

Транспорт и фоточувствительность в структурах: композитный слой из наночастиц кремния и золота на p -Si

© М.П. Тепляков¹, О.С. Кен², Д.Н. Горячев², О.М. Сресели²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт Петербург, Россия

E-mail: twarm@mail.ru

(Получена 26 февраля 2018 г. Принята к печати 12 марта 2018 г.)

Исследованы температурные зависимости вольт-амперных характеристик и фоточувствительности структур из композитных слоев наночастиц кремния и золота на монокристаллическом кремнии p -типа проводимости. Определены механизмы переноса тока в структурах и их влияние на фоточувствительность структур с разным количеством золота в композитном слое.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46232.8852

1. Введение

Улучшение параметров фотодетекторов и солнечных элементов — одно из основных направлений физики полупроводников, которое стало особенно перспективным после создания полупроводниковых слоев с квантово-размерными частицами, позволяющими моделировать запрещенную зону полупроводника (далее — композитные слои) [1,2]. При этом композитные слои с кремниевыми наночастицами особенно важны для этих работ, так как кремний является основным материалом электроники. В то же время механизмы переноса носителей в структурах с наночастицами изучены относительно слабо [3–5], хотя они очень важны для создания эффективных приборов.

Ранее нами были исследованы композитные слои, состоящие из наночастиц аморфного кремния (nano-Si) и наночастиц золота, полученные лазерным электродиспергированием [6]. Было показано, что структуры, состоящие из такого композитного слоя на подложке монокристаллического кремния p -типа проводимости, обладают огромной спектральной чувствительностью (до 20 А/Вт) и усилением фототока. Обнаружение внутреннего усиления в таких фактически фотодиодных структурах свидетельствует о существовании дополнительного механизма токопрохождения, связанного с композитным слоем и гетерограницей. Были предложены две модели усиления фототока — на основе эффекта усиления фотопроводимости и транзисторного эффекта. В обоих случаях важную роль играет захват фотоносителей одного типа ловушками в композитном слое или на границе слой–подложка, а для получения больших коэффициентов усиления важно, чтобы время прохождения через композитный слой фотоносителей другого типа было как можно короче.

Целью данной работы было определение механизмов переноса тока в структурах и их влияние на фоточувствительность структур с разным количеством золота в композитном слое. Проведены исследования темпе-

ратурных зависимостей вольт-амперных характеристик и спектров фоточувствительности структур с разным количеством золота в композитном слое.

2. Методика эксперимента

Были исследованы структуры с композитными слоями, состоящими из аморфных наночастиц кремния и золота в различных соотношениях, на подложках монокристаллического кремния p -типа проводимости. Образцы изготавливались методом лазерного электродиспергирования [6,7]. Основное внимание будет уделено образцу 1 со слоем наночастиц кремния без золота и образцу 2 с высоким содержанием наночастиц Au (соотношение Si : Au \sim 1 : 1), который обладает значительным усилением фототока.

Измерялись темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) и спектры фоточувствительности структур при температурах от 110–120 К до комнатной.

Темновые ВАХ были получены при помощи потенциостата Р-8nano. При измерении ВАХ прямое смещение соответствовало приложению отрицательного потенциала к золотому сеточному контакту на поверхности композитного слоя, а положительного потенциала к вплавленному Al-контакту на p -Si.

Спектры фоточувствительности регистрировались при возбуждении светом галогеновой лампы „OSRAM“, прошедшим через механический обтюратор и монохроматор МДР-2. Освещался участок образца площадью 1 мм². Для измерения мощности прошедшего через монохроматор света использовался калиброванный кремниевый фотодиод ФДУК-100УТ [8]. На исследуемые образцы подавалось обратное напряжение (т.е. подложка p -Si была под отрицательным потенциалом) величиной \sim 1.3 В. Регистрация фототока осуществлялась при помощи селективного усилителя У2-8 на частоте модуляции (40 Гц). При помощи аналого-цифрового преобра-

зователя сигнал с У2-8 поступал на компьютер, где и происходила его дальнейшая обработка.

Для измерения температурных зависимостей исследуемые образцы были укреплены на медном хладопроводе азотного оптического криостата с сапфировым окном. Температура хладопровода контролировалась при помощи термопары медь–константан. После максимального охлаждения хладопровода и структур жидким азотом происходило измерение спектров фоточувствительности в процессе отогревания образцов до комнатной температуры ($T \sim 110\text{--}297\text{ К}$). Разброс температур при измерении каждого спектра указан в подписях к рисункам.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Вольт-амперные характеристики

Вольт-амперные характеристики образцов выпрямляющие, но с разным коэффициентом выпрямления для образцов с разным количеством золота в композитном слое. При понижении температуры увеличивается нелинейность характеристик и растет величина напряжения отсечки (рис. 1).

Поскольку исследованные структуры, как было показано ранее [9], представляют собой $p\text{--}n$ -гетероструктуры, то прямые ветви ВАХ можно описать известным выражением

$$I \propto \exp(qU/nkT), \quad (1)$$

где q — модуль заряда электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, n — коэффициент неидеальности, U и I — текущие значения напряжения и тока структуры.

Анализ прямой ветви образца без золота (образец 1) показал, что при напряжениях до 100 мВ она описывается экспонентой с коэффициентом неидеальности ~ 2 , что типично для структуры с токами, ограниченными объемным зарядом (ТООЗ), и генерационно-рекомбинационными токами в области пространственного заряда. Это же подтверждает и обратная ветвь ВАХ — ток растет с увеличением смещения.

Для наглядности прямые ветви ВАХ образца без золота, измеренные при температурах от 134 до 297 К, представлены на рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе. Они могут быть аппроксимированы отрезками прямых и описаны степенной зависимостью $I \propto U^m$ с разными показателями степени m , характеризующими наклон соответствующего участка. Наблюдаются два участка: первый — с обычным наклоном ($m = 1\text{--}2$), и значительно более крутой, с $m > (4\text{--}5)$, при больших смещениях. Для разных температур большое значение m остается примерно постоянным. С уменьшением температуры участок пологого роста тока сокращается, а начало резкого роста тока сдвигается в сторону больших напряжений — растет напряжение отсечки.

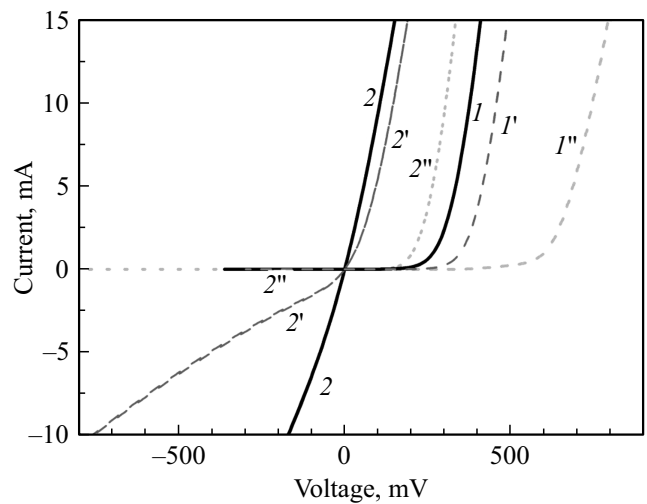


Рис. 1. Температурная зависимость ВАХ образцов: 1, 1', 1'' — без золота, температуры 297, (266–269) и (186–189) К соответственно; 2, 2', 2'' — объемная доля золота 50%, температуры 297, (260–261) и (186–189) К соответственно.

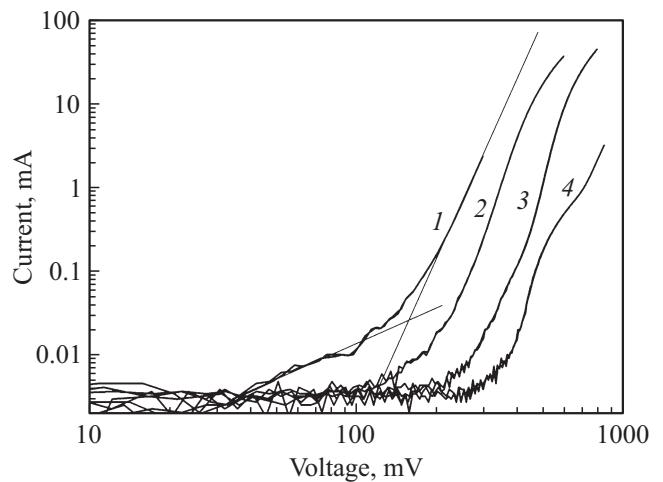


Рис. 2. ВАХ образца 1 (без золота). Температура T , К: 1 — 297, 2 — (266–269), 3 — (202–206), 4 — (134–145).

Увеличение напряжения отсечки свидетельствует о росте барьера на гетерогранице слой–подложка. В то же время, крутизна второго участка ВАХ практически не зависит от температуры. Отсюда можно сделать вывод, что этот участок ВАХ определяется туннельным током в композитном слое. Об этом свидетельствует также линейность кривых, перестроенных в координатах Фаулера–Нордгейма, $\ln(I/U^2) - 1/U$, и Абелеса, $\ln(I/U) - 1/U$. Судя по всему, происходит туннелирование носителей заряда между наночастицами кремния в слое, скорее всего, по уровням дефектов на поверхности наночастиц. Однако возможно и прямое туннелирование как между основными, так и между возбужденными состояниями наночастиц (квантовых точек), аналогично [10].

Однозначно определить энергию активации для этих уровней по температурным зависимостям ВАХ оказалось трудно: поскольку на ВАХ нет явных изломов и прямых участков, можно предположить, что уровни распределены в некотором диапазоне энергий, по данным эксперимента это 0.05–0.15 эВ. Полученные в работе [11] значения энергии основного и возбужденного состояний носителей заряда в квантовых точках кремния в слоях nano-Si лежат в этом же диапазоне энергий.

Интерес представляет резкое отличие ВАХ образца 2 с большим количеством золота (Si : Au ~ 1 : 1) по сравнению с образцом 1. При комнатной температуре ВАХ почти линейна. При понижении температуры обратный ток резко падает и уже при -50°C (227 К) ВАХ имеет четко выпрямляющий характер (см. рис. 1 — кривые 2, 2', 2'').

На основе анализа ВАХ структур с разными составами композитного слоя в работе [6] была предложена эквивалентная схема структур, состоящая из фотодиода и фотосопротивления, включенных параллельно. Это позволило объяснить большую фоточувствительность структур за счет механизма усиления фотопроводимости [12]. Предполагалось, что в композитном слое перенос фотоносителей может происходить по двум типам каналов: первый включает только цепочки наночастиц Si, которые образуют выпрямляющий контакт с подложкой, а второй — наночастицы как Si, так и Au, при этом последние образуют с подложкой омический контакт. В результате в композитном слое существуют цепочки из аморфных наночастиц кремния — сопротивления, включенные параллельно гетеропереходу подложка–наночастицы кремния.

Мы провели расчет величины параллельного сопротивления R_p , исходя из формулы для тока в структуре:

$$I = I_0 \left(\exp\left(q \frac{U - IR_s}{kT}\right) - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_p}, \quad (2)$$

где R_s — последовательное сопротивление, R_p — параллельное сопротивление, I_0 — ток насыщения гетероперехода. На рис. 3 показаны ВАХ образца 2 при разных температурах: экспериментальные и полученные по формуле (2). Из рисунка видно, что расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными при значениях R_p , R_s и I_0 , показанных в таблице. С понижением температуры резко увеличивается сопротивление R_p и характеристика становится выпрямляющей.

Расчетные параметры ВАХ

T, К	R_p , Ом	R_s , Ом	I_0 , А
297	13.3	7.3	$5 \cdot 10^{-3}$
270	35	7.13	$2.3 \cdot 10^{-3}$
260	73	6.57	$0.42 \cdot 10^{-3}$
250	155	6.29	$0.11 \cdot 10^{-3}$
227	1098	5.53	$0.5 \cdot 10^{-5}$
186	432500	4.3	$1 \cdot 10^{-9}$

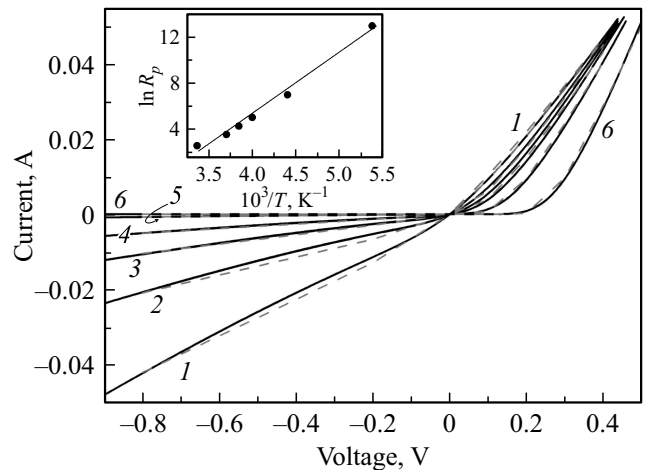


Рис. 3. Расчетные (пунктир) и экспериментальные (сплошные линии) температурные зависимости ВАХ образца 2. T, К: 1 — 297, 2 — 270, 3 — 260, 4 — 250, 5 — 227, 6 — 186. На вставке — зависимость логарифма R_p от обратной температуры.

Зависимость R_p от обратной температуры носит экспоненциальный характер (вставка на рис. 3), при этом активационная энергия проводимости равна 0.43 эВ.

Таким образом, с понижением температуры сопротивление структуры R_p резко увеличивается и ВАХ становится выпрямляющей, т.е. при низких температурах перенос тока происходит в основном по фотодиодной ветви — через гетеробарьер. Поскольку фотодиод не обладает внутренним усилением, то с понижением температуры коэффициент усиления структуры уменьшается до единицы. В связи с этим должен происходить спад фоточувствительности.

Таким образом, анализ ВАХ показал, что механизм протекания тока в исследованных структурах меняется с ростом приложенного напряжения. При небольших напряжениях в пропускном направлении наблюдаются ТООЗ, их сменяет туннелирование по уровням наночастиц кремния, скорее всего поверхностным. При большом количестве частиц золота в композитном слое гетеродиодная структура превращается в структуру с параллельным переходу омическим сопротивлением, причем с уменьшением температуры это сопротивление экспоненциально возрастает, и уже при 227 К структура с композитным слоем Si–Au становится диодной.

3.2. Фоточувствительность образцов

Фоточувствительность образцов уменьшается с понижением температуры. Для спектров всех образцов характерен сдвиг длинноволнового пика в сторону меньших длин волн с понижением температуры.

Спектры фоточувствительности образца 1 (без золота) при разных температурах изображены на рис. 4. Уменьшение температуры от комнатной до 113 К приво-

дит к уменьшению величины чувствительности образца более чем в 9 раз. Меняется и форма спектра. При комнатной температуре (297 К) наблюдается один пик на длине волны $\lambda \approx 900$ нм. С понижением температуры этот пик сдвигается в сторону меньших длин волн и появляется коротковолновое плечо.

Величина фоточувствительности образца 2 при комнатной температуре (рис. 5, кривая 1) свидетельствует о существовании усиления фототока в структуре. Предполагается [6], что в сопротивлении R_p наблюдается усиление фотопроводимости. Это возможно, если время пролета фотоносителей через фотопроводник (T_{tr}) меньше времени жизни (τ). Тогда коэффициент усиления фотопроводимости есть $G = \tau/T_{tr}$ [12]. Фоточувствительность этого образца при понижении температуры от 297 до 123 К падает еще сильнее, чем у образца 1 — почти на 3 порядка (рис. 5).

Для анализа зависимости формы спектров фоточувствительности от температуры удобнее изобразить их в нормированном на 1 масштабе (см. рис. 6). В спектре фоточувствительности при комнатной температуре можно выделить длинноволновый пик ($\lambda \approx 970$ нм) и коротковолновое плечо ($\lambda \approx 500$ нм). С понижением температуры наблюдается сдвиг длинноволнового пика в сторону коротких волн, а затем его исчезновение. При температуре < 200 К длинноволновый пик практически пропадает, но при этом остается коротковолновое плечо.

Таким образом, наблюдаются следующие изменения фоточувствительности образцов:

- С понижением температуры фоточувствительность уменьшается, причем особенно сильно в образцах с внутренним усилением. Ослабление фоточувствительности с понижением температуры во всех рассмотренных случаях свидетельствует о том, что механизмы токопрохождения определяются барьерными процессами — прыжковой проводимостью, туннелированием, активационными процессами через уровни, причем как на поверхности наночастиц кремния, так и на гетерогранице композитный слой—подложка.

- Фоточувствительность при понижении температуры изменяется неравномерно по спектру. Край поглощения слоя наночастиц кремния сдвинут в коротковолновую область по отношению к краю поглощения монокристаллического кремния [13], что позволяет связать коротковолновое плечо с генерацией фотоносителей заряда в слое наночастиц. Длинноволновое плечо можно отнести к генерации носителей заряда в кремниевой подложке, так как и его положение, и сдвиг при понижении температуры примерно соответствуют величине и изменению с температурой ширины запрещенной зоны объемного кремния.

В образце 2 (с большим содержанием Au в композитном слое) с понижением температуры фоточувствительность падает особенно сильно и пропадает внутреннее усиление.

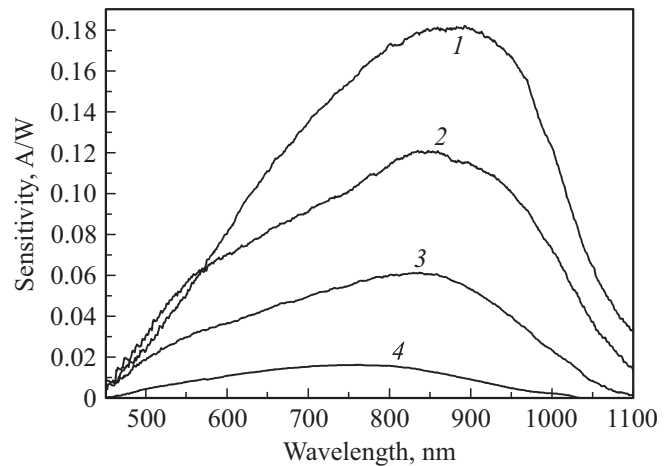


Рис. 4. Спектры фоточувствительности образца 1 при различных температурах. Величина обратного смещения на образце $U = 1.32$ В. T, K : 1 — 297, 2 — (238–242), 3 — (192–199), 4 — (113–118).

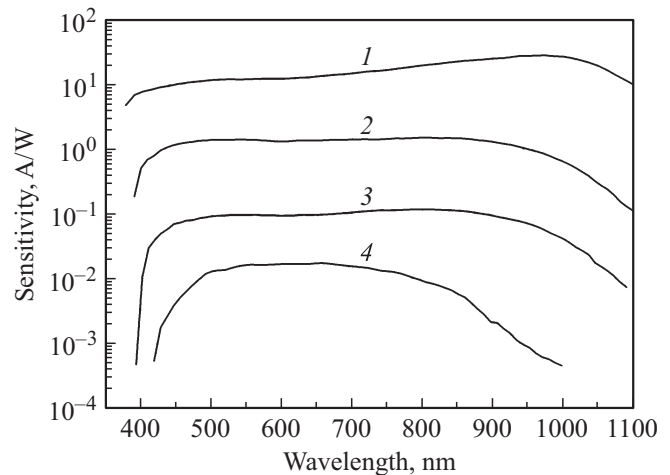


Рис. 5. Спектры фоточувствительности образца 2 в полулогарифмическом масштабе при различных температурах и обратном смещении $U = 1.22$ В. T, K : 1 — 297, 2 — (219–225), 3 — (211–217), 4 — 123.

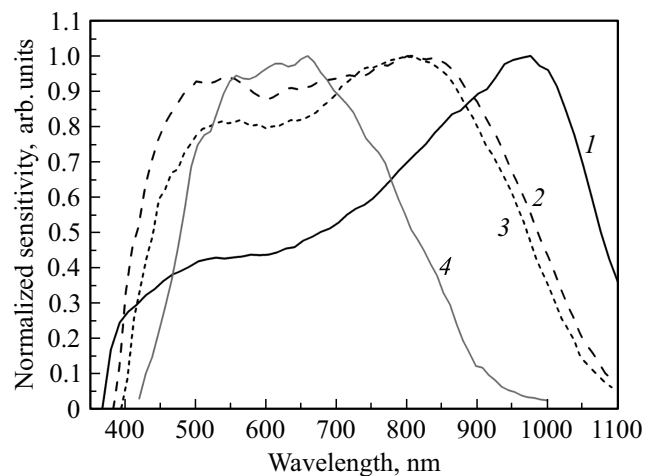


Рис. 6. Нормированные на единицу спектры фоточувствительности образца 2 при различных температурах. T, K : 1 — 297, 2 — (219–225), 3 — (211–217), 4 — 123.

Установим связь между изменением величины параллельного сопротивления R_p и коэффициентом усиления фотопроводимости $G = \tau/T_{tr}$. Соотношение между сопротивлением R_p и временем пролета T_{tr} задается известными формулами:

$$R_p = \frac{d}{\sigma S}, \quad (3)$$

$$\sigma = qn\mu, \quad (4)$$

$$T_{tr} = \frac{d}{v_{dr}} = \frac{d}{\mu E}, \quad (5)$$

где d — толщина слоя, σ — проводимость, S — площадь слоя, n — концентрация электронов, μ — подвижность электронов, v_{dr} — дрейфовая скорость, E — напряженность электрического поля.

Выполняя математические преобразования соотношений (3), (4) и (5), получаем, что время пролета носителей прямо пропорционально величине параллельного сопротивления: $T_{tr} \propto R_p$. Следовательно, коэффициент усиления обратно пропорционален этому сопротивлению: $G \propto 1/R_p$. Полученный из анализа ВАХ рост сопротивления R_p с понижением температуры образца приводит вначале к уменьшению усиления фотопроводимости, а затем и полному его исчезновению. Увеличение сопротивления обусловлено главным образом уменьшением подвижности фотоносителей. Таким образом, модель параллельно соединенных фотодиода и фотосопротивления объясняет падение коэффициента усиления при понижении температуры.

4. Заключение

Показано, что основной механизм протекания тока в структурах с композитным слоем из наночастиц Si и Au связан с туннелированием носителей через уровни в наночастицах кремния или на их поверхности. Увеличение количества наночастиц золота в композитном слое приводит к тому, что в структуре появляется параллельное гетеропереходу шунтирующее сопротивление. Определена его величина и характер ее изменения при понижении температуры.

Показана взаимосвязь температурных зависимостей ВАХ и фоточувствительности структур. Подтверждено предположение работы [6], что при комнатной температуре аномально большая фоточувствительность гетероструктур с большим количеством золота в композитном слое вызвана эффектом усиления фотопроводимости в композитном слое из наночастиц кремния и золота.

Показано, что понижение температуры приводит к уменьшению фоточувствительности всех структур. Особенно резко падает фоточувствительность в структурах с большим количеством золота. Обнаружено, что в этих структурах параллельное сопротивление возрастает, а время пролета фотоносителей через композитный слой увеличивается с понижением температуры практически экспоненциально. Активационная энергия этого процесса составляет 0.35–0.45 эВ. Вследствие этого уси-

ние фотопроводимости пропадает уже при охлаждении структуры ниже 230 К.

Авторы глубоко признательны Д.А. Явсину за изготовление образцов и С.А. Гуревичу за постоянный интерес к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P.H. Holloway. *Materials*, **3**, 2260 (2010).
- [2] A. Marti, A. Luque. *Next Generation Photovoltaics* (Bristol, Inst. of Physics, 2004) p. 332.
- [3] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. *ФТП*, **48** (7), 926 (2014).
- [4] Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, Э.А. Лебедев, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, В.В. Каманев, L. Tsybeskov. *ФТП*, **40** (9), 1079 (2006).
- [5] В.В. Трегулов, В.А. Степанов, В.Г. Литвинов, А.В. Ермачин. *ФТП*, **86** (11), 91 (2016).
- [6] O.S. Ken, D.A. Yavsin, P.A. Dementev, S.A. Gurevich, O.M. Sreseli. *Phys. Status Solidi A*, **213** (11), 2906 (2016).
- [7] V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1402 (2000).
- [8] V.V. Zabrodsky, V.P. Belik, P.N. Aruev, B.Ya. Ber, S.V. Bobashev, M.V. Petrenko, V.L. Sukhanov. *Tech. Phys. Lett.*, **38**, 812 (2012).
- [9] O.S. Ken, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, С.Н. Данилов, А.Н. Смирнов, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. *ФТП*, **48** (11), 1555 (2014).
- [10] А.А. Евтух, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Н.А. Семенов. *ФТП*, **40** (2), 180 (2006).
- [11] М.М. Соболев, O.S. Ken, O.M. Сресели, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич. *Письма в ЖТФ*, **44** (8), 47 (2018).
- [12] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1976).
- [13] O.S. Yeltsina, D.A. Andronikov, A.V. Kukin, J.S. Vainshtein, O.M. Sreseli. *Phys. Status Solidi C*, **9** (6), 1471 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Transport and photosensitivity in structures: composite layer with silicon and gold nanoparticles on *p*-Si

M.P. Teplyakov¹, O.S. Ken², D.N. Goryachev², O.M. Sreseli²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The temperature dependences of current–voltage characteristics and photosensitivity of structures consisting of composite layer with silicon and gold nanoparticles on single-crystal *p*-type silicon are investigated. Mechanisms of current transfer in the structure and their influence on the photosensitivity of structures with different amounts of gold in the composite layer are determined.