

©1995 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭДС И ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ЗАХВАТА ЗАРЯДА В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

*А.Б.Матвеева, Е.А.Константинова, В.Ю.Тимошенко, П.К.Кашкаров*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899, Москва, Россия  
(Получена 13 февраля 1995 г. Принята к печати 23 марта 1995 г.)

Изучены спектральные и кинетические зависимости фотовольтаических эффектов в структурах пористый кремний-кристаллическая подложка. Исследовались как свежеприготовленные, так и специально состаренные на воздухе образцы. Впервые помимо компоненты фотоэдс, связанной с областью обеднения в кремниевой подложке на границе с пористым слоем, обнаружена фотоэдс, формируемая в самом пористом кремнии. Установлено, что на поверхности пор присутствуют электронные состояния с временами перезарядки порядка нескольких минут. Свойства этих состояний изменялись при термовакuumных обработках структур. На состаренных образцах зарегистрированы также «сверхмедленные» ловушки для дырок с временами релаксации несколько часов. Указанные ловушки локализованы в оксиде на поверхности кремниевого скелета пористого слоя. На основе полученных данных построена энергетическая диаграмма, поясняющая возникновение фотовольтаических эффектов в изучаемых структурах.

1. С момента обнаружения видимой фотолюминесценции в пористом кремнии (ПК) при комнатной температуре [1] этот материал стал объектом пристального внимания многих исследовательских групп. В литературе получена обширная информация об оптических, электрических и структурных свойствах ПК (см. образцы [2-4]), однако многие вопросы остаются предметом дискуссии. Так, в частности, отсутствуют достоверные сведения о зонной диаграмме гетероперехода ПК-подложка (ПКП), о захвате заряда на поверхности ПК. Такие данные необходимы для понимания процессов переноса заряда через гетеропереход, явления деградации излучательных характеристик ПК. В настоящей работе методом контактной разности потенциалов (КРП) изучены фотоэдс (ФЭДС) и оптическая перезарядка дефектов в структурах ПКП в зависимости от условий хранения образцов и термовакuumных обработок. Подчеркнем, что в известных нам исследованиях фотовольтаических эффектов в ПК [5,6] использовались структуры с нанесенными поверх пористого слоя металлическими полупрозрачными контактами. Последнее может существенно исказить свойства ПК за счет проникновения части атомов металла в поры. Примененный в наших измерениях метод Кельвина свободен от этого недостатка.

2. Изучали гетеропереходы ПКП, полученные выращенные анодированием поверхности (100) *p*-Si ( $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) в растворе  $\text{HF:H}_2\text{O:C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1:1) при плотности тока  $30 \text{ mA/cm}^2$  в течение 5 мин. Толщина пористого слоя составляла 5 мкм. Часть образцов помещалась в вакуумную ячейку экспериментальной установки непосредственно после формирования (образцы А). Другая часть образцов выдерживалась на воздухе в течение трех месяцев до начала измерений (образцы Б). Для сравнения несколько опытов проводилось на подложках *p*-Si, обработанных в указанном выше растворе без пропуска тока. Все измерения выполнялись в вакууме при остаточном давлении  $10^{-4} \text{ Па}$  при 300 К. Часть перечисленных выше образцов подвергалась термовакуумной обработке при 420 К в течение 1 ч (образцы АТ, БТ). Освещение выполнялось при постоянном числе падающих квантов ( $10^{15} \text{ кв./см}^2 \cdot \text{с}$ ) в диапазоне  $h\nu = 1 \div 4 \text{ эВ}$ . ФЭДС и накопление заряда в структурах ПКП фиксировались по изменению КРП между образцом и отсчетным полупрозрачным вибрирующим золотым электродом. Временное разрешение установки составляло  $\tau \cong 0.1 \text{ с}$ . Дополнительная информация была получена при измерении поглощения света в пленках ПК толщиной 5 мкм, сформированных описанным выше способом и отделенных от подложки кратковременным увеличением тока до  $600 \text{ mA/cm}^2$  по завершении процесса порообразования.

3. Обсудим вначале данные для образцов А. Темновое исходное значение КРП  $U_{d0}$  было равно 465 мВ. Спектр ФЭДС,  $\Delta U_p(h\nu)$ , представлен на рис. 1 (кривая 1). Освещение структур ПКП вызывало уменьшение значения КРП ( $\Delta U_p < 0$ ) при  $h\nu = 1 \div 3.2 \text{ эВ}$ . Величина  $|\Delta U_p|$  достигала максимума при  $h\nu = 1.4 \div 1.6 \text{ эВ}$ , затем достаточно резко уменьшалась, и при  $h\nu \cong 3.2 \text{ эВ}$  происходило изменение знака ФЭДС. Характер кинетики изменения КРП зависел от  $h\nu$ . Как видно из рис. 2 (кривая 1), для  $h\nu < 1.6 \text{ эВ}$  в кривых  $\Delta U_p(t)$  (во время засветки) и  $\Delta U_d(t)$  (после прекращения освещения) отсутствуют компоненты с временами, превышающими  $\tau$ . Однако для больших энергий квантов

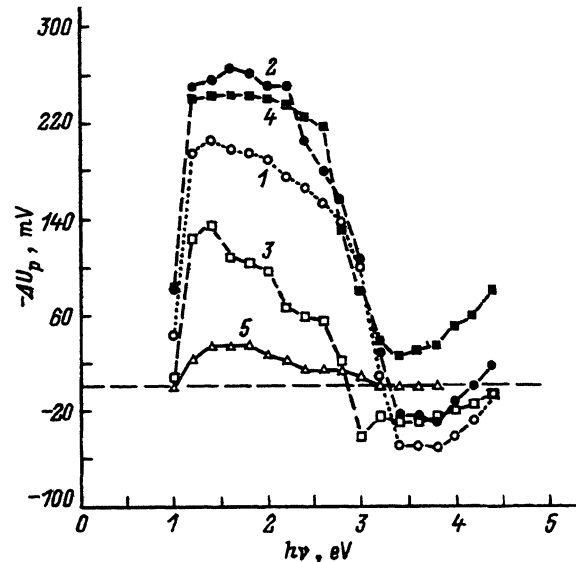


Рис. 1. Спектры ФЭДС  $\Delta U_p$  для образцов А(1), АТ(2), Б(3), БТ(4) и *p*-Si(5).

на указанных кривых появляются достаточно медленные участки с временами порядка минут, причем скачкообразный рост КРП вследствие прекращения засветки сменялся постепенным падением  $U_d$  (рис. 2, кривые 2, 3). Представление о зависимости фотоиндуцированной компоненты  $\Delta U_d$  от  $h\nu$  можно получить из анализа данных рис. 3, на котором приведены изменения величины  $U_d$  непосредственно после прекращения засветки, а также через 1 и 3 мин (кривые 1-3 соответственно). Важно отметить, что параметр  $U_d$  релаксирует к исходному значению  $U_{d0} = 465$  мВ.

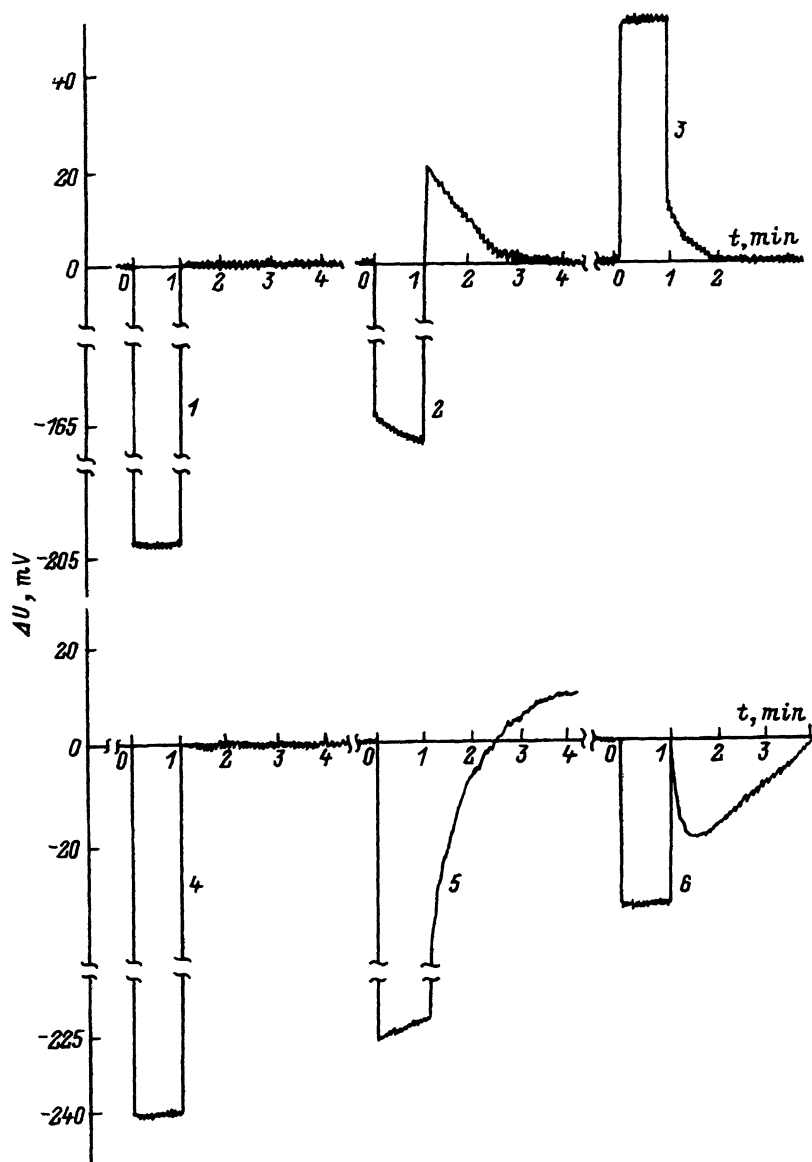


Рис. 2. Кинетика ФЭДС  $\Delta U_p$  и темнового изменения КРП  $\Delta U_d$  для образцов А(1-3), ВТ(4-6) при энергии квантов  $h\nu$ , эВ: 1, 4 — 1.4, 2, 5 — 2.4, 3, 6 — 3.8.

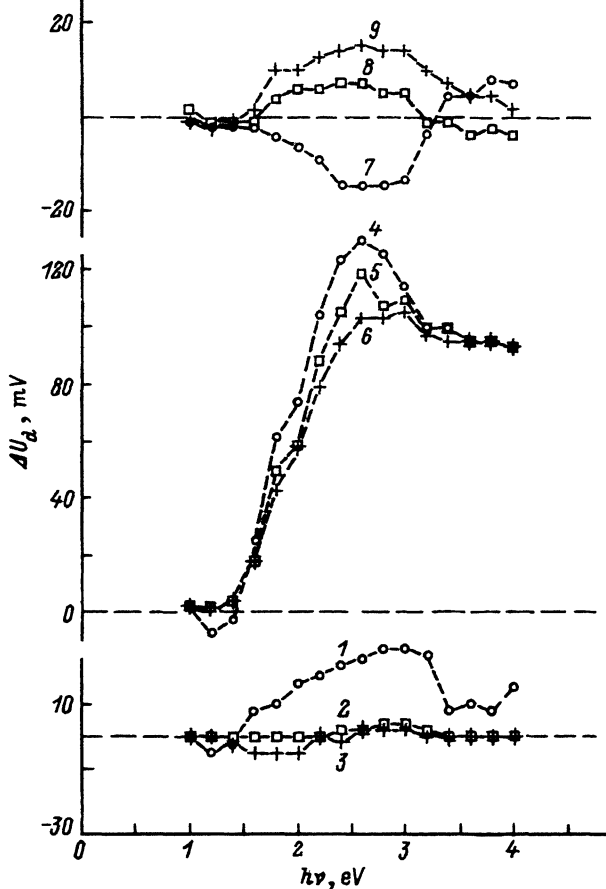


Рис. 3. Спектры фотоиндуцированного изменения темнового значения КРП  $\Delta U_d$  для образцов А(1-3), Б(4-6), БТ(7-9). Время задержки после прекращения освещения, мин: 1, 4, 7 — 0; 2, 5, 8 — 1; 3, 6, 9 — 3.

Прогрев образцов А в вакууме существенно не влиял на спектры ФЭДС и изменения  $U_d$ . Для сравнения кривая  $\Delta U_p(h\nu)$ , полученная на структуре АТ, приведена на рис. 1 (кривая 2).

4. Гетеропереходы ПКП типа Б характеризовались исходной величиной  $U_{d0} = 485$  мВ и в целом аналогичным образцу А спектром ФЭДС (рис. 1, кривая 3), однако максимальное значение  $|\Delta U_p|$  не превышало 140 мВ. Существенные отличия были обнаружены в спектрах  $\Delta U_d(h\nu)$ . Как видно из рис. 3 (кривые 4-6), фотоиндуцированное изменение  $U_d$  помимо компоненты с временем релаксации порядка нескольких минут содержат «сверхмедленный» вклад, сохраняющийся в течение многих часов.

Термовакuumная обработка рассматриваемых структур существенно изменяла вид кривых  $\Delta U_p(h\nu)$  и  $\Delta U_d(h\nu)$  (см. рис. 1 и 3), а также вызывала рост исходного значения КРП до  $U_{d0} = 685$  мВ. Так, в спектрах ФЭДС наблюдался лишь минимум  $|\Delta U_p|$  при  $h\nu = 3.2 \div 3.6$  эВ без изменения знака величины  $\Delta U_p$ . Кинетика фотоиндуцированного из-

менения КРП образцов БТ также заметно отличалась от таковой для случая структур А, АТ, Б (рис. 2 кривые 4-6). Хотя медленные компоненты зависимостей  $\Delta U_p(t)$  и  $\Delta U_d(t)$  появлялись при  $h\nu > 1.6$  эВ, в противоположность перечисленным образцам выключение освещения вело к скачкообразному и постепенному изменениям КРП одного знака (ср. кривые 2 и 5 на рис. 2).

Еще одной особенностью кинетических кривых для образцов БТ является возникновение немонотонности в зависимости  $\Delta U_d(t)$  для  $h\nu > 3.2$  эВ. Как видно из рис. 2 (кривая 6), рост КРП после выключения освещения сменяется быстрым падением  $U_d$  и затем последующим увеличением. Перечисленные особенности фотоиндуцированного изменения КРП хорошо видны и из зависимости  $\Delta U_d(h\nu)$  на рис. 3 (кривые 7-9). «Сверхмедленная» компонента  $\Delta U_d$  так же, как и для образцов Б, была положительна.

5. Измерения, выполненные на монокристаллических подложках  $p$ -Si, свидетельствуют об исходном значении КРП  $U_{d0} = 625$  мВ, а также о сравнительно невысокой ФЭДС ( $|\Delta U_p| < 30 \div 35$  мВ). Спектр  $\Delta U_p(h\nu)$  являлся «классическим». ФЭДС фиксировалась для  $h\nu > 1$  эВ, достигала максимума при  $h\nu = 1.6 \div 1.8$  эВ и затем монотонно уменьшалась (рис. 1, кривая 5). Для любых энергий квантов в исследуемом диапазоне как медленные, так и «сверхмедленные» фотоиндуцированные изменения КРП отсутствовали (соответствующие кривые кинетики аналогичны кривым 1 и 4 на рис. 2).

6. Оптические свойства ПК практически не отличались для свежеполученных и выдержанных на воздухе пленок. Так, на рис. 4 приведен спектр пропускания  $T(h\nu)$  пористого слоя, отделенного от подложки. Как видно из рис. 4, интенсивность прошедшего через пленку света падает на 3 порядка для  $h\nu > 3$  эВ.

7. Перейдем к обсуждению полученных результатов. С учетом знаков величин  $U_{d0}$ ,  $\Delta U_p$ , оптических свойств пленки ПК можно построить энергетическую диаграмму, иллюстрирующую формирование КРП в наших экспериментах. При этом предполагается, что ввиду наличия оптического соединения между металлическим отсчетным электродом и полупроводниковой подложкой в равновесии уровень Ферми постоянен вдоль всей структуры ПКП и в металле (рис. 5).

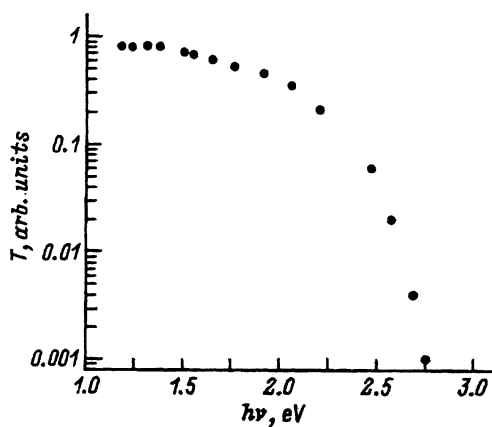


Рис. 4. Спектр оптического пропускания отслоенной пленки ПК для образцов А, Б.

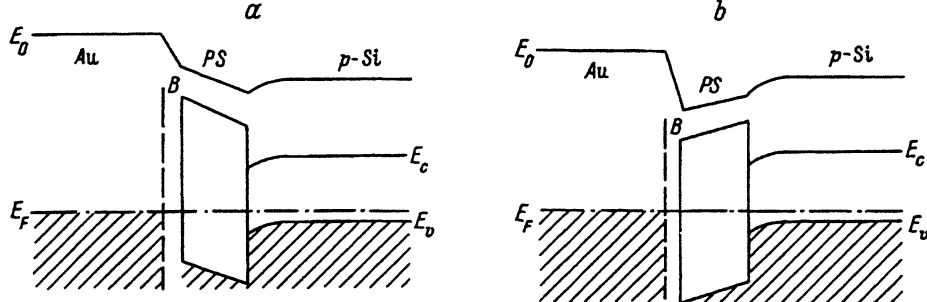


Рис. 5. Энергетическая диаграмма при измерении КРП методом Кельвина в равновесии для структур А, АТ, В (а) и БТ (б)  $E_0$  — энергия электрона в вакууме,  $B$  — вакуумный промежуток.

8. Проанализируем на основе предложенной диаграммы спектры и кинетические зависимости ФЭДС. Напомним, что кривые  $\Delta_p(h\nu)$  для всех типов образцов, включая монокристаллическую подложку, в диапазоне  $1.0 < h\nu < 1.6$  эВ были аналогичны, кривые кинетики  $\Delta U_p(t)$  и  $\Delta U_d(t)$  не содержали медленных компонент. Очевидно, что в этих условиях ФЭДС формируется в обедненном слое кремниевой подложки на границе с ПК (рис. 5). Величина изгиба энергетических зон p-Si зависит от условий получения, хранения и последующих обработок структуры ПКП. Для образцов А и БТ при  $h\nu = 1.6-1.8$  эВ величина  $\Delta U_p$  превышает 200 эВ и снижается до 140 мВ в структурах В (рис. 1). При использованных интенсивностях засветки ФЭДС близка к своему максимальному значению и, следовательно, может служить мерой изгиба зон в обедненном слое подложки.

Увеличение энергии квантов  $h\nu > 1.6$  эВ обуславливает существенные изменения как значения  $\Delta U_p$  (рис. 1), так и характера кинетических кривых  $\Delta U_p(t)$  и  $\Delta U_d(t)$  (рис. 2). Обсудим вначале вариации ФЭДС. Наблюдаемое падение  $|\Delta U_p|$  в диапазоне  $1.6 < h\nu < 3.0$  эВ, по-видимому, связано с ростом поглощения в пленке ПК (рис. 4). Для образцов А и Б такое падение, очевидно, усиливается включением конкурирующего механизма формирования ФЭДС. Действительно, для  $h\nu > 3.0 \div 3.2$  эВ происходит смена знака  $\Delta U_p$ . Так как пористый слой в этом диапазоне спектра полностью непрозрачен (рис. 4), источником ФЭДС может служить разделение зарядов только в самом ПК. По-видимому, в пористом слое существует встроенное электрическое поле, направленное перпендикулярно плоскости образца. Причиной возникновения поля может быть неоднородное по толщине слоя легирование. Известно [2,3], что в процессе анодирования легирующая примесь вымывается из ПК, и весьма вероятно, что этот процесс неоднороден. К аналогичному эффекту приведет и неравномерное по глубине распределение заряженных центров на поверхности кремниевого скелета. В пользу последнего предположения свидетельствует зависимость знаков ФЭДС для  $h\nu > 3.2$  эВ от термообработки структур ПКП (рис. 1). Очевидно, направления встроенного электрического поля в ПК и поля в обедненном слое подложки противоположны для образцов А, АТ, В (рис. 5,а) и совпадают для структур БТ (рис. 5,б). Напомним, что исходные значения КРП  $U_{d0}$  для образцов БТ и В различаются на 200 мВ. Близка к этому значению по порядку величины и разность ФЭДС в указанных структурах (170 мВ) для  $h\nu \cong 4.0$  эВ (рис. 1).

Следует отметить, что существует и альтернативное объяснение изменения КРП при освещении структур ПКП квантами с  $h\nu > 1.6$  эВ. Указанное изменение может возникать и вследствие фотоиндуцированной перезарядки дефектов в ПК, характеризующихся малыми по сравнению с  $\tau$  временами релаксации. Вероятный механизм формирования этой компоненты ФЭДС станет ясен из анализа долговременных вариаций КРП.

9. Медленные участки в кинетике фотоиндуцированных изменений КРП наблюдались в структурах ПКП при  $h\nu > 1.6$  эВ (рис. 2) и полностью отсутствовали в подложках *p*-Si при  $1.0 \leq h\nu \leq 4.0$  эВ. Поэтому указанные особенности кривых  $\Delta U_p(t)$  и  $\Delta U_d(t)$  естественно связать с электронными переходами в самом пористом слое. Действительно, для  $h\nu > 1.6 \div 1.8$  эВ в наших измерениях надежно фиксировалось поглощение света пленками ПК. Существенная зависимость характера кривых  $\Delta U_d(h\nu)$  от условий хранения и обработок структур ПКП (рис. 3) свидетельствует о поверхностной природе рассматриваемого эффекта. Следовательно, фотовозбуждение ПК обуславливает перезарядку электронных состояний на поверхности составляющих его наноструктур. Времена релаксации заряда этих состояний составляют минуты (см. рис. 2, кривые 2, 3, 5, 6). Проводя аналогию со случаем медленных состояний на поверхности монокристаллов, можно предположить, что в состав рассматриваемых дефектов входят адсорбированные молекулы [7]. Отметим, что для образцов Б термообработки обуславливали переход от преимущественного захвата неравновесных дырок к захвату электронов. Не исключено, что обуславлившее выше изменение знака встроенного электрического поля в ПК при прогревах структур Б связано с перестройкой системы медленных состояний.

Снижение вероятности обмена носителями заряда между «объемом» кластера и медленными состояниями в случае ПК не связано с наличием поверхностного оксида, ибо аналогичные эффекты наблюдались как на свежеприготовленных, так и на специально состаренных образцах (ср. кривые 2 и 5 на рис.2). Одной из причин такого замедления может являться уменьшение эффективности релаксации сопровождающего захват носителя заряда колебательного возбуждения дефекта ввиду существенной модификации фононного спектра в нанокластерах ПК.

В состоянии равновесия, как уже отмечалось, пористый слой обеднен носителями заряда. При освещении заполнение поверхностных состояний меняется и стремится к стационарному значению, определяемому концентрацией неравновесных электронов и дырок. Результирующий знак заряжения поверхности кремниевого скелета будет зависеть от типа превалирующих дефектов. Так, на образцах А и Б медленные участки кривых  $\Delta U_d(t)$  соответствуют накоплению на указанной поверхности положительного заряда, а на структурах БТ — отрицательного. Заряженные поверхностные дефекты играют роль легирующей примеси и обуславливают соответствующее знаку заряжения смещение уровня Ферми в ПК и, следовательно, вариации величины  $U_d$ .

Из приведенного рассмотрения очевидно, что если на поверхности нанокластеров кремния присутствуют также состояния с относительно малыми временами обмена носителями заряда, то фотоиндуцированная перезарядка этих центров будет соответствовать скачкообразным изменениям  $\Delta U_p$ , т.е., как отмечалось выше, будет являться причиной

возникновения ФЭДС. Для выяснения соотношения вкладов ФЭДС, обусловленных встроенным электрическим полем и быстрыми поверхностными центрами в ПК, необходимы дополнительные эксперименты.

Обсудим наконец природу «сверхмедленных» фотоиндуцированных изменений КРП (рис. 3, кривые 6, 9). Указанные отклонения регистрировались только на структурах, выдержанных длительное время на воздухе. При этом происходит окисление кремниевого скелета ПК [2,3], и естественно связать наблюдаемый эффект с перезарядкой дефектов, локализованных в оксиде, покрывающем поверхность наноструктур. Подчеркнем, что «сверхмедленная» компонента всегда соответствовала положительному заряду ловушек, т.е. всегда реализовывался преимущественный захват фотовозбужденных дырок. Неожиданным оказалось отсутствие какого-либо барьера для оптического заряжения ловушек оксида. Такой барьер всегда фиксируется в опытах на структурах Si-SiO<sub>2</sub>, сформированных на монокристаллических подложках [8]. По-видимому, и в этом случае реализуется механизм зарядки, описанный выше для медленных состояний. Существующий на границе Si-SiO<sub>2</sub> энергетический барьер фотовозбужденные носители заряда преодолевают за счет туннельного перехода. Значительное снижение вероятности обратного выброса носителя заряда из ловушек оксида может быть в случае ПК связано с перестройкой локального окружения рассматриваемого дефекта после захвата дырки. Действительно, именно в таких «нежестких» системах нанометровых нитей и кластеров можно ожидать эффективного проявления указанных перестроек.

О природе дырочных ловушек оксида ПК из наших данных нельзя сделать определенных выводов. Установлен лишь факт, что термообработки снижают концентрацию этих дефектов (ср. кривые 6 и 9 на рис. 3). Из литературы известно, что роль ловушек для дырок в SiO<sub>2</sub> играют кислородные вакансии — E'-центры [9]. Эти дефекты парамагнитны в заряженном состоянии и для идентификации обсуждаемых центров в ПК целесообразно провести радиоспектроскопические измерения.

С переходами фотовозбужденных дырок в оксид, по-видимому, связана и немонотонность кривых  $\Delta U_d(t)$ , наблюдаемая для образцов БТ после засветок с  $h\nu > 3.0$  эВ (рис. 2, кривая 6). Вероятно, в этих образцах появляется возможность надбарьерной зарядки некоторых дырочных центров в оксиде с относительно малыми (доли минуты) временами релаксации. Конкуренция процесса их опустошения после прекращения освещения с происходящей одновременно разрядкой электронных медленных состояний обуславливает возникновение экстремума на кинетической кривой  $\Delta U_d(t)$ . Этот эффект заметен вплоть до энергий квантов  $h\nu = 4.8 \div 5.0$  эВ. Для выяснения природы рассматриваемых специфических дырочных ловушек также нужны дополнительные исследования.

В заключение отметим, что в работе бесконтактным методом Кельвина изучены фотовольтаические эффекты в структурах ПКП. Впервые, помимо компоненты ФЭДС, связанной с областью обеднения в кремниевой подложке на границе с пористым слоем, обнаружена ФЭДС, формируемая в самом ПК за счет встроенного электрического поля или (и) заполнения центров, характеризующихся временами релаксации заряда менее 0.1 с.



Установлено, что на поверхности наноструктур присутствуют электронные состояния с временами перезарядки порядка нескольких минут. Термообработки структур ПКП вызывали переход от преимущественного захвата этими состояниями фотогенерированных дырок к захвату электронов. Указанный переход коррелирует с изменением знака ФЭДС, возникающей в ПК. В окисленных образцах ПК зарегистрированы «сверхмедленные» ловушки для дырок с временами релаксации заряда порядка нескольких часов.

#### Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [2] P.C. Searson, J.M. Macaulay, S.M. Prokes. J. Electrochem. Soc., **139**, 3373 (1992).
- [3] G. Bomchil, A. Halimaoui, I. Sagnes, P.A. Badoz, I. Berbezier, P. Perret, B. Lambert, G. Vincent, L. Garchery, J.L. Regolini. Appl. Surf. Sci., **65/66**, 394 (1993).
- [4] М.Б. Бреслер, И.Н. Яссиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [5] F. Yan, X.-M. Bao, T. Gao. Sol. St. Commun., **91**, 341 (1994).
- [6] Zhengfu Han, Junyan Shi, Hai Tao, Li Gong, Shaojun Fu, Chaoshu Shi, Xingyi Zhang. Phys. Lett. A, **186**, 265 (1994).
- [7] В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках* (М., 1979).
- [8] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., 1990).

Редактор В.В. Чалдышев

### Investigation of photovoltage and photoinduced charge trapping in porous silicon

*A.B. Matveeva, E.A. Konstantinova, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov*

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

Spectral and kinetic dependencies of photovoltaic effects in porous silicon-crystal substrate structures have been studied. Both as-prepared and aged in air samples were used. It is shown for the first time that in addition to the photovoltage component related to a depletion region in the silicon substrate at the interface with the porous layer, there is a photovoltage due to the porous silicon itself. It is established that the electron states having the relaxation time of the order of some minutes are located at the surface of pores. A thermal annealing of the structures results in changing the properties of these states. «Super slow» hole traps with the relaxation time as large as several hours were registered in aged samples. The traps are in an oxide on the silicon skeleton surface of the porous silicon. An energy diagram based on the data obtained explains the appearance of photovoltaic effects in the structures.