

Электрофизические и фотоэлектрические свойства наноструктур, полученных неэлектролитическим травлением кремния

© Д.И. Биленко[¶], В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Д.В. Терин, Е.И. Хасина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия

(Получена 7 декабря 2010 г. Принята к печати 22 декабря 2010 г.)

Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства наноструктур со слоями пористого кремния, полученными неэлектролитическим травлением кремния. Установлено, что фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур зависят от морфологии структур и определяются не только свойствами модифицированного слоя, но и наличием возможных барьеров в слоисто-пористом кремнии. Кратность отношения фотопроводимости к темновой достигала $10^2-5 \cdot 10^2$. Обнаружено наличие напряжения холостого хода V_{oc} , которое составило ~ 250 мВ при мощности падающего излучения, близкого к АМ-1, ~ 100 мВт/см². При этом плотность тока короткого замыкания I_{sc} составляла ~ 20 мкА/см².

1. Введение

В последние годы большое внимание уделяется работам по исследованию свойств и возможностей применения нанопористых материалов (в частности, пористого кремния, содержащего нанонити).

Одним из способов получения нанонитей кремния является метод водного неэлектролитического вытравливания кремния (метод ЕЕ) [1]. В зависимости от технологических режимов и используемых материалов возможно получение нанонитиевых кремниевых слоев с новыми разнообразными свойствами. В лаборатории Беркли получены слои высоколегированных нанонитей кремния на основе пластин монокремния, обладающие низкой теплопроводностью и высокой электропроводностью, что позволяет применять их для эффективных термопреобразователей [2].

Метод ЕЕ был применен при создании солнечной батареи на основе кремниевых нанонитей, образованных из поликремния, полученного кристаллизацией легированных слоев аморфного кремния [3]. Слои нанонитевидного кремния являются антиотражающими в области длин волн солнечного излучения и обладают высоким поглощением, что перспективно для создания солнечных батарей [4,5].

Однако свойства гетероструктур монокремний–(нанопористый кремний) (SiNP), полученных методом ЕЕ, практически не исследованы. В этой статье сообщаются результаты изучения электрических, фотоэлектрических и фотовольтаических свойств таких структур.

2. Образцы и методика эксперимента

Пористые слои с наноразмерными включениями на основе кремния SiNP были получены методом ЕЕ. Метод основан на замещении кремния с помощью восстановления ионов серебра $Ag^+ \rightarrow Ag^0$. Реакция протекает в водном растворе $AgNO_3$ и плавиковой кислоты [1].

В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния p -типа КДБ-4.5 с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Часть поверхности подложек оставалась защищенной от травления. Модификация кремния осуществлялась в водном растворе $AgNO_3$ и HF в тефлоновом стакане, помещенном в термостат, при температурах 0, 20 и 50°C. Время травления и состав варьировались. Для удаления серебра образцы были протравлены в концентрированной азотной кислоте в течение 1 ч.

Морфология, состав и толщины модифицированных слоев определялись на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU. Установлено, что морфология и толщина модифицированного слоя связаны с технологическими режимами получения (температурой, составом травителя и временем травления). Показано, что изменением технологического режима можно создавать модифицированные слои монокристаллического кремния различной структурной модификации:

– массив отдельных нанонитей с диаметром нитей от 50 до 150 нм при толщинах слоев (по длине нити) 15–38 мкм (рис. 1, *a*);

– массив пор в монокристаллическом кремнии с варьируемыми толщинами пор и материала между порами (рис. 1, *b*);

– впервые, по-видимому, получена и обнаружена новая микроструктурная модификация кремния — „губчатый“ кремний (рис. 1, *c*).

При 0 и 20°C порообразование имеет преимущественно вертикальный характер с отчетливо выраженной резкой границей между модифицированным слоем и исходным монокремнием. При температуре травления 50°C и времени травления свыше 60 мин слои SiNP становились близкими к „губчатой“ структуре. При одинаковом травителе и времени травления модифицированный слой, полученный при 0°C, имеет пористую структуру с пористостью $\sim 0.3-0.4$, с равными по толщине на всю глубину порами, в то время как в образце, полученном при 20°C, поры по глубине расслаиваются, а усредненная пористость $\sim 0.5-0.7$ (рис. 1, *b*). На поверхности заметно выделяется слой иной морфологии.

[¶] E-mail: bil@sgu.ru, lab32@mail.ru

Такую структуру можно назвать слоисто-пористой. Толщина модифицированных слоев составляла 4–30 мкм, при температуре получения $T_m \approx 0^\circ\text{C}$ диаметр пор изменялся от 100 до 300 нм. Рост температуры приводит

к увеличению диаметра пор, который при $T_m \approx 20^\circ\text{C}$ возрастает до 200–400 нм. На образцах с пористой и слоисто-пористой морфологией слоев были созданы структуры Al–SiNP–*p*-Si–Al осаждением алюминиевых контактов в вакууме при давлении $P \approx 10^{-5}$ мм рт. ст. на часть поверхности подложки, свободную от модифицированного слоя, и на модифицированную поверхность.

Исследовались вольт-амперные, вольт-фарадные, фотоэлектрические и фотовольтаические характеристики структур в темноте и при освещении светом различной интенсивности в стационарном режиме. Использовался рассеянный дневной свет, а также источник, близкий по спектру к АМ1. Мощность падающего излучения регулировалась в пределах 0.3–150 мВт/см². Напряжение от источника постоянного тока подавалось по возрастающей и спадающей ступенчатой зависимости в диапазоне 0–10 В с шагом 0.01–0.1 В. Измеряемые токи составляли 10^{-9} – 10^{-3} А. Частотная зависимость емкости и вольт-фарадные характеристики структур (ВФХ) измерялись в темноте и при освещении с помощью цифровых измерителя адмитанса LCR 819 и прецизионного анализатора WK6440B в диапазоне 10^3 – 10^5 Гц. Вольт-фарадные характеристики измерялись при подаче на структуру внешнего постоянного смещения от –10 до 10 В. Напряжение холостого хода V_{oc} и ток короткого замыкания I_{sc} измерялись цифровым электрометром.

3. Результаты и их обсуждение

Типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов с различной морфологией слоев SiNP в темноте и при освещении даны на рис. 2, *a, b*. Обнаружено следующее.

1. ВАХ всех структур Al–SiNP–*p*-Si–Al имеет выпрямляющий характер, отношение прямого тока к обратному в зависимости от образца составляет 10–60.

2. Образцы с морфологией пористого кремния имеют ВАХ, обычную для Si *p*-типа, а именно „прямая“ ветвь соответствует положительному напряжению на подложке (рис. 2, *a*), а образец с более сложной слоисто-пористой морфологией (рис. 1, *b*) имеет необычную ВАХ для *p*-типа Si. В этом случае „прямая“ ветвь наблюдается при отрицательном напряжении на подложке (рис. 2, *b*). Это, возможно, связано с наличием в таких структурах слоя у поверхности, препятствующего инжекции носителей заряда.

Прямая ветвь ВАХ (рис. 2, *a*) имеет два участка в диапазоне напряжений 0.1–1 и 1–10 В. Первый участок характеризуется зависимостью $I \propto I_0 \exp(qV/nkT)$, $n \geq 4$, где n — фактор неидеальности, величина которого свидетельствует об эмиссионном механизме тока с участием поверхностных состояний. Второй участок $V > 1$ В характеризуется насыщением тока, что, вероятно, обусловлено туннелированием носителей заряда между кристаллитами. В прямой ветви $I(V)$ наблюдается гистерезис, что, по-видимому, связано с наличием встроенных зарядов, в то время как в обратной ветви

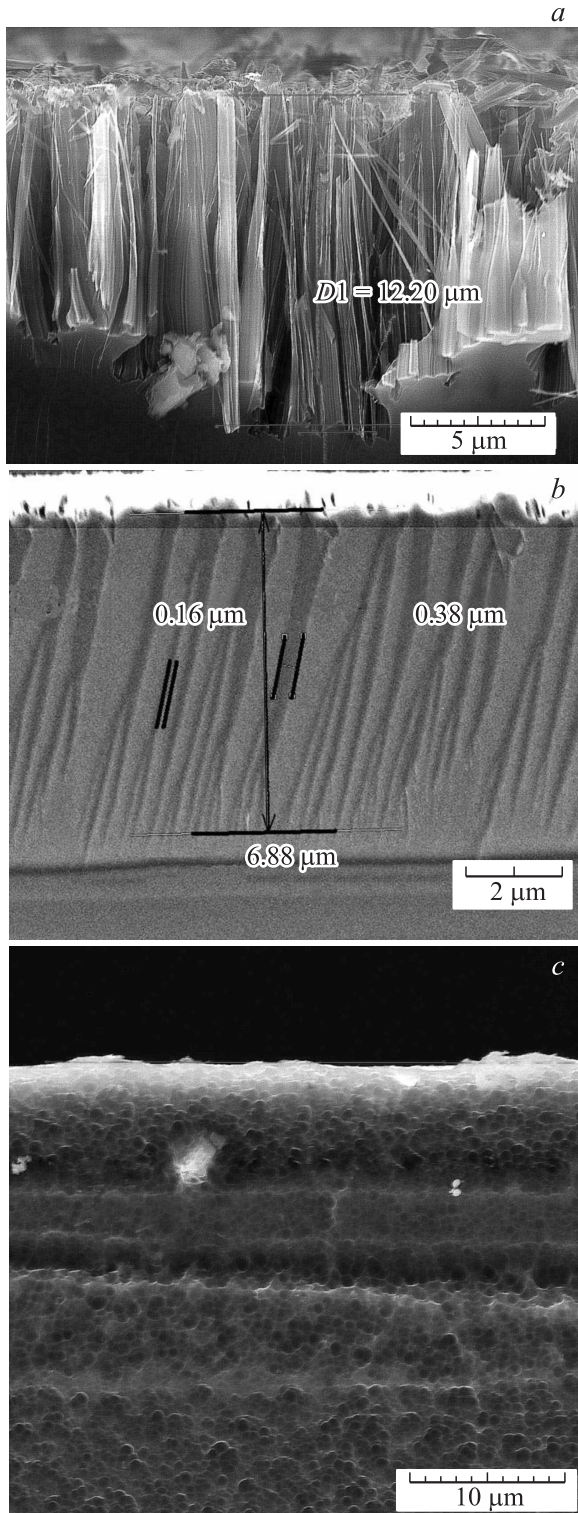


Рис. 1. Поперечное сечение модифицированных слоев кремния: *a* — массив отдельных нанонитей; *b* — слоисто-пористая структура; *c* — массив „губчатого“ кремния.

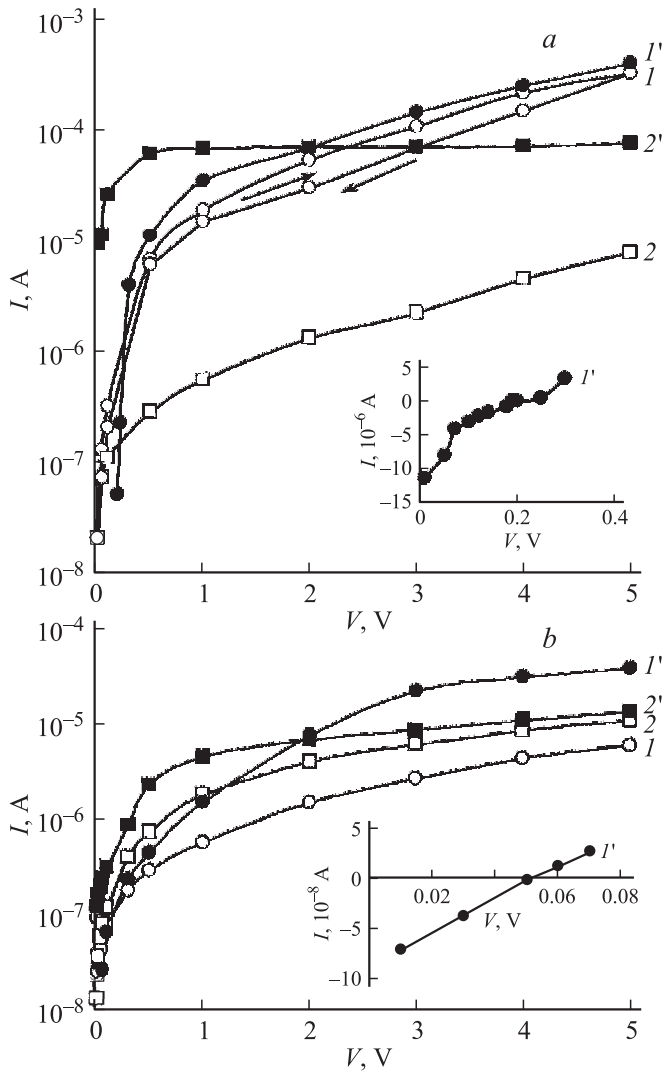


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структур Al-SiNP-p-Si-Al для слоев, полученных при 0 (a) и 20°С (b). В исходном состоянии (1, 2) и при освещении (1', 2'). Смещение на подложке: 1, 1' — положительное, 2, 2' — отрицательное.

$I(V)$ гистерезис отсутствует. Аналогичная ВАХ наблюдалась на структурах Al-p-Si-por-Si-Al с тонким слоем пористого кремния [6].

3. Образцы с пористой и слоисто-пористой морфологией обладают фотопроводимостью. Основные изменения фототока I_{ph} при освещении АМ-1 мощностью ~ 100 мВт/см² наблюдаются в диапазоне $V \approx 0.3-1$ В при обратном смещении на структуру (рис. 2) и при кратности изменения фототока по сравнению с темновым $I_{ph}/I_d \approx 2-5 \cdot 10^2$. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к насыщению фототока, что, возможно, связано с ростом пространственного заряда в модифицированном слое [7].

Обнаружено наличие напряжения холостого хода V_{oc} , которое составляло 50–250 мВ при мощности падающего излучения АМ-1 порядка 100 мВт/см². При

этом плотность тока короткого замыкания составляла $I_{sc} \approx 0.1-20$ мкА/см². Величина V_{oc} и его знак зависят от морфологии слоя SiNP. Для структур со слоисто-пористой морфологией, имеющих необычную ВАХ, наблюдается отрицательный заряд со стороны подложки ($V_{oc} < 0$), а у структур с типичной ВАХ на подложке при освещении существует положительный заряд ($V_{oc} > 0$) (рис. 3). Эти заряды управляются приложенным электрическим полем, что проявляется в прямой ветви ВАХ в диапазоне 0–0.3 (рис. 2, a, b). При этом наблюдаемый отрицательный участок тока исчезает при $V \approx V_{oc}$, и ток становится положительным. Особенности электрических и фотоэлектрических свойств структур разнообразной морфологии, видимо, связаны с различием в барьерах структур.

Зависимости напряжения открытой цепи и тока короткого замыкания от мощности падающего излучения для обоих видов образцов приведены на рис. 3, a, b. Как видно из полученных зависимостей, величины V_{oc} и I_{sc} возрастают с ростом мощности освещения. Образцы с пористой структурой обладают положительными значениями V_{oc} и I_{sc} , а у образцов со слоисто-пористой морфологией значения V_{oc} и I_{sc} отрицательны по отношению к кремниевой подложке p -типа.

Влияние особенностей структуры на ВАХ и фотоэлектрические свойства проявилось и в вольт-фарадных характеристиках (ВФХ). Для образца со слоисто-пористой морфологией ВФХ на частоте тестирующего сигнала 100 кГц приведена на рис. 4. При отрицательном смещении, свыше 1 В, на границе металл-SiNP наблюдается аккумуляция дырок, а в области отрицательного смещения, меньше 1 В, и положительного смещения имеется характерный участок обеднения дырок, что вызывает уменьшение емкости. В вольт-фарадной характеристике существует гистерезис, аналогичный гистерезису в прямой ветви ВАХ. Полученная зависимость $C(V)$ подобна характеристикам $C(V)$ для МДП структур [8], что

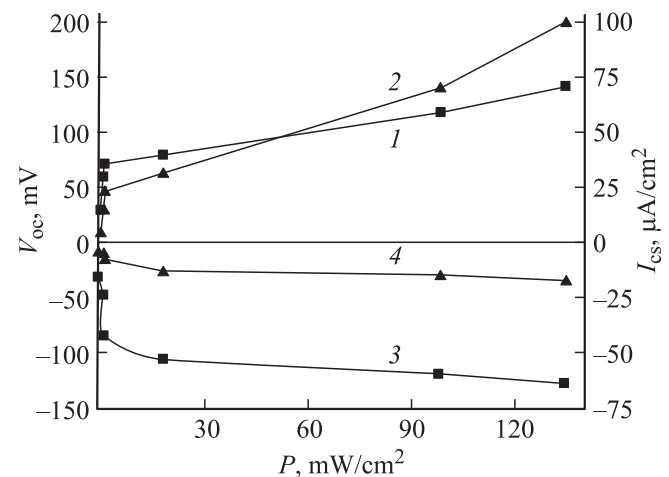


Рис. 3. Зависимости напряжения холостого хода (1, 3) и тока короткого замыкания (2, 4) от мощности падающего излучения. Структуры кремния: 1, 2 — пористая; 3, 4 — слоисто-пористая.

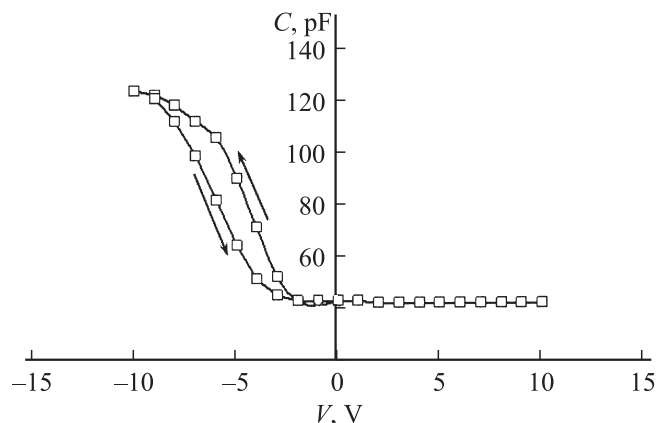


Рис. 4. Вольт-фарадная характеристика слоисто-пористой кремниевой структуры.

указывает на наличие диэлектрического пограничного слоя. Диэлектрическая проницаемость этого слоя была рассчитана по модели Бруггемана–Максвелла для двух-компонентной среды с учетом пористости кремния ~ 0.5 и составляла ~ 5 . Исходя из приближения плоского конденсатора оценено значение толщины d диэлектрического слоя. При максимальной емкости $C \approx 120$ пФ, площади металлического контакта $S \approx 5 \cdot 10^{-2}$ см² толщина d составляет $3 \cdot 10^{-4}$ см, что близко к значению толщины поверхностного слоя на рис. 1, b. На образцах с морфологией пористого кремния значения емкости симметричны по оси напряжений и уменьшаются с напряжением при росте потерь. Это, очевидно, связано с большими токами утечки [9].

Временная задержка установления тока при измерении ВАХ составляла единицы микросекунд. Значения I_{sc} и V_{oc} в пределах шести месяцев изменялись не более чем на 15–20%. Структуры Al–SiNP–p-Si–Al в отличие от ранее исследованных структур на основе окисленного пористого кремния [10–12] имеют более высокую фоточувствительность и стабильность свойств.

На исследуемых образцах было проверено влияние адсорбции полярных молекул. Адсорбция ацетона (1000 ppm) вызывает уменьшение проводимости и емкости в пределах 10–20%, что, очевидно, связано с захватом свободных носителей на вновь созданные оборванные связи на поверхности кристаллитов [13].

4. Заключение

Показано, что метод ЕЕ позволяет получать слои пористого кремния различной морфологии — от нитевидной до „губчатой“, управляемой технологическими режимами.

Установлено, что электрофизические и фотоэлектрические свойства определяются не только свойствами модифицированного слоя, но и наличием возможных барьеров в слоисто-пористом кремнии.

Полученные структуры обладают фотовольтаическим эффектом в области солнечного излучения, что расширяет области возможного их применения не только в качестве термопреобразователей [2], но и как стабильных фотопреобразователей. Представляет интерес изучение физических свойств полученного „губчатого“ пористого кремния и определение возможных областей его применения.

Список литературы

- [1] K. Peng, Y. Wu, H. Fung, X. Zhong, Y. Xu, J. Zhu *Angew. Chem. Intl. Edn.*, **44**, 2737 (2005).
- [2] A. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, W. Liang, E. Garnett. *Nature*, **451**, 163 (2008).
- [3] V. Sivakov, G. Andre, A. Gawlik, A. Berger. *Nano Lett.*, **9**, 1549 (2009).
- [4] Th. Stelzner. *Nanotechnology*, **19**, 1 (2008).
- [5] E. Garnett, P. Yang. *J. Amer. Chem. Soc.*, **190**, 9224 (2008).
- [6] А. Евтух, Э. Каганович, Э. Манайлов, Н. Семенов. *ФТП*, **40**, 180 (2006).
- [7] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., ИЛ, 1962).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [9] Е. Астрова, С. Белов, А. Лебедев. *ФТП*, **28**, 332 (1994).
- [10] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Е.И. Хасина. *ФТП*, **36**, 490 (2002).
- [11] Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. *ФТП*, **39**, 384 (2005).
- [12] О.Я. Белобровая, Д.И. Биленко, В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. *Нано- и микросистемная техника*, **10**, 15 (2009).
- [13] В.В. Болотов, И.В. Пономарева, Ю.А. Стелькин, В.Е. Кон. *ФТП*, **41**, 981 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

Electrophysical and photoelectrical properties of nanostructures, obtained by nonelectrolytic etching of silicon

D.I. Bilenko, V.V. Galushka, E.A. Jarkova, I.B. Mysenko, D.V. Terin, E.I. Hasina

Chernyshevsky Saratov State University, 410026 Saratov, Russia

Abstract Electrical and photoelectrical properties of nanostructures with porous silicon layers, obtained by nonelectrolytic etching of silicon, have been investigated. It is shown, that photoelectrical and photo-voltaic properties depend on structure morphology and are determined by not only properties of modified layer, but existence of possible barriers in layer-porous silicon. Multiplication ratio of photoconductivity to dark reached 10^2 – $5 \cdot 10^2$. The existence of open circuit voltage V_{oc} is revealed, which accounts for ~ 250 mV under the power of incident radiation, similar to AM-1 ~ 100 mW/cm². The density of short circuit current is $I_{sc} \approx 20$ μ A/cm².