

Фотодетектори на основі поруватого кремнію

І.Б. Оленич*, Л.С. Монастирський, Б.С. Соколовський

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

(Одержано 02.08.2012; опубліковано online 07.11.2012)

Досліджено електрофізичні характеристики фотодіодних структур поруватий кремній – кремнієва підкладка, модифікованих молекулами йоду. Виявлено зміну характеру вольт-амперних залежностей одержаних структур з симетричного на випрямляючий внаслідок адсорбції йоду. Вивчено спектральні характеристики фотовідгуку в діапазоні довжин хвиль 450-1100 нм, його температурну залежність в діапазоні 125-325 К та енергетичні характеристики фотовольтаїчних структур на основі поруватого кремнію. Запропоновано можливий механізм впливу адсорбції йоду на електричні та фотоелектричні властивості структур поруватий кремній/кремнієва підкладка. Отримані результати розширюють перспективу застосування поруватого кремнію у фотоелектроніці.

Ключові слова: Поруватий кремній, Адсорбція, Фотодетектор, Фотовідгук, Спектральна характеристика, Вольт-амперна характеристика.

PACS numbers: 73.50.Pz, 73.63. – b

1. ВСТУП

Сьогодні приділяється значна увага вивченню властивостей напівпровідникових наноструктур у зв'язку з тенденцією мініатюризації елементів сучасної електроніки. Зокрема, перспективним матеріалом оптоелектроніки, сенсорики, наноелектроніки є поруватий кремній (ПК) [1-3]. Унікальні властивості шарів ПК дозволяють створювати на їх основі прилади різного призначення: випромінювачі, фотоприймачі, хімічні та біологічні сенсори, фотонні кристали та ін. Малі розміри нанокристалів ПК, велика площа їх поверхні, менший у порівнянні з об'ємним кремнієм коефіцієнт відбивання зумовлюють значну чутливість електрофізичних властивостей ПК як до умов зовнішнього середовища, так і до електромагнітного випромінювання в широкому спектральному діапазоні.

Науковий і практичний інтерес викликає модифікація шарів ПК, яка спричинена адсорбцією електричними ефектами. Встановлено, що адсорбція хімічно активних чи полярних молекул (NO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , I_2 та ін.) зумовлює суттєву зміну концентрації вільних носіїв заряду в ПК і його електрофізичних параметрів [4-7]. Більше того, внаслідок адсорбції молекул I_2 з акцепторними властивостями спостерігалась інверсія електронного типу провідності нанокристалів мезо-ПК на дірковий [8], а також, діркового на електронний під впливом адсорбції молекул NH_3 з донорними властивостями [9]. Однак, можливість керування електронними властивостями наноструктур кремнію шляхом зміни їх молекулярного оточення ще недостатньо вивчена.

Інверсія типу провідності кремнієвих нанокристалів може знайти використання для формування потенціальних бар'єрів у структурах на основі ПК. Тому метою роботи було створення фотовольтаїчних структур ПК – *n*-Si шляхом модифікації поруватого шару адсорбованими молекулами йоду та вивчення їх електричних і фотоелектричних властивостей.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для експериментальних досліджень використовувались свіжовиготовлені зразки ПК, поверхня яких ще не була покрита товстою плівкою природнього оксиду. Такий вибір зразків зумовлений тим, що вплив адсорбції молекул на люмінесцентні властивості ПК зменшувався з ростом товщини оксидного шару, який розділяє нанокристали кремнію та адсорбовані елементи [10].

Шари ПК формувались методом електрохімічного анодування пластин монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см в етанольному розчині фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$. Для одержання однорідного поруватого шару тильна поверхня кремнієвої підкладки попередньо була металізована шляхом термовакуумного нанесення плівки срібла товщиною близько 1 мкм, яка також слугувала контактом для подальших вимірювань. Густина струму та час анодування становили 20-30 мА/см² і 3 хв відповідно. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК [11], робоча поверхня пластини опромінювалась білим світлом протягом всього процесу електрохімічного травлення. За таких технологічних умов формуються шари мезо-ПК з поруватістю близько 60-70 % [11,12]. Товщина шару ПК, визначена за допомогою растрового електронного мікроскопу, становила близько 10 мкм. Отримані структури розділялись на зразки площею $\approx 1 \text{ см}^2$.

Адсорбція молекул I_2 здійснювалась з 1, 5 та 10 % етанольного розчину йоду для різних зразків шляхом короткочасного (1-3 с) їх занурення у розчин. Після просушування зразків протягом 30 хв при кімнатній температурі на поверхню ПК наносились контакти діаметром $\approx 2 \text{ мм}$ за допомогою колоїдного вуглецю. Для забезпечення часової стабільності фотоелектричних характеристик поверхня ПК покривалась прозорою захисною плівкою цапонлаку (розчину целулоїду в ефірі), яка перешкождала десорбції йоду з ПК.

* iolenych@gmail.com

Дослідження електричних та фотоелектричних властивостей експериментальних зразків проводились згідно з стандартними методиками під час проходження струму через структури в напрямку, перпендикулярному до поверхні. Вольт-амперні характеристики (ВАХ) вимірювались при зміні напруги від -1 В до 1 В з кроком 50 мВ.

Фотоелектричні явища досліджувались при опроміненні структур зі сторони поруватого шару He-Ne лазером ($\lambda = 0,63$ мкм) з потужністю випромінювання 2 мВт. Вимірювання спектральних залежностей фотоерс та фотоструму проводились на стандартному оптичному обладнанні з використанням лампи розжарення (2800 К). Спектри фотовідгуку дослідних зразків нормувались на криву випромінювання чорного тіла з температурою 2800 К, коректувались з врахуванням спектральної чутливості установки і порівнювались з спектральною характеристикою кремнієвого фотодіода ФД-7.

Для вимірювання температурних залежностей фотоерс та фотоструму адсорбційно модифіковані структури ПК – *n*-Si розміщувались у криостаті, в якому підтримувався вакуум на рівні залишкового тиску близько 10^{-3} мм рт ст, і попередньо охолоджувались як в темноті, так і при освітленні. Вимірювання проводились за умов лінійного нагріву зразків від температури 125 К до 325 К з швидкістю 0,1 К/с при опроміненні He-Ne лазером з інтенсивністю 60 мВт/см². Вивчення енергетичних характеристик досліджуваних структур проводилось з використанням світлодіода FYL-3014 UWC, інтенсивність випромінювання якого прямо пропорційна струму.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження електричних параметрів одержаних структур ПК – *n*-Si виявили суттєвий вплив адсорбції акцепторних молекул йоду на ВАХ зразків. У порівнянні з контрольним зразком (без адсорбованого йоду), який володів симетричною, хоча і нелінійною, ВАХ, у структур з модифікованими молекулами I₂ шарами ПК спостерігався випрямляючий характер $I(V)$ залежностей (Рис. 1). Пряма вітка ВАХ відповідала позитивному потенціалу на поруватому шарі.

Під впливом освітлення поверхні ПК He-Ne лазером з інтенсивністю 60 мВт/см² ВАХ експериментальних зразків, модифікованих йодом, змінювались подібно до фотодіодних структур (див. вставку Рис. 1). Ці факти вказують на появу нового чи домінування одного з існуючих електричних бар'єрів у структурі ПК – *n*-Si під впливом адсорбції молекул йоду. Варто зазначити, що збільшення концентрації I₂ в розчині, з якого відбувалась адсорбція, зумовило збільшення коефіцієнта випрямлення ВАХ структур ПК – *n*-Si, а також, величини фотоерс та фотоструму у фотогальванічному режимі вимірювань.

Ймовірно причиною появи фоточутливих потенціальних бар'єрів була інверсія електронного типу провідності нанокристалів ПК на дірковий внаслідок адсорбції I₂. Адже відомо, що адсорбція кремнієвою поверхнею акцепторних молекул приводить до утворення поверхневих рівнів акцепторного типу і відповідному вигину енергетичних зон. Це зумовлює збіднення вільними носіями заряду приповерхневої обла-

сті напівпровідника електронного типу. У випадку слабологованого *n*-Si можлива навіть інверсія типу провідності приповерхневого шару [13]. Враховуючи значну питому поверхню нанокристалів ПК, інверсію електронного типу провідності на дірковий внаслідок адсорбції I₂ можна очікувати в усьому об'ємі нанокристалу. У результаті, на границі ПК – *n*-Si утворювались фоточутливі електричні бар'єри, а дослідну структуру можна розглядати як сукупність паралельно включених *p-n*-переходів.

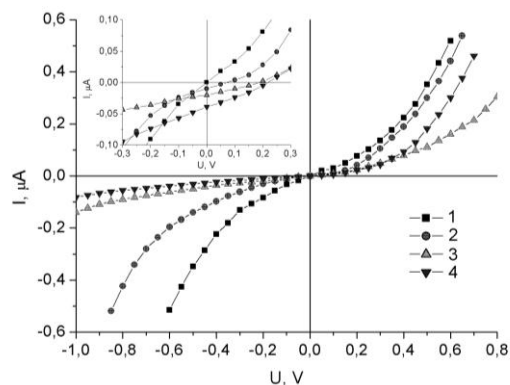


Рис. 1 – Темнові ВАХ структур ПК – *n*-Si: 1 – без адсорбції I₂, 2 – адсорбція I₂ відбувалась з 1 % розчину йоду в етанолі, 3 – 5 %, 4 – 10 %. На вставці: ВАХ цих структур під впливом опромінення He-Ne лазером з інтенсивністю 60 мВт/см²

Під впливом освітлення поверхні ПК у фотогальванічному режимі генеровані електрон-діркові пари розділялися потенціальним бар'єром, причому дірки накопичувались у нанокристалах ПК, утворюючи позитивний потенціал на поруватому шарі.

Типові спектральні залежності фотоерс досліджуваних структур ПК – *n*-Si при адсорбції молекул йоду наведені на Рис. 2.

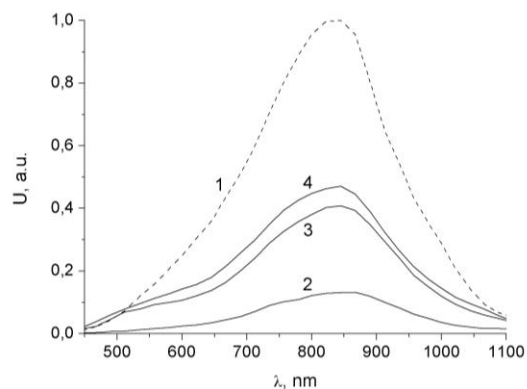


Рис. 2 – Спектральна залежність фотоерс кремнієвого фотодіода (1) та структур ПК – *n*-Si (2,3,4): 2 – при адсорбції I₂ з 1 % розчину йоду в етанолі, 3 – 5 %, 4 – 10 %

Спектри фотоерс характеризувались широким максимумом у діапазоні довжин хвиль 750-950 нм. Поряд з цим, спостерігалось незначне збільшення фоточутливості в короткохвильовій області спектру. Підвищення концентрації молекул йоду в розчині, з якого відбувалась адсорбція, а значить, і кількості адсорбованих поверхнею нанокристалів ПК молекул, приводило лише до зростання величини фотоерс, не

змінюючи загального вигляду спектральної характеристики одержаних фотодетекторів.

При переході до режиму короткого замикання характер спектральної залежності фотоструму відповідає спектрам фотоерс (Рис. 3).

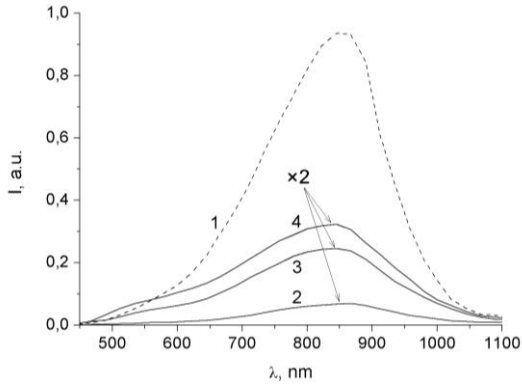
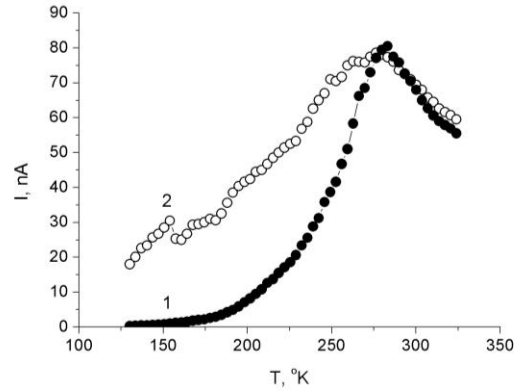


Рис. 3 – Спектральна залежність фотоструму кремнієвого фотодіода (1) та структур ПК – *n*-Si (2,3,4): 2 – при адсорбції I₂ з 1 % розчину йоду в етанолі, 3 – 5 %, 4 – 10 %

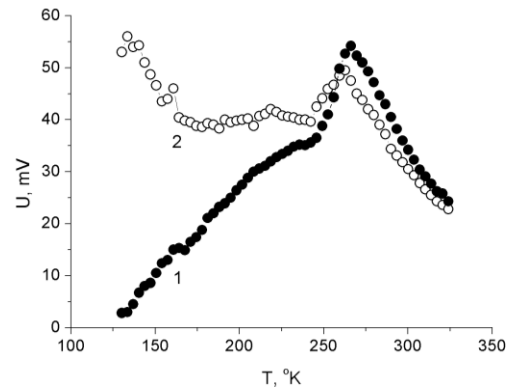
Аналіз спектральних характеристик одержаних фотодетекторів на основі ПК виявили їх подібність з спектрами фотовідгуку промислового кремнієвого фотодіода. Схожість спектральної fotocутливості фотодіодних структур ПК – *n*-Si, модифікованих молекулами йоду, та промислового кремнієвого фотодіода, як і позитивний знак фотоерс на поверхні ПК, може бути додатковим аргументом на користь того, що фотоносії розділяються на границі поруватого шару з кремнієвою підкладкою.

Температурні залежності фотоерс та фотоструму дослідних структур, які були виміряні у фотогальванічному режимі, представлені на Рис. 4. Спостерігалось збільшення величини фотоструму з ростом температури до 270 К, екстремум при наближенні до кімнатних температур та зменшення фотосигналу при подальшому нагріві до 325 К. Вимірювання показали, що величина фотовідгуку значно залежала від умов попереднього охолодження: у температурному діапазоні 125-250 К значення фотоерс освітлених в процесі зниження температури структур суттєво відрізнялись від тих, що були характерні для випадку охолодження в темноті. Цей факт можна пов'язати із захопленням нерівноважних носіїв заряду пастками, які характерні для структур на основі ПК. Зокрема, різні за природою та енергією активації рівні захоплення були виявлені в ході досліджень термостимульованої провідності та деполіризації ПК [14, 15]. Величина фотосигналу залежала від часу утримання носіїв на рівнях захоплення, який зростає із зниженням температури.

Таким чином, спостережуваний немонотонний характер одержаних температурних залежностей може визначатися рядом причин, зокрема, зміною з температурою положення рівня Фермі, наявністю рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду як на поверхні кремнієвих нанокристалів, так і на границі поруватого шару з підкладкою, та ін. [16, 17].



а



б

Рис. 4 – Температурна залежність фотоструму (а) та фотоерс (б) модифікованої молекулами I₂ з 10 % етанольного розчину структури ПК – *n*-Si під впливом опромінення He-Ne лазером: 1 – попереднє охолодження в темноті, 2 – попереднє охолодження при освітленні

З метою одержання додаткової інформації про фотоелектронні процеси в модифікованих структурах ПК – *n*-Si були досліджені їх енергетичні характеристики. Характер залежності фотоерс від інтенсивності опромінення був схожим з фотосигналом кремнієвого фотодіода, однак спостерігалось відхилення від лінійності енергетичної залежності фотоструму (Рис. 5). Така сублінійна залежність фотоструму від інтенсивності освітлення також може бути пов'язана із захопленням носіїв пастками.

Також варто зазначити, що десорбція йоду ПК (у випадку експериментальних зразків без захисного покриття) супроводжувалась зменшенням фотовольтаїчного ефекту. З іншого боку, плівка цапонлаку не тільки перешкоджає десорбції йоду, але й підвищує ефективність фотодіодних структур за рахунок кращої пасивації поверхні кремнієвих нанокристалів, яка зменшує швидкість поверхневої рекомбінації носіїв заряду.

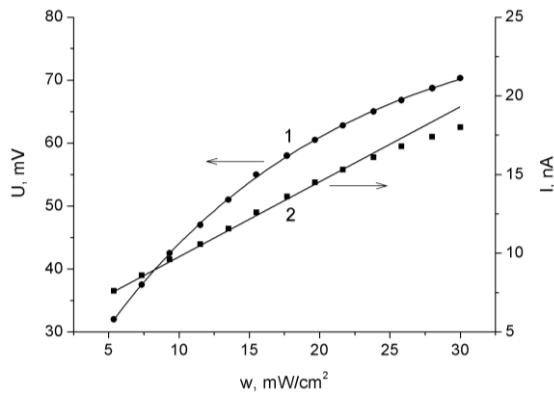


Рис. 5 – Залежність фотоерс (1) та фотоструму (2) модифікованої молекулами I₂ з 10 % етанольного розчину структури ПК – n-Si від інтенсивності освітлення

4. ВИСНОВКИ

Досліджено вплив адсорбції акцепторних молекул йоду на електричні і фотоелектричні властивості структур ПК – n-Si. Зміна характеру ВАХ модифікованих структур з симетричного на випрямляючий

свідчить про появу фоточутливих потенціальних бар'єрів, зумовлених інверсією типу провідності нанокристалів мезо-ПК під впливом адсорбції молекул йоду. Отримані дані вказують на можливість керування електронними параметрами кремнієвих наноструктур шляхом адсорбції хімічно активних молекул. На основі дослідження температурних залежностей фотовідгуку структур ПК – n-Si виявлено існування в таких структурах рівнів захоплення нерівноважних носіїв заряду, які значним чином впливають на електронні процеси в наноструктурах ПК.

Досліджувані зразки характеризувались високою чутливістю у видимій та ближній інфрачервоній областях спектру. Таким чином, адсорбційно модифіковані структури ПК – n-Si перспективні для моніторингу електромагнітного випромінювання у широкому спектральному діапазоні: від 450 нм до 1100 нм. Отримані експериментальні результати можуть бути корисними при створенні фотовольтаїчних пристроїв нового покоління.

Фотодетекторы на основе пористого кремния

І.Б. Оленич, Л.С. Монастирський, Б.С. Соколовський

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина

Исследованы электрофизические характеристики фотодиодных структур пористый кремний – кремниевая подложка, модифицированных молекулами йода. Выявлено изменение характера вольт-амперных зависимостей полученных структур с симметричного на выпрямляющий в результате адсорбции йода. Изучены спектральные характеристики фотоотклика в диапазоне длин волн 450-1100 нм, его температурную зависимость в диапазоне 125-325 К, а также, энергетические характеристики фотовольтаических структур на основе пористого кремния. Предложен возможный механизм влияния адсорбции йода на электрические и фотоэлектрические свойства структур пористый кремний – кремниевая подложка. Полученные результаты расширяют перспективу применения пористого кремния в фотоэлектронике.

Ключевые слова: Пористый кремний, Адсорбция, Фотодетектор, Фотоотклик, Спектральная характеристика, Вольт-амперная характеристика.

Photodetectors on the Basis of Porous Silicon

I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, B.S. Sokolovskii

Ivan Franko National University of Lviv, 50, Dragomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine

The paper studies the electrical characteristics of photodiode structures porous silicon – silicon substrates modified with molecules of iodine. Changes the nature of current-voltage characteristics obtained structures with symmetrical for straightening result of adsorption of iodine are revealed. It is studied the spectral characteristics of photoresponse in the 450-1100 nm wavelength range, its temperature dependence in the 125-325 K range and energy characteristics of photovoltaic structures based on porous silicon. A possible mechanism of influence of iodine adsorption on the electrical and photoelectrical properties of the structures of porous silicon – silicon substrates is proposed. The results extend the perspectives of porous silicon in photoelectronics.

Keywords: Porous silicon, Adsorption, Photodetector, Photoresponse, Spectral characteristics, Current-voltage characteristics.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 1 (2000).
2. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, *Mat. Sci. Eng. R* **39**, 93 (2002).
3. K.-Q. Peng, S.-T. Lee, *Adv. Mater.* **23**, 198 (2011).
4. L.A. Osminkina, E.A. Konstantinova, K.S. Sharov, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, *Semiconductors* **39**, 347 (2005).
5. Л.С. Монастирський, І.Б. Оленич, О.І. Аксіментьєва, Б.С. Соколовський, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **2**(3), 38 (2011).
6. I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, B.S. Sokolovskii, *Ukr. J. Phys.* **56**, 1198 (2011).
7. H.-J. Kim, Y.-Y. Kim, K.-W. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 181 (2010).
8. A.S. Vorontsov, L.A. Osminkina, A.E. Tkachenko, E.A. Konstantinova, V.G. Elenskii, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, *Semiconductors* **41**, 953 (2007).
9. M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello, *Angew. Chem. Int. Edit.* **42**, 5032 (2003).
10. V.F. Agekyan, A.M. Aprelev, R. Laiho, Yu.A. Stepanov, *Phys. Solid State* **42**, 1431 (2000).
11. A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
12. L.S. Monastyrskii, T.I. Lesiv, I.B. Olenych, *Thin Solid Films* **343-344**, 335 (1999).
13. В.И. Ляшенко, В.Г. Литовченко, И.И. Степко, В.И. Стриха, Л.В. Ляшенко, *Электронные явления на поверхности полупроводников* (Ред. В.И. Ляшенко) (Ки-ев: Наук. думка: 1968).
14. Л. Монастирський, М. Панасюк, І. Оленич, *Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична* **35**, 54 (2002).
15. L.V. Grigor'ev, I.M. Grigor'ev, M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov, L.M. Sorokin, *Tech. Phys. Lett.* **32**, 750 (2006).
16. E.F. Venger, S.I. Kirillova, I.M. Kizyak, É.G. Manoïlov, V.E. Primachenko, *Semiconductors* **38**, 113 (2004).
17. E.F. Venger, T.Ya. Gorbach, S.I. Kirillova, V.E. Primachenko, V.A. Chernobai, *Semiconductors* **36**, 330 (2002).