кремния, 2 – слой оксида кремния, 3 – подложка кремния.

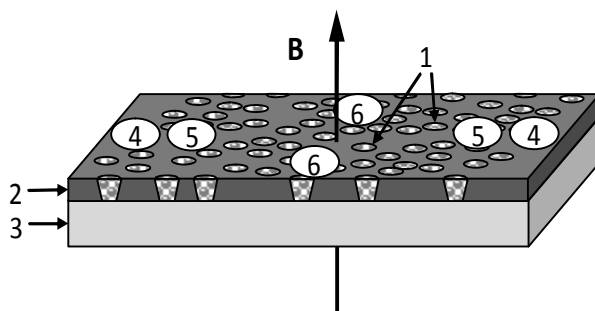


Рисунок 2. Схема структуры  $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Ni}$  и расположения контактов для измерения электрофизических и гальваномагнитных свойств. 1 – металл в порах, 2 – слой оксида кремния, 3 – кремний, 4 – токовые контакты, 5 – потенциальные контакты, 6 – холловские контакты.

Как следует из СЭМ - изображения (рис.1.) и ранее опубликованных нами результатов [11–12] металл осаждается в поры в виде нанокластеров размером 30-50 нм, контактирующих с поверхностью кремния.

Исследование электрофизических свойств гетероструктур проводилось на образцах в форме прямоугольного параллелепипеда длиной 10 мм и шириной 3 мм и толщиной, соответствующей толщине кремниевой подложки. Для получения омичных и механически надёжных контактов на поверхность образцов со стороны  $\text{SiO}_2/\text{Ni}$  методом ультразвуковой пайки наносились индиевые электроды площадью  $\sim 1\text{ мм}^2$  по схеме, представленной на рисунке 2.

Электрофизические и гальваномагнитные измерения проводились на универсальной измерительной системе фирмы „Cryogenic Limited“ в режиме заданного тока от стабилизированного источника питания. Измерения электросопротивления  $R$  и магнитосопротивления ( $MR$ ) проводилось четырех-зондовым методом, а принцип измерений (рис.2) обеспечивал протекание тока по схеме металл-полупроводник-металл. Для исключения влияния асимметричности барьерного сопротивления все измерения выполнялись с коммутацией тока  $I$ , значения которого для исключения возможности сварки металлических кластеров в порах не превышали 100 нА. Температурные зависимости электросопротивления измерялись в ре-

жиме непрерывного охлаждения со скоростью 1 К/мин с точностью определения температуры 0,001 К.

Исследования  $MR$  и ЭДС Холла  $U_X$  проводились в постоянном магнитном поле величинной до 12Тл и направленном перпендикулярно плоскости гетероструктуры. Для исключения возникновения температурных градиентов в структурах, образцы термостатировались при каждой температуре измерения в течение получаса; отклонение температуры от задаваемой при проведении измерений не превышало 0,1 К. Во избежание проявления фотопроводимости и фото-ЭДС измерения проводились в закрытой измерительной ячейке. Для исключения вкладов паразитной термо-ЭДС и геометрических ошибок из-за неточного расположения холловских контактов на одной эквипотенциали образца измерения в каждой точке выполнялись с коммутацией направлений тока и поля.

Исследование электрофизических свойств гетероструктур  $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Ni}$  логично было начать с изучения вольт-амперные характеристики (ВАХ), поскольку согласно методике измерения токоперенос, осуществляемый по схеме металл-полупроводник-металл (рис.2), предполагает нелинейность зависимостей  $I(U)$ . Это подтверждают данные, приведенные рисунке 3, из которых следует, что нелинейность симметрична для обоих направлений приложенного напряжения и свидетельствует о наличии барьера Шоттки при переходе носителей заряда из металлических кластеров Ni в кремний.

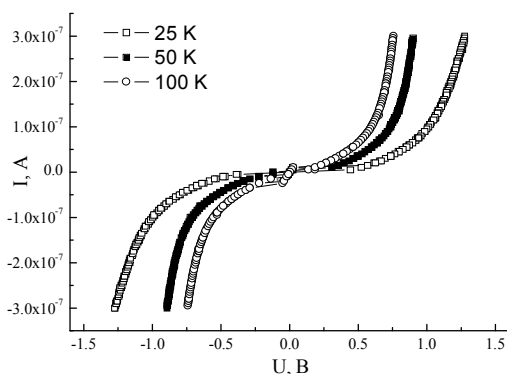


Рисунок 3 – Вольт-амперные характеристики образцов с никелем в порых при температурах 25, 50 и 100 К.

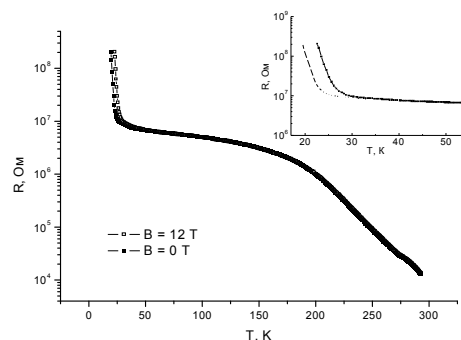


Рисунок 4 – Температурные зависимости сопротивления гетероструктуры  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ni}$  в отсутствие магнитного поля и в поле 12Т.

Как видно, зависимости при различных температурах качественно подобны друг другу, но при понижении  $T$  нелинейность ВАХ проявляется при более высоких напряжениях и имеет более резкий характер, что связано с повышением сопротивления на барьере [3]. Тем самым уменьшается вероятность его прохождения за счет туннельной эмиссии зарядов.

Температурные зависимости электросопротивления  $\text{Si/SiO}_2/\text{Ni}$  в нулевом магнитном поле и поле 12Тл представлены на рисунке 4. Во всем исследованном интервале  $T$  имеет место увеличение сопротивления структуры, что в целом характерно для полупроводников. Однако, вид зависимостей значительно более сложный и имеет особенности, которые позволяют четко выделить 3 температурных интервала: I – соответствует области температур 300 – 180 К, II – 180 – 30 К, III – 30 – 18 К. Ниже температуры 18 К результаты отсутствуют, так как электросопротивление структуры достигает значений, превышающих предел измерения установки в режиме заданного тока.

В первом температурном интервале имеет место быстрое, практически линейное увеличение электросопротивления более чем на два порядка, вплоть до температуры 180 К. При последующем охлаждении гетероструктуры на зависимости  $R(T)$  наблюдается параболический перегиб и слабый рост сопротивления вплоть до 30К с тенденцией к насыщению (об-

ласть II). Третий, низкотемпературный интервал характеризуется резким экспоненциальным возрастанием  $R$  и структура Si/SiO<sub>2</sub>/Ni в целом становится диэлектриком при  $T$  ниже 18К.

При анализе такой нетривиальной температурной зависимости электросопротивления необходимо учитывать сложность исследуемой структуры, сочетающей в себе металлические наноразмерные кластеры Ni в диэлектрической матрице на подложке кремния n-типа. Следует отметить, что при электропереносе в приграничном слое кремния, в контакте с ним находятся заполненные металлом поры, плотность которых составляет  $10^8$  см<sup>-2</sup>, а среднее расстояние между ними  $\sim 500$  нм. Учитывая, что средний размер контакта никеля с кремнием для единичной поры равен 100 нм, это составляет около 20% пути носителей заряда при токопереносе (см. рис.1). Данные особенности определяют механизмы проводимости, доминирующие в каждом температурном интервале.

В первом, «высокотемпературном» диапазоне, система n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni характеризуется собственной электропроводностью кремния, а температурная зависимость определяется изменением концентрации и подвижности носителей заряда. С понижением температуры концентрация электронов, переходящих через запрещенную зону в зону проводимости, экспоненциально уменьшается, что должно приводить к соответствующему увеличению сопротивления. В целом такая тенденция наблюдается до  $T \sim 180$  К, однако рост  $R(T)$  происходит по линейному закону. Такой характер зависимости связан с наличием в гетероструктуре кластеров никеля со значительно меньшим удельным сопротивлением по сравнению с кремнием. Несмотря на то, что в рассматриваемом температурном интервале движение заряда происходит по всему объему полупроводника, а токоперенос в приповерхностных областях будет осуществляться по кластерам Ni, длина свободного пробега электронов в которых соизмерима с их размерами.

При температурах ниже 180 К прекращается термоактивируемый переход носителей через запрещенную зону. Участок кривой в интервале 180–30К (область II на рис.4), где имеет место слаборастущая зависимость  $R(T)$ , является областью с постоянной концентрацией носителей заряда. Электронные ресурсы примесных атомов, максимальные при низких температурах, истощены, а их подвижность при понижении температуры падает. Это приводит к увеличению высоты барьера и сопротивление на контактах полупроводник - металл становится больше чем у кремния, вследствие чего электроны кластеров Ni не принимают участие в электропереносе.

Температуры ниже 30 К (область III) малы для образования достаточной концентрации носителей заряда за счёт перехода электронов с примесных уровней в зону проводимости, и кремний фактически становится диэлектриком. В этих условиях электроперенос в основном осуществляется по локализованным состояниям в приповерхностных слоях Si, а в областях контакта с порами по металлическим кластерам. При этом величина сопротивления и характер температурной зависимости определяется доминирующим высокоомным состоянием полупроводниковой составляющей гетероструктуры.

Подтверждением роли металлических кластеров в механизме проводимости при низких температурах является зависимость  $R(T)$  в магнитном поле. Поведение кривых на рисунке 4 свидетельствуют, что магнитное поле не влияет на электропроводность гетероструктуры в высокотемпературном диапазоне, по крайней мере до  $T \sim 100$ К. При понижении температуры электросопротивление в поле увеличивается относительно значений  $R$  в его отсутствии (вставка на рис.4), т.е. имеет место положительный магниторезистивный эффект. Из

температурной зависимости относительного магнитосопротивления  $MR = \frac{R_B - R_0}{R_0}$  ( $R_B$  и  $R_0$  -

сопротивление в магнитном поле и в его отсутствии, соответственно) видно, что при экспоненциальном росте  $MR$  достигает значений  $\sim 1000\%$  (рис.5).

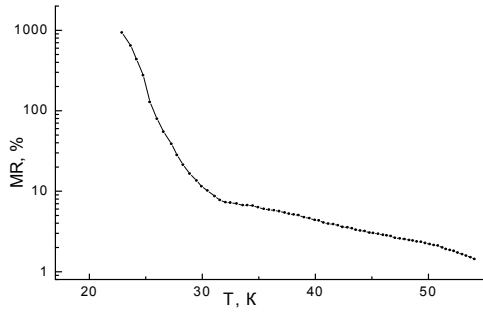


Рисунок 5 – Температурная зависимость относительного магнитосопротивления структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Ni в поле 12 Тл.

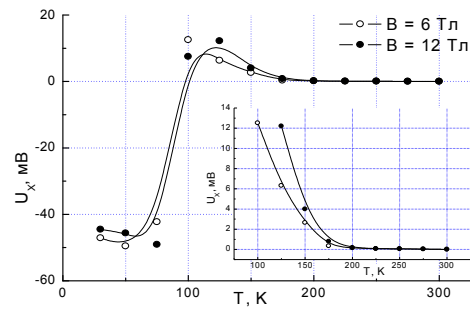


Рисунок 6 – Зависимость холловского напряжения от температуры структуры n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni в полях 6 и 12 Тл.

Такое поведение хорошо согласуется с предложенной выше моделью, где магнитное поле оказывает существенное влияние на процесс электропереноса только при низких температурах, когда носители заряда проходят часть пути по никелевым кластерам. Приложение магнитного поля, возможно, приводит к поляризации спинов электронов в кластерах, исключая часть из них из процесса электропереноса, в результате чего сопротивление структуры в целом существенно возрастает. При повышении температуры движение электронов осуществляется только в приповерхностном слое кремния, не задействуя никелевые кластеры, в результате чего влияние магнитного поля резко ослабевает.

Данные приведенные выше свидетельствуют о существовании двух механизмов электропереноса работающих в различных температурных областях: высокотемпературной и низкотемпературной. Однако не ясно при какой температуре происходит переключение с одного механизма на другой, так как зависимость  $R(T)$  дает температуру 35 К,  $R(B) \sim 50$  К, а из ВАХ следует что при температуре  $\sim 100$  К. Для определения точной температуры смены механизмов переноса были проведены исследования гальваномагнитных свойств гетероструктуры n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni.

На рисунках 6 и 7 представлены температурные и полевые зависимости ЭДС Холла, наиболее достоверные и типичные для разных температурных интервалов (4–300 К с шагом 25К) и магнитных полей (0–12 Тл с шагом 1–0,25 Тл).

Во всем интервале магнитных полей температурные зависимости холловского напряжения качественно идентичны, на рисунок 6. В области высоких температур ЭДС Холла экспоненциально возрастает и имеет положительный знак (что характерно для n-Si) до температур 110–20 К. В области  $T \sim 100$  К знак резко изменяется на отрицательный и достигает минимума при температуре около 75 К. При  $T$  ниже 75 К ЭДС Холла выходит на насыщение, с тенденцией к медленному понижению  $U_x$  по абсолютному значению.

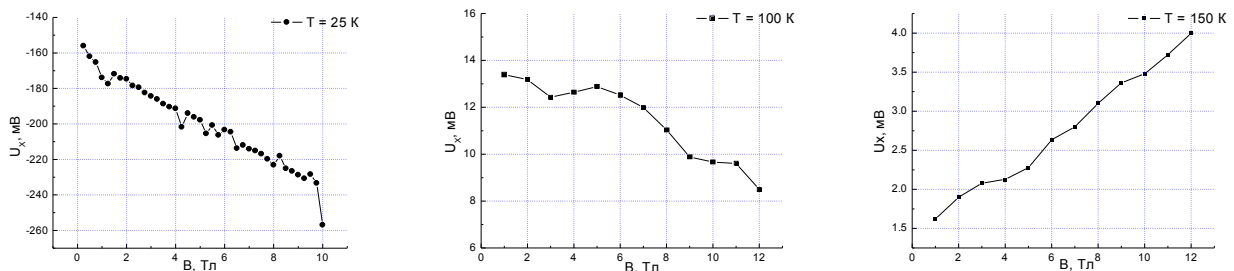


Рисунок 7 – Зависимость холловского напряжения от магнитного поля при температурах  $T = 25, 100, 150$  К структуры n-Si/SiO<sub>2</sub>/Ni

Для полевых зависимостей очевидно, что при температурах выше 100 К ЭДС Холла является растущей функцией поля, рисунок 7. При  $T = 100$  К полевая зависимость становится аномально падающей, то есть с ростом поля ЭДС Холла уменьшается. Ниже

100 К, в области отрицательных значений ЭДС является растущей по абсолютному значению функцией поля.

Как было указано выше, в высокотемпературной области электроперенос осуществляется по схеме металл-полупроводник-металл, не задействуя поры, заполненные металлом, которые находятся между контактами. В данной области температур очевидно, что величина ЭДС Холла определяется кремнием, то есть с понижением температуры подвижность носителей заряда в кремнии экспоненциально падает, что вызывает экспоненциальный рост холловского напряжения (вставка к рисунку 6). При дальнейшем понижении температуры происходит резкий скачок ЭДС Холла со сменой знака (отрицательный коэффициент Холла характерен для никеля) с сохранением тенденции к экспоненциальному увеличению абсолютного значения  $U_x$ . Это свидетельствует о том что при  $T \sim 100$  К происходит изменение доминирующего механизма электропереноса. Как уже говорилось выше, при  $T > 100$  К перенос заряда осуществляется по схеме «металл в порах под контактом – полупроводник – металл в порах под контактом», не задействуя поры, находящиеся между контактами. При дальнейшем понижении температуры происходит включение в электроперенос никелевых кластеров находящихся в контакте с кремниевой пластиной. При  $T \sim 100$  К, когда  $U_x$  становится равным нулю, токоперенос происходит как по кремнию, так и по никелевым кластерам в равной степени. В связи с тем, что в абсолютной величине холловского напряжения, а соответственно в подвижности носителей заряда не происходит изменений на зависимости  $R(T)$  на рисунке 4 не наблюдается перегибов.

Интересное явление наблюдается при  $T = 100$  К, когда полевая зависимость становится аномально падающей. Такое поведение  $U_x(B)$  связано опять же с конкуренцией двух различных механизмов при данной температуре. В малых полях  $U_x$  имеет большие значения, то есть работает кремний, а при увеличении поля «включается» никель. Увеличение абсолютного значения  $U_x$  происходит до температуры 75 К, после чего вступает в действие «низкотемпературный механизм переноса заряда», который описан выше. При температурах менее 75 К электроперенос осуществляется по металлическим кластерам и локализованным состояниям на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Кроме того, при температурах менее 75 К следует учитывать еще не решенную теоретиками проблему скачка холловской разности потенциалов на границе сред с существенно различающимися удельными электросопротивлениями.

1. J.H. Davies, The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: An Introduction, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
2. P. Harrison, Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics, John Wiley & Sons, Chichester (2000).
3. Е.Ю. Канюков, С.Е. Демьянов, Материаловедение 6, 53 (2010).
4. S. Sankar, A.E. Berkowitz, D.J. Smith Phys.Rev.B.. 62, 14273 (2000).
5. О.В. Стогней, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, С.Ф. Авдеев, ФТТ 49, 158 (2007).
6. И.Б. Беркутов, В.В. Андриевский, Ю.Ф. Комник, О.А. Миронов, ФНТ 36, 1335 (2010).
7. B. Zhao, X. Yan, A.B. Pakhomov, J. Appl. Phys. 81, 5527 (1997).
8. С.-Н. Lin, G.Y. Wu, Phys. B 279, 341 (2000).
9. Н. Мотт, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристалл. веществах, Мир, Москва (1982).
10. Л.В. Луцев, Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев, Письма в ЖТФ 27, 84 (2001).
11. Yu.A. Ivanova, D.K. Ivanov, A.K. Fedotov, E.A. Streltsov, S.E. Demyanov, A.V. Petrov, E.Yu. Kaniukov, D. Fink, J. Mat. Sci. 42, 9163 (2007).
12. С.Е. Демьянов, Е.Ю. Канюков, А.В. Петров, Е.К. Белоногов, Ж. Известия РАН. Серия Физ. 72, 1262 (2008) [Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 72, 1193 (2008)].