

Функціоналізація поверхні кремнію самоорганізованими германієвими структурами

М.І. Закіров*, В.В. Курилюк

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 20.10.2017, у відредагованій формі – 27.10.2017, опубліковано online 24.02.2018)

Шляхом хімічного осадження розчину на основі германію здійснено обробку поверхні кремнієвих пластин. За допомогою Фур'є-спектрів інфрачервоного поглинання проаналізовано особливості хімічних зв'язків в приповерхневій області пластин Si після їх функціоналізації. З використанням методу кінетики загасання поверхневої фото-ЕРС досліджено особливості процесів рекомбінації фотогенерованих носіїв заряду після обробки поверхні кремнію. Виявлено, що запропонована методика функціоналізації поверхні зумовлює збільшення часу релаксації нерівноважних носіїв заряду.

Ключові слова: Кремній, Германій, Поверхня, Функціоналізація.

DOI: 10.21272/jnep.10(1).01017

PACS numbers: 73.20.At, 81.70.Fy

1. ВСТУП

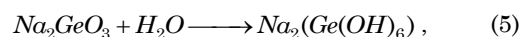
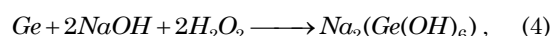
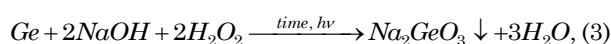
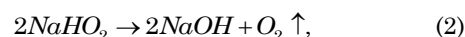
В останнє десятиріччя напівпровідникові структури на основі кремнію та германію перебувають в фокусі уваги дослідників завдяки перспективам їх використання в термоелектричних модулях, фотоелектричних елементах, детекторах інфрачервоного випромінювання тощо [1-3]. З метою підвищення ефективності роботи Si/Ge структур в якості базових елементів оптичних та електронних пристроїв, низка сучасних досліджень спрямована на пошук методів модифікації їх властивостей, насамперед в приповерхневих шарах. Зокрема, поширеним засобом функціоналізації поверхні напівпровідникових структур для фотоелектричних застосувань є хімічна обробка [4]. Іншим ефективним способом впливу на структуру і властивості приповерхневих шарів кремнієвих пластин вважається використання ультразвукової (кавітаційної) обробки [5]. Інтенсивний розвиток нанотехнологій відкрив нові шляхи модифікації напівпровідникових приповерхневих областей, що ґрунтуються на штучному створенні нанорозмірних утворень, здатних суттєво модифікувати електронні та фізичні властивості матеріалу. Зокрема, експериментально і теоретично показано, що синтез германієвих нанокластерів на окисленій поверхні кремнію зумовлює майже трикратне зростання сигналу фото-ЕРС у порівнянні зі структурами, де германієві нанострівці перебувають в оточенні кремнієвої матриці [6]. З іншого боку, германієві наноструктури, вирощені на кремнієвих підкладках, здатні суттєво підвищувати ефективність термоелектричного перетворення [7].

Незважаючи на певні успіхи в модифікації властивостей кремній/германієвих гетероструктур, можливість впливу на їх оптичні, фотоелектричні та теплофізичні характеристики далеко не вичерпані. В даній роботі проведено спробу функціоналізації поверхні монокристалічного кремнію шляхом осадження германієвих самоорганізованих структур з хімічного розчину. Для характеристики отриманих поверхневих структур здійснено аналіз Фур'є-спектрів інфрачервоного поглинання (FTIR). Експериментально досліджено зміни фотоелектричних властивостей кремнієвих пластин з осадженими германієвими структурами шляхом вимірювання кінетики спаду фото-ЕРС.

джено зміни фотоелектричних властивостей кремнієвих пластин з осадженими германієвими структурами шляхом вимірювання кінетики спаду фото-ЕРС.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджувані в роботі зразки отримано методом росту з розчину (solution growth method). В якості вихідного матеріалу використовувались пластини кремнію *n*-типу, на які шляхом багатостадійної процедури наносилось функціональне покриття германію. Германієвий прекурсор готувався перемішуванням 1 г Ge, 2 г гідроксиду натрію (NaOH, 99.9 %) та 40 мл перекису водню (H₂O₂, 35 %). У результаті отримано метагерманат натрію та гексагідроксогерманат (IV) натрію. Процес отримання вказаних сполук можна описати наступними реакціями:

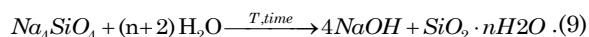
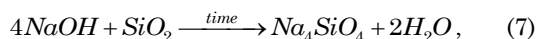
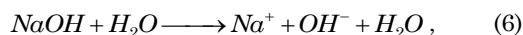


де $h\nu$ відповідає ультрафіолетовому опроміненню для пришвидшення протікання реакції. Таким чином, германієвий прекурсор представляв собою суміш метагерманату та гексагідроксогерманату(IV) натрію, у яких йони Na⁺ пов'язані із відповідними групами. В процесі отримання германати виділялись у вигляді білого осаду.

За описаною вище процедурою в роботі було отримано два типи зразків (1, 2), які відрізняються температурою осадження прекурсорів, та контрольний зразок (3), на поверхню якого при кімнатній температурі наносився лише розчин гідроксиду натрію та перекису водню. Осадження германієвого прекурсорів для зразка 1 проводилось при кімнатній

* zakyrov@gmail.com

температурі, тоді як для зразка 2 - при температурі ~ 100 °С. Після нанесення поверхневого шару для видалення надлишкової вологи зразки витримувались при кімнатній температурі. Хімічні реакції, що мають місце при отриманні контрольного зразка 3, а також при підготовці зразків 1 та 2 з германієвими структурами, описується наступними рівняннями:



Наведені реакції свідчать про те, що у процесі взаємодії NaOH, H₂O₂ та Si/SiO₂ відбувається формування тетра-натрій ортосилікату, який у випадку зразка 2 розкладається на гідроксид натрію та п-гідрат діоксиду кремнію.

Сформовані германієві структури на поверхні кремнію та природа приповерхневих хімічних зв'язків в отриманих зразках вивчалися за допомогою ІЧ спектроскопії на спектрометрі ВХ-ІІ FTIR PerkinElmer Inc з робочим діапазоном хвильових чисел 400 - 4000 см⁻¹. Вплив запропонованої модифікації поверхні кремнієвих пластин досліджувався за змінами кінетики спаду фото-ЕРС, детальна методика якої описана у роботі [8]. Всі вимірювання виконувались при кімнатній температурі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для встановлення характеру функціоналізації поверхні германієвими самоорганізованими структурами, на першому етапі було проведено детальний аналіз FTIR-спектрів. В отриманих спектрах досліджуваних зразків (рис. 1) добре спостережуваними є піки поглинання, характерні для кремнію та діоксиду кремнію. Зокрема, в спектрах для всіх трьох зразків проявляється смуга поглинання з максимумом поблизу 610 см⁻¹ [9] (стрілка *a* на рис. 1), що відповідає частоті коливань розтягу (stretching-мода) Si-Si зв'язків. Аналіз показує, що для зразка 2 дана смуга має двокомпонентну структуру (стрілка *b* на рис. 1). Наявність двох піків поглинання можна пояснити присутністю на поверхні зразка германієвого комплексу. У результаті формування зв'язку Si-Ge смуга поглинання, що відповідає моді поглинання Si-Si, у комплексі Si-Si-Ge, зсувається у більш короткохвильову область. Крім того, в спектрах усіх зразків присутня смуга поглинання з максимумом 1110 см⁻¹ (стрілка *c* на рис. 1), що відповідає коливанням розтягу Si-O зв'язків [10 - 11]. Піки поглинання, які ймовірно пов'язані із германієвими комплексами в спектрах зразків 1, 2, відмічено стрілками, а горизонтальними лініями вказано їх діапазони. Відсутність в спектрах зразків 1, 2 піку поглинання із центром поблизу 580 см⁻¹, що відповідає NaOH [12] та піку 897 см⁻¹, який пов'язаний з комплексами Na-O [10] свідчить про те, що Na/Na-O/NaOH не увійшли до їх складу.

Окремий аналіз FTIR-спектру для контрольного зразка 3, в якому відсутні германієві комплекси, до-

зволяє зробити висновок, що пік поглинання поблизу 905 см⁻¹ відповідає поглинанню у комплексах Na-O [10], тоді як смуга поглинання з максимумом 565 см⁻¹ пов'язана з коливаннями вигину Si-O зв'язків [10]. Смуга поглинання з максимумом поблизу 730 см⁻¹ найімовірніше співвідноситься із симетричними коливаннями розтягу-стиснення Si-O-Si зв'язків, а смуга поблизу 434 см⁻¹ - з коливаннями кручення та розтягу Si-O зв'язків [9]. Для контрольного зразка 3 помітною також є додаткова смуга поглинання з максимумом 870 см⁻¹, яку прийнято асоціювати з гібридизованою коливальною модою розтягу O_ySi-H_x [13].

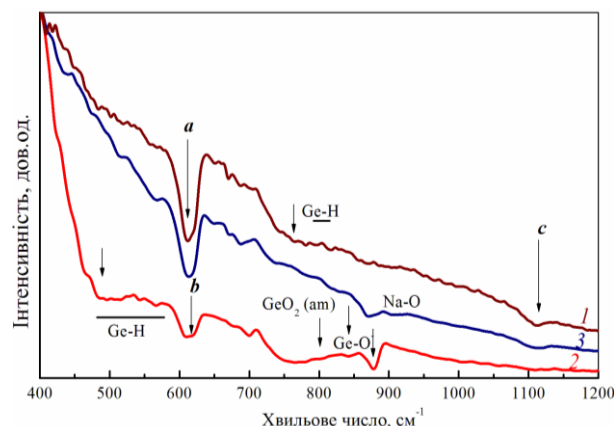


Рис. 1 – Нормовані FTIR-спектри зразків 1-3 (відповідно, криві 1-3)

Спектр зразка 1, для якого германієвий прекурсор наносився при кімнатній температурі, є схожим за структурою до спектру контрольного зразка 3 і відрізняється лише малими осциляціями та незначною зміною інтенсивності смуг, які можна пов'язати із сформованими поверхневими шарами. Натомість, спектр зразка 2, для якого германієві структури синтезувались при підвищеній температурі, має суттєвіші відмінності. Зокрема, помітними є збільшення поглинання в області 400 – 600 см⁻¹ та 710 – 830 см⁻¹, а також поява додаткової інтенсивної смуги поблизу 880 см⁻¹, яку співвідносять із коливаннями Ge-O-Ge зв'язку [14] та Ge-H розтягом [15]. Крім того, згідно літературних даних, смуга поглинання з максимумом 840 см⁻¹ реалізується у Ge-O комплексі [16] ланцюжка Ge₄-O-Ge₄. З іншого боку, поглинання в області 790-810 см⁻¹ можна співвідносити із модою розтягу у Ge-H комплексі [15]. Виявлені зміни можна пояснити формуванням германієвих комплексів на поверхні зразка 2. Варто зазначити, що смуга поглинання 740 см⁻¹ пов'язана з коливаннями Ge-Ge [9], є помітною і для зразка 1, тоді як для зразка 2 дана смуга інтегрована у більш широку смугу 710 – 860 см⁻¹, що може бути пояснено структурою аморфного діоксиду германію. Також у даному спектральному інтервалі знаходиться смуга поглинання моди коливань Ge-H₃ (762 см⁻¹) [15], що чітко проявляється у спектрі зразка 1. Значне збільшення поглинання для зразка 2 у області 460 - 570 см⁻¹ реалізується на модах поглинання Ge-H ланцюжка [15, 17].

Наведені особливості FTIR-спектрів досліджуваних зразків та їх аналіз засвідчують, що в результаті проведеної модифікації на поверхні кремнію сформо-

вані германієві комплекси. На основі отриманих даних можна запропонувати структуру отриманих зразків, яка схематично показана на рис. 2. Зокрема, відмічене формування зв'язку між германієвим прекурсором та кремнієвою підкладкою (зв'язки Si-Ge та Si-Ge-Si), пасиваційні зв'язки кремнієвої та германієвої поверхні (Si-O, Si-OH, Ge-O). Також присутній іонний зв'язок Na⁺-Ge(Si).

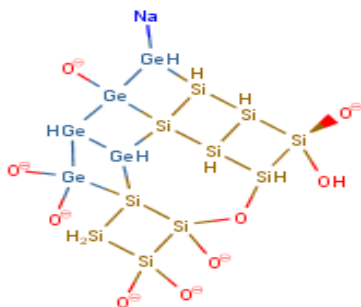


Рис. 2 – Схема хімічних зв'язків в досліджуваних зразках кремнію після функціоналізації поверхні германієвим прекурсором

Можна очікувати, що функціоналізація поверхні кремнієвих пластин зумовлюватиме зміни в процесах збудження і релаксації фотогенерованих носіїв заряду. Для виявлення таких змін в роботі проведено дослідження часороздільної поверхневої фото-ЕРС. Отримані кінетики загасання сигналу фото-ЕРС для зразків 1-3 наведено на рис. 3.

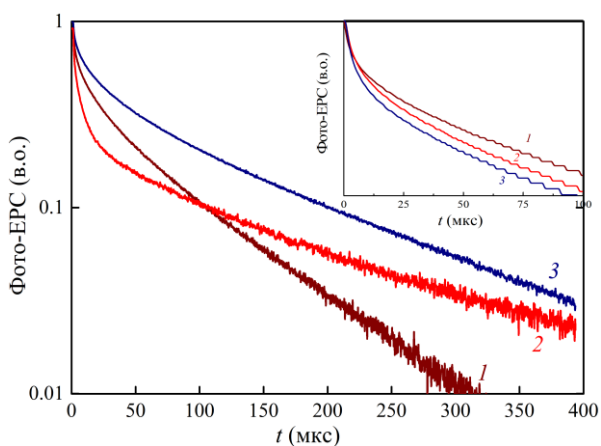


Рис. 3 – Нормовані кінетики загасання сигналу фото-ЕРС зразків 1-3 до (вставка) та після проведення функціоналізації поверхні

Видно, що кінетика затухання фото-ЕРС в кремнієвих пластинах до проведення модифікації їх поверхні (вставка на рис. 3) є практично однаковою для всіх зразків та характеризується наявністю двох ділянок спаду сигналу. На початковій стадії спостерігається швидке загасання сигналу, що пов'язано з рекомбінацією вільних електронно-діркових пар [18, 19]. Далі слідує ділянка зі сповільненим спадом сигналу фото-ЕРС, що асоціюється із релаксацією на

поверхневих станах [20] та релаксацією фотогенерованих електронів і дірок біля поверхні зразків [21]. Зважаючи на це, отримані експериментальні криві були апроксимовані сумою двох експонент згідно співвідношення:

$$U_{PV}(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (10)$$

де U_{PV} – амплітуда сигналу фото-ЕРС, τ_1 , τ_2 – часи релаксації сигналу на кожній з ділянок кривої. Отримані параметри апроксимації для кремнієвих пластин до обробки їх поверхні представлено в табл. 1. Видно, що часи релаксації τ_1 , τ_2 практично не відрізняються для всіх трьох зразків і складають $\tau_1 \approx 3$ мкс для початкової ділянки швидкого загасання сигналу фото-ЕРС та $\tau_2 \approx 50$ мкс для ділянки зі сповільненим загасанням.

Таблиця 1 – Параметри апроксимації кінетики фото-ЕРС зразків 1-3 до функціоналізації поверхні

	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
τ_1 , мкс	3,4	3,8	3,4
τ_2 , мкс	53,1	47,1	45,4

Після проведення модифікації поверхні пластин, в кінетиці спаду фото-ЕРС зразків проявляються певні відмінності. Зокрема, апроксимація експериментальних залежностей згідно співвідношення (10) засвідчує, що для зразка 1 кінетика спаду сигналу фото-ЕРС після нанесення германієвого прекурсором практично не змінилась (табл. 2). З іншого боку, релаксація сигналу для зразка 2 є помітно сповільненою на всьому часовому інтервалі, причому час релаксації τ_2 носіїв заряду на поверхневих станах зріс майже вдвічі у порівнянні з цим же параметром до функціоналізації поверхні. Для контрольного зразка 3 із нанесенням на поверхню розчином NaOH/H₂O₂ також характерним є збільшення часу релаксації на поверхневих станах. Такі зміни, на нашу думку, можуть бути частково пов'язані з корозією поверхні зразка під дією NaOH/H₂O₂ розчину [22, 23].

Таблиця 2 – Параметри апроксимації кінетики фото-ЕРС зразків 1-3 після функціоналізації поверхні

	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
τ_1 , мкс	4,3	4,1	7,4
τ_2 , мкс	63,7	98,3	99,6

Підсумовуючи, в даній роботі показано можливість модифікації поверхні кремнію шляхом хімічного осадження германієвого прекурсором Ge/NaOH/H₂O₂. Виявлено, що зміна температури та складу розчину змінює часові характеристики релаксації фотогенерованих носіїв заряду. Отримані результати можуть лягти в основу розробки методики функціоналізації кремнієвих пластин для їх використання в фото- та термоелектричних елементах.

Функционализация поверхности кремния самоорганизованными германиевыми структурами

М.И. Закиров, В.В. Курилюк

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

Путем химического осаждения германиевого раствора выполнено обработку поверхности кремниевых пластин. Особенности химических связей в приповерхностной области кремниевых пластин после функционализации исследованы при помощи спектров инфракрасного поглощения. С использованием метода кинетики затухания поверхностной фото-ЭДС исследовано особенности процессов рекомбинации фотогенерированных носителей заряда после обработки поверхности кремния. Установлено, что предлагаемая методика функционализации поверхности кремния является причиной увеличения времени релаксации неравновесных носителей зарядов.

Ключевые слова: Кремний, Германий, Поверхность, Функционализация.

Functionalization of Silicon Surface by Self-Organized Germanium Structures

M.I. Zakirov, V.V. Kuryliuk

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv 01601, Ukraine

Using of chemical deposit technique the silicon wafer surface functionalized out by germanium precursor. With the help of Fourier spectra of infrared absorption, the features of chemical bonds in the near-surface region of Si plates after their functionalization are analyzed. Using the method of SPV, features of the processes of recombination of photogenic charge carriers after processing of the surface of silicon investigated. It is revealed that the proposed method of surface functionalization causes an increase in the relaxation time of nonequilibrium charge carriers.

Keywords: Silicon, Germanium, Surface, Functionalization.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- G. Fiedler, L. Nausner, Y. Hu, P. Chen, A. Rastelli, P. Kratzer, *phys. status solidi a* **213**, 524 (2016).
- E. Kadri, O. Messaoudi, M. Krichen, K. Dhahria, M. Rasheed, E. Dhahria, A. Zouaria, K. Khirounic, R. Barillé, *J. Alloy. Compd.* **721**, 779 (2017).
- A. I. Yakimov, *Optoelectr., Instrum. Data Proc.* **49**, 467 (2013).
- W. Peng, S.M. Rupich, N. Shafiq, Y.N. Gartstein, A.V. Malko, Y.J. Chabal, *Chem. Rev.* **115**, 12764 (2015).
- R. Savkina, A. Gudymenko, V. Kladko, A. Korchovy, A. Nikolenko, A. Smirnov, T. Stara, V. Strelchuk, *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 183 (2016).
- A.O. Podolian, V.V. Kuryliuk, A.B. Nadtochiy, S.V. Kondratenko, O.A. Korotchenkov, Yu.N. Kozyrev, V.K. Sklyar, M.Yu. Rubezhanska, V.S. Lysenko, *Adv. Mat. Res.* **276**, 159 (2011).
- C Bera, M.C. Navone, G. Roux, J. Simon, S. Volz, N Mingo, *J. Appl. Phys.* **108**, 124306 (2010).
- Th. Dittrich, S. Bönisch, P. Zabel, S. Dube, *Rev. Sci. Instr.* **79**, 113903 (2008).
- V. Kuryliuk, A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, C.-C. Wang, P.-W. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 13429 (2015).
- A. Sanna, I. Ramli, M. Mercedes Maroto-Valer, *Appl. Energy* **156**, 197 (2015).
- J. Cheng-Bin, Z. Xiu-Jian, H. Jain-Jun, T. Hai-Zheng, L. Ai-Yun, Z. Kun, J. Wuhan Univ. Technol. **17**, 54 (2002).
- L. Verdolotti, S. Iannace, M. Lavorgna, R. Lamanna, *J. Mater. Sci.* **43**, 865 (2008).
- J.L. Gole, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8098 (1997).
- C. Lu, C.H. Lee, W. Zhang, T. Nishimura, K. Nagashio, A. Toriumi, *J. Appl. Phys.* **116**, 174103 (2014).
- J.B. Tice, Y.-Y. Fang, J. Tolle, A. Chizmeshya, J. Kouvetakis, *Chem. Mater.* **20**, 4374 (2008).
- E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, A. Karakassides, G.D. Chryssikos, H. Jain, *J. Phys. Chem.* **100**, 11755 (1996).
- E. Bianco, S. Butler, S. Jiang, O.D Restrepo, W. Windl, J.E. Goldberger, *ACS Nano* **7**, 4414 (2013).
- L.R. Covington, J.C. Moore, *Thin Solid Films* **540**, 106 (2013).
- Y.I. Alivov, A.V. Chernykh, M.V. Chukichev, R.Y. Korotkov, *Thin Solid Films* **473**, 241 (2005).
- J. Reemts, A. Kittel, *J. Appl. Phys.* **101**, 13709 (2007).
- Q.H. Li, T. Gao, Y.G. Wang, T.H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123117 (2005).
- R. Chaoui, B. Mahmoudi, Y.Si Ahmed, *phys. stat. solidi a* **205**, 1724 (2008).
- C. Lai, X.M. Li, Z. Xiang, Z. Tao, D.X. Zhang, W.J. Yang, *Corros. Eng. Sci. Technol.* **49**, 386 (2014).