

07

Особенности фотоэлектрических свойств структур на основе мезопористого кремния с наночастицами серебра

© 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
E-mail: bil@squ.ru, lab32@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2015 г.

Исследованы электрофизические и фотоэлектрические свойства структуры пористого кремния с введенными наночастицами серебра. Показано, что в режиме работы „темно“–„свет“–„темно“ наблюдается резкий скачок темнового тока после освещения (излучением по спектру, близкому к солнечному), который превышает исходный темновой и фототок в 3–5 раз. Напряжения, при которых наблюдаются данные скачки тока, соответствуют диапазону существования ловушек, образованных в процессе получения исходного мезопористого кремния. Установлено, что увеличенное значение темнового тока обладает долговременной памятью воздействия. Объяснением „скачка тока“ может быть максимальный захват генерируемых фотоносителей ловушками с последующим их освобождением после освещения в электрическом поле.

Пористый кремний с введенными наночастицами металлов (железо, кобальт, медь, никель) представляется нанокompозитным материалом, перспективным для оптоэлектроники, сенсорики и медицины [1]. Влияние наночастиц серебра на свойства пористого кремния (PS) рассматривалось как для слоев нанопористого кремния (NPS:Ag), полученных электрохимическим травлением Si, так и для слоев мезопористого кремния (MPS:Ag), полученных химическим травлением, связанным с металлом. Модификация структуры NPS:Ag в насыщенных парах йода позволяет создавать электрически управляемые переключающие устройства — мемристоры с малой энергией переключения [2]. В нанопористых кремниевых структурах серебро влияет на электролюминесценцию, сдвигая максимум в длинноволновую область [3]. Исследование оптических свойств слоев MPS:Ag показало, что се-

ребро снижает отражение структуры в широком видимом диапазоне частот и соответственно повышает поглощение, что перспективно для использования в солнечной энергетике [4]. Перспективны применения гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) в нано- и мезопористых структурах кремния с серебром для структурно-функциональной диагностики биологических объектов [5,6].

Однако электрофизические и фотоэлектрические свойства таких структур исследованы недостаточно. В литературе приведены сведения об оптическом переключении электрической проводимости в пористой пленке окисла алюминия с наночастицами серебра [7]. Учитывая, что серебро обладает высокой проводимостью и способностью адатомов Ag к пространственному перемещению [8], представляет интерес исследование фотоэлектрических свойств структур с MPS:Ag с возможностью оптического управления электрическими свойствами.

Задачей данной статьи является исследование особенностей фотоэлектрических свойств структур на основе мезопористого кремния с наночастицами серебра, изучение возможностей оптического управления электрическими свойствами структур.

Мезопористые слои кремния (SiMP) были получены методом химического травления кремния, связанного с металлом, который состоит в вытравливании атомов кремния при восстановлении ионов серебра $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ в водном растворе $AgNO_3$ с концентрацией 0.02 М и плавиковой кислоте концентрацией 5 М при температуре 20°C в течение 1 h [9]. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния *p*-типа КДБ-4.5. Для удаления дендритного нароста серебра образцы были протравлены в концентрированной азотной кислоте в течение 5 и 30 min. Отсутствие серебра в исходных структурах было подтверждено данными элементного анализа растровой микроскопии. Осаждение частиц серебра проводилось погружением пластин в водный раствор $AgNO_3$ с концентрацией 0.01 М. С целью достаточно глубокого осаждения серебра по толщине пористого кремния время пассивации составляло 60 min. Промывка образцов проводилась в спирте с последующей просушкой на воздухе. Морфология, состав и толщины слоев определялись на аналитическом комплексе на базе MIRA 2 LMU. Наличие серебра в образце на сколе иллюстрируется EDX-спектрами, представленными на рис. 1. Наночастицы серебра по поверхности пор проникают вплоть до границ с подложкой.

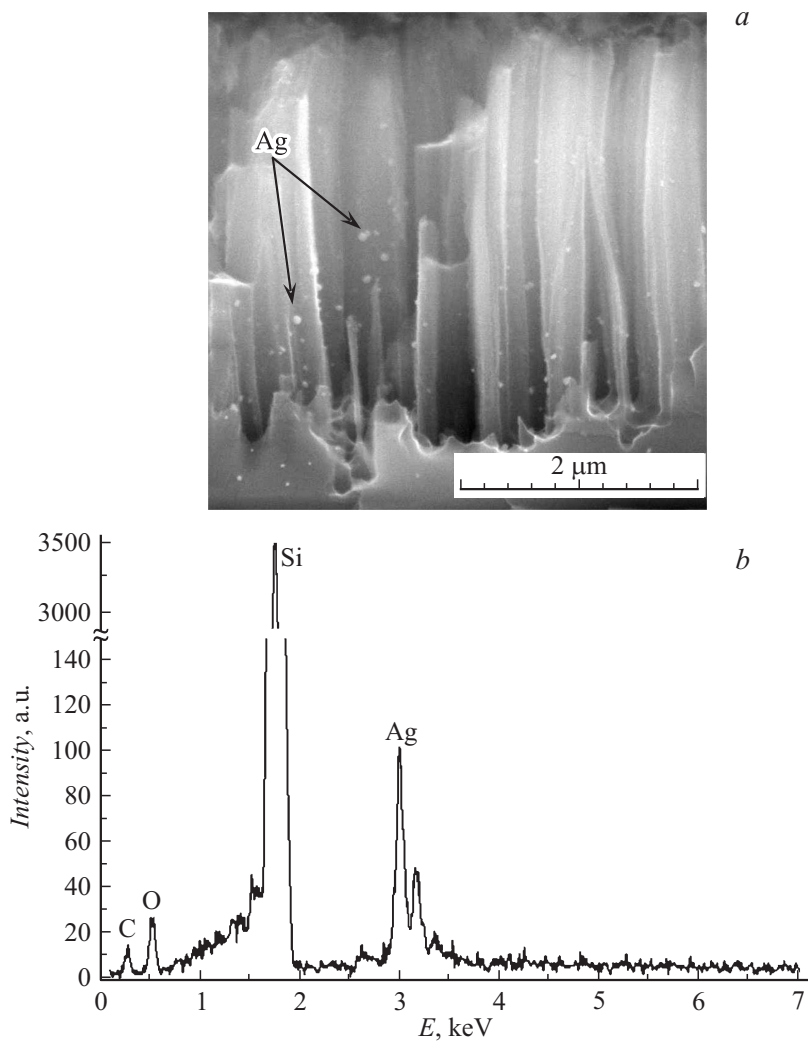


Рис. 1. *a* — поперечное сечение слоя мезопористого кремния, насыщенного наночастицами серебра. Толщина слоя $\sim 6 \mu\text{m}$. Стрелками показаны наночастицы серебра. EDX-спектры слоя SiMP:Ag.

На полученных образцах создавались гетероструктуры Al–SiMP:Ag–pSi–Al. Контакт на подложку наносился испарением Al в вакууме при давлении 10^{-5} mmHg с последующим вжиганием при температуре 400°C в течение 40 min. На слой SiMP:Ag напылялись полоски Al в вакууме при температуре 120°C в течение 30 min для очистки поверхности.

Исследовались фотоэлектрические и фотовольтаические свойства, вольт-амперная характеристика в темноте и при освещении структур Al–SiMP:Ag–pSi–Al. Измерения $I(V)$ проводились от источника постоянного тока при ступенчатом изменении V в диапазоне 0–10 V с шагом 0.01 V. Источник света имел спектр, близкий к солнечному AM1. Мощность падающего излучения составляла $P \sim 150 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Напряжение холостого хода V_{oc} и ток короткого замыкания I_{sc} измерялись цифровым электрометром.

Получены следующие результаты.

Введение наночастиц серебра в мезопористый кремний изменяет вид вольт-амперной характеристики гетероструктуры от барьерного с двумя барьерами Al–SiMP и SiMP–pSi (рис. 2, *a*) к характеристике с токами, ограниченными пространственным зарядом (SCLC) как в темноте, так и при воздействии освещения (рис. 2, *b*). В обратной ветви ВАХ исходной (без серебра) структуры при освещении существует отрицательный участок тока (рис. 2, *a*, вставка), что, как показано ранее [10], связано с наличием двух барьеров в гетероструктуре и зависит от морфологии слоя.

Особенностью ВАХ структур с серебром Al–SiMP:Ag–pSi–Al является то, что в режиме „темно“–„свет“–„темно“ при фиксированных значениях напряжения наблюдается выброс темнового тока после освещения I_{dph} , который значительно превышает исходное значение темнового тока I_d и даже фототок I_{ph} примерно в 3–5 раз. При этом данное явление наблюдается в узком интервале напряжений 0.05–0.07 V. При меньшем напряжении темновой ток после освещения спадает к исходному (рис. 2, *b*, кривые 2, 1), как в обычном фотопроводнике. Увеличенное значение тока I_{dph} обладает памятью воздействия. При последовательном уменьшении напряжения после скачка увеличенное значение тока I_{dph} сохраняется, наблюдается гистерезис во всем диапазоне напряжений вплоть до $V \sim 0.01 - 0.02 \text{ V}$, при котором темновые токи до и после освещения совпадают (рис. 2, *b*, кривая 3). Следует отметить, что наблюдаемая особенность в зависимости I_{dph}

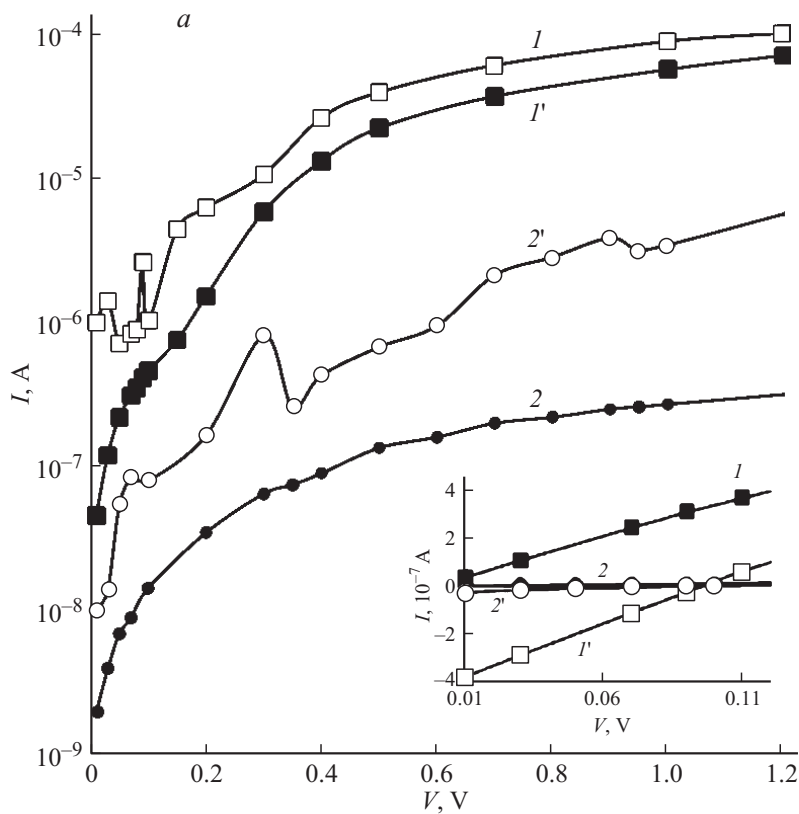


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика мезопористой структуры кремния. *a* — структура Al-SiMP-*p*Si-Al. Время травления SiMP в HNO₃: 5 min (*I*, *I'*), 30 min (*2*, *2'*). *I*, *2* — в темноте, *I'*, *2'* — при освещении. Смещение на подложке плюс. На вставке: вольт-амперная характеристика; минус на подложке. *b* — структура Al-SiMP:Ag-*p*Si-Al. Время травления SiMP в HNO₃: *1*, *2*, *3*, *4* — 5 min; *5* — 30 min в темноте. *2'* — при освещении; *2*, *3*, *4*, *5* — в темноте после освещения. Смещение на подложке плюс.

сохраняется при повторных включениях в течение 20 суток, но при этом выброс тока сдвигается по шкале напряжений в область более высоких V (рис. 2, *b*, кривая 4) и стабилизируется при $V \sim 0.1$ V. Это значение V соответствует области токов, ограниченных пространствен-

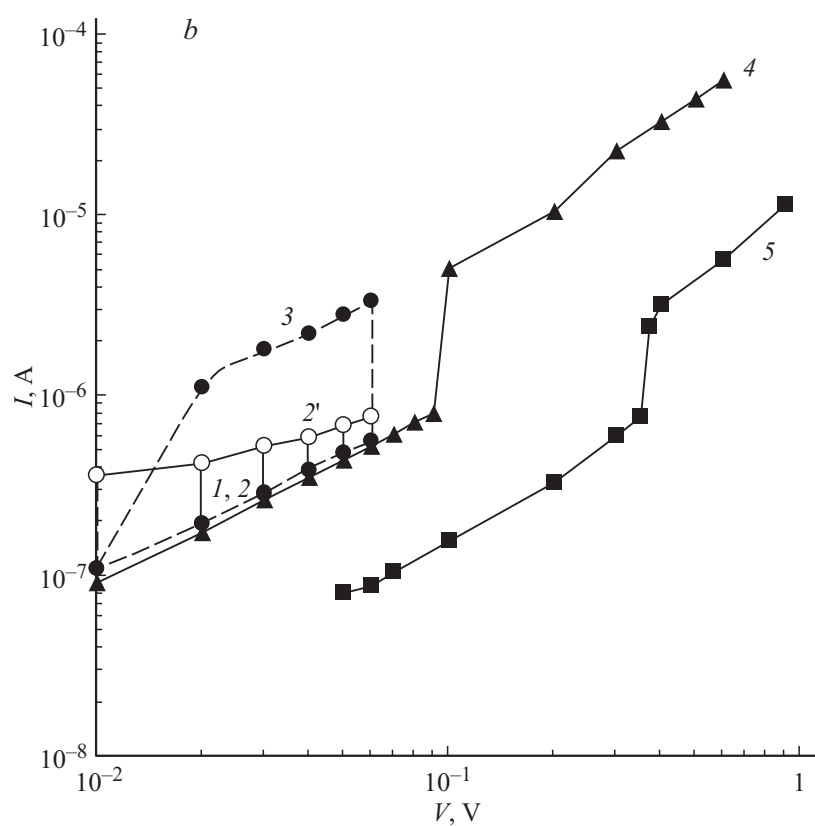


Рис. 2 (продолжение).

ным зарядом, без освещения образца. Таким образом, свет сдвигает напряжение быстрого роста I_{dph} в область меньших напряжений.

Для объяснения этих особенностей фотоэлектрических свойств SiMP:Ag необходимо сравнить ВАХ гетероструктуры до и после введения наночастиц серебра в слой SiMP. Как видно из рис. 2, *a* в прямой ветви ВАХ исходных структур (без серебра) при освещении наблюдаются особые точки минимального тока, которые видимо связаны с захватом фотогенерируемых носителей на оборванные связи

ловушечного характера, обусловленные технологическими режимами получения SiMP. Так, при удалении травлением дендритного нароста Ag в процессе получения мезопористого кремния в течение 5 или 30 min (рис. 2, а, кривые 1', 2') положение минимумов тока составляет по напряжению ~ 0.1 и 0.35 V. При введении серебра в указанных структурах при этих напряжениях наблюдается скачкообразный рост темнового тока после освещения (рис. 2, б, кривые 4, 5). Известно, что серебро концентрируется в области оборванных связей путем захвата электрона с дальнейшей нейтрализацией ионом Ag^+ и закреплением атома серебра [11]. При полном заполнении фотоэлектронами ловушек фототок практически равен темновому. При выключении света захваченные фотоносители освобождаются приложенным электрическим полем, что проявляется в скачке темнового тока I_{dph} .

Таким образом, область напряжения, в которой наблюдается увеличение темнового тока I_{dph} , совпадает с областью ВАХ, в которой проявляются минимумы тока, обусловленные ловушками в исходном состоянии без серебра. Концентрация ловушек в структурах вблизи уровня Ферми определялась в области SCLC, соответствующей $I \sim V^n$ ($n > 2$), по методу „step by step“ в темноте и при освещении, близком к солнечному. В темноте $N_t \sim (1 - 6) \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$, на свету $N_t \sim 6 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$. Сдвиг напряжений SCLC со временем, очевидно, связан с пространственным перемещением наночастиц серебра между атомами кремния и их закреплением в области оборванных связей.

Фотовольтаические характеристики структуры имели следующие значения: напряжение холостого хода $V_{oc} \sim 70 - 230$ mV до введения серебра и $10 - 30$ mV после, ток короткого замыкания соответственно $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $0.5 - 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Как видно, насыщение серебром ухудшает фотовольтаические характеристики образцов, что связано с изменением вида вольт-амперных характеристик от барьерного к SCLC.

Проведенные исследования показали, что особенностью фотоэлектрических свойств структур с мезопористым кремнием, насыщенным наночастицами серебра, является оптически управляемое скачкообразное увеличение темнового тока с памятью воздействия.

Целесообразны дальнейшие исследования по установлению связи между технологическими условиями получения слоев SiMP:Ag, свойствами и использованием обнаруженных возможностей многопараметрового управления и памятью воздействий.

Список литературы

- [1] *Кашикарров В.М., Леньшин А.С., Агапов Б.Л., Турищев С.Ю., Домашевская Э.П.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 17. С. 90.
- [2] *Биленко Д.И., Галушка В.В., Мысенко И.Б.* и др. // Международная конференция молодых ученых „Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов“. Саратов. СГТУ. 2014. Т. 1. С. 193.
- [3] *Fortas G., Sam S., Gabouze N.* et al. // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. P. 808.
- [4] *Chakraborty R., Das R.* // J. Opt. 2014. V. 43 (4). P. 350.
- [5] *Fan J.G., Zhao Y.P.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 14 172.
- [6] *Harras F.A., Ismail A.A., Bouzid H., Al-Sayari S.A., Al-Hajry A., Al-Assiri M.S.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 331. P. 241.
- [7] *Chen-Han Huang, Hsing-Ying Lin, Ben-Chao Lau* et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. N 26. P. 27 891.
- [8] *Латышев А.Н., Овчинников О.В., Смирнов М.С., Стаселько Д.И., Новиков П.В., Минаков Д.А.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 5. С. 779.
- [9] *Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А.* и др. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 1405.
- [10] *Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А.* и др. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 984.
- [11] *Мейкляр П.В.* Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.