

Фотоответ и электролюминесценция структур кремний–〈пористый кремний〉–〈химически осажденный металл〉

© Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели[¶]

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

(Получена 15 мая 2000 г. Принята к печати 17 мая 2000 г.)

Исследованы фотоэлектрические и электролюминесцентные свойства структур кремний–〈пористый кремний〉 с химически осажденным металлическим контактом. Большая удельная площадь контакта и избирательное осаждение металла только на неквадратно-размерные элементы структур обеспечивают лучшие фотоэлектрические характеристики фотодиодов, по сравнению со структурами с напыленным контактом, особенно в коротковолновой области спектра. Спектры электролюминесценции объясняются свойствами барьера металл–кремний при прямом смещении и двойной инжекцией носителей в квантово-размерные нанокристаллиты — при обратном.

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуется пористый кремний (ПК) — модификация кремния на основе квантово-размерных кристаллитов. Несмотря на большое количество работ по оптическим свойствам ПК, его фотоэлектрические свойства исследованы значительно меньше. Рассматривалась, в частности, возможность использования пористого кремния в фотоприемниках [1–4]. Тонкие слои ПК в структурах Шоттки на кремнии позволили получить квантовый выход, близкий к 1, в спектральной области 700–900 нм без применения антиотражающего покрытия [1], более толстые слои ПК в аналогичных структурах дают спектральные характеристики фотоприемников, подобные характеристикам гетеропереходов ПК–кремний [2].

Твердотельные структуры на основе пористого кремния рассматриваются в литературе главным образом как потенциальные светодиоды. При этом разные виды спектров электролюминесценции при прямом и обратном смещениях [5], большой разброс в значениях полученных эффективностей [6,7], различные диапазоны прилагаемых напряжений [8,9] свидетельствуют о значительно более сложной, чем просто диодная, структуре исследованных систем.

В работе исследовались фотоэлектрические и электролюминесцентные свойства структур Si–ПК с химически осажденным металлическим контактом. Предполагалось, что благодаря проникновению ионов металла в глубь пор будет обеспечена большая площадь контакта металл–кремний. Для сравнения исследовались аналогично изготовленные образцы с вакуумно-напыленным контактом.

2. Эксперимент

При изготовлении слоев ПК использовался кремний *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 2–4 Ом·см. Варьировалось время электролиза

в электролите на основе 40%-й плавиковой кислоты, воды и этанола ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 2$). Плотность тока составляла 10–20 мА/см², образцы при электролизе освещались белым светом с интенсивностью 10⁻² Вт/см². Затем производилась металлизация слоя ПК.

Спектры фото- и электролюминесценции (ФЛ и ЭЛ) и фотоответа (ФО) измерялись при комнатной температуре с помощью компьютеризированной установки на базе монохроматора МДР-2 или SPEX-22 и селективного вольтметра с синхронным детектором (*lock-in*).

Для возбуждения ФО свет от газонаполненной лампы (2600 К) модулировался с частотой 18 Гц, проходил через монохроматор и фокусировался на внешней (со

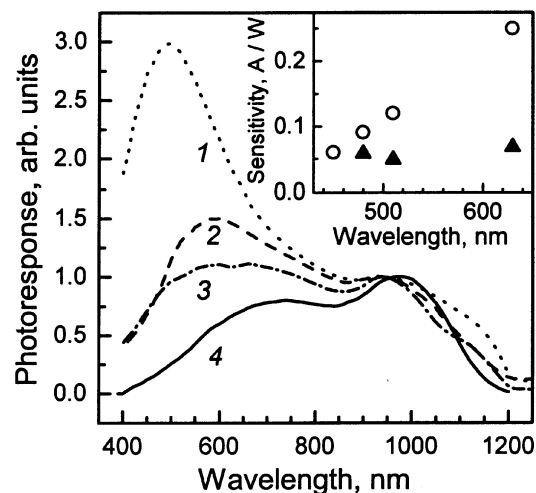


Рис. 1. Спектры фотоответа (фотоэкс. разомкнутой цепи) различных структур, нормированные на 1 на длине волны 940 нм: 1 — структура 〈напыленный полупрозрачный слой Au〉–ПК–〈Si-подложка〉; 2, 3 — структуры с химически осажденным серебряным контактом, отличающиеся длительностью осаждения Ag; 4 — спектр фабричного кремниевого фотодиода. На вставке — спектральные эффективности одной из исследованных структур (треугольники) и стандартного Si-фотодиода (кружки).

[¶] Факс: (812)2471017

E-mail: Olga.Sreseli@pop.ioffe.rssi.ru

стороны металла) поверхности образца. Использовались режимы фотоэда и фототока со смещением и без него.

ФЛ возбуждалась импульсами лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм, длительностью 10 нс, с частотой 100 Гц, а ЭЛ — импульсами тока частотой 330 Гц и скважностью 2. Детекторами излучения служили фотоумножитель ФЭУ-79 и охлаждаемый германиевый детектор (North Coast).

Полученные спектры ФЛ и ЭЛ нормировались с учетом чувствительности всей системы (детектор плюс монохроматор), а спектры фотоответа — только на кривую излучения черного тела с температурой 2600 К (кривую Планка), поэтому на спектрах ФО остались особенности, связанные с оптической системой (см. спектр стандартного фотодиода на рис. 1, кривая 4).

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Особенности химически осажденного металлического контакта

В работе использовалось химическое осаждение серебра, основанное на реакции замещения поверхностных атомов кремния атомами осаждаемого металла. Это типичный пример коррозионного растворения Si под действием окисляющего агента, где в качестве окислителей можно использовать, в частности, растворы солей меди, серебра и золота. При этом сопряженная с растворением кремния реакция восстановления этих соединений приводит к осаждению на поверхность кремния соответствующих металлов. Такой метод осаждения металлов отличается от вакуумного напыления или гальванического осаждения тем, что атомы металла ложатся на открытую, свободную от оксидов поверхность кремния. Кроме того, по нашим представлениям, этот метод обладает еще одной особенностью — избирательностью осаждения металла. Можно подобрать такие режимы осаждения, при которых металл будет осаждаться только на поверхность объемного кремния (на дно пор и на поверхность кремниевых макрокристаллитов), не осаждаясь при этом на квантово-размерные нанокристаллиты.

Эта дифференциация связана с квантово-размерным увеличением ширины запрещенной зоны (E_g) нанокристаллитов кремния и с зависимостью коррозионной устойчивости полупроводника от величины E_g . Известно, что для атомных решеток типа Si, Ge и др. (если только не изменятся характер их межатомных связей) существует определенная параллель между прочностью межатомных связей и симбатно им изменяющимися значениями ширины запрещенной зоны [10]. Этот случай реализуется при квантово-размерных изменениях ширины запрещенной зоны кристаллитов кремния. Чем больше величина E_g , тем прочнее межатомные связи в кремниевом кристаллите, тем выше его химическая и, в том числе, коррозионная устойчивость. В результате

возникает ситуация, при которой квантово-размерные нанокристаллиты могут не принимать участия в реакциях замещения атомов кремния атомами металла.

Ионы металла проникают в глубь пористого слоя по крупным порам, осаждаясь на поверхность кремния между квантово-размерными кристаллитами, покрытыми тонким оксидным слоем. В зависимости от количества осажденного металла образуются структуры с разными свойствами. При очень толстом слое металла нанокристаллиты могут быть полностью зашунтированы проросшими в поры металлическими нитями и дендритами. В то же время при оптимальном выборе количества осажденного металла можно использовать преимущество тесного (без оксидной прослойки) контакта большой площади без потери особенностей, вносимых квантово-размерными кристаллитами.

После вакуумного напыления полупрозрачного слоя золота на химически осажденный металл образуется достаточно сложная структура как из параллельно, так и из последовательно включенных барьеров Шоттки: (объемный Si)–(химически осажденный металл) и (внешняя поверхность ПК)–(напыленный металл), а также гетеропереходов Si–ПК.

3.2. Фотоэлектрические свойства

В эксперименте исследованные структуры (Si–(ПК с химически осажденным контактом)) характеризуются значительно меньшим сопротивлением R_0 (дифференциальное сопротивление при нулевом напряжении смещения) и меньшим током в заперном направлении по сравнению со структурами, снабженными только напыленным контактом. Это ожидаемый результат, объясняющийся значительным увеличением площади металлического контакта и существенным улучшением качества барьера Шоттки.

Спектры ФО в режиме холостого хода исследованных образцов (рис. 1) помимо основного максимума в инфракрасной (ИК) области излучения характеризуются коротковолновым максимумом, причем значительно более ярко выраженным, чем у аналогичных структур на подложках *p*-типа [2]. Величина этого максимума больше в структурах с напыленным контактом Шоттки, чем при использовании химического осаждения Ag (ср. кривую 1 с кривыми 2 и 3 на рис. 1). При увеличении времени химического осаждения металла и (или) уменьшении толщины пористого слоя коротковолновый максимум уменьшается (кривые 2 и 3) вплоть до почти полного совпадения спектральной кривой со спектром кремниевого фотодиода (рис. 1, кривая 4).

Коротковолновый максимум спектров ФО близок по своему положению к спектру фотолуминесценции пористого кремния [2] и вызван, по-видимому, поглощением света в этом слое, в то время как поглощение света в объемном кремнии ответственно за длинноволновую часть спектра. В режиме холостого хода фотогенерированные в кристаллитах носители разделяются на ба-

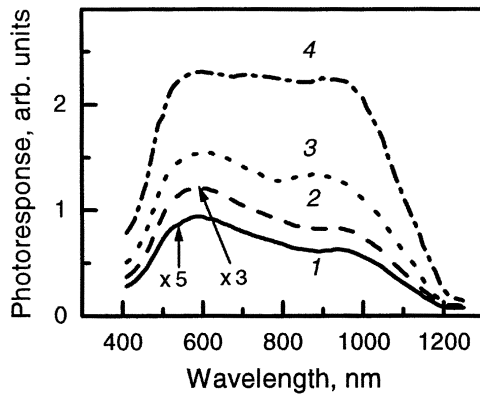


Рис. 2. Спектры фотоответа (фототок) структуры Au/Ag–ПК–Si-подложка (фотоэкс — см. кривую 2 на рис. 1) при разных напряжениях смещения, *B*: 1 — 0, 2 — 0.4, 3 — 1.5, 4 — 4.5.

рьере Шоттки металл–ПК с туннельно-тонким оксидом: электроны дрейфуют в сторону подложки, дырки задерживаются на границе с оксидом. Генерированные в подложке электронно-дырочные пары разделяются в области объемного заряда (ОПЗ) кремния, причем дырки скапливаются на гетерогранице Si–ПК. При прямом контакте металла с подложкой разделение поглощенных в кремнии носителей может происходить и на барьере металл–Si.

Изменения спектров ФО с изменением количества осажденного металла объясняются следующим образом. При увеличении времени химического осаждения нанокристаллиты, ответственные за коротковолновую часть спектра, постепенно погружаются в осаждаемый слой металла. Происходит шунтирование нанокристаллитов металлическими нитями. В силу технологических причин такое зарастание начинается от поверхности, где расположена большая часть квантово-размерных нанокристаллитов. При больших толщинах металла и при наличии глубоких и достаточно широких для проникновения электролита пор переход металл–кремний остается единственным переходом, дающим вклад в ФО. Форма его спектра приближается к спектру стандартного кремниевого фотодиода.

При замыкании внешней цепи на некоторую нагрузку и приложении внешнего напряжения надо учитывать соотношение сопротивлений всех составляющих контакта — металлических нитей, кристаллитов пористого кремния, а также нелинейные сопротивления барьеров Шоттки и гетероперехода, зависящие от направления и величины приложенного напряжения.

При подключении нагрузки и переходе к режиму короткого замыкания относительная величина коротковолнового максимума уменьшается. Аналогичный эффект наблюдается и при подаче внешнего запертого смещения на структуру (рис. 2) при общем возрастании фототока с увеличением напряжения. Такое поведение объясняется большой неидеальностью перехода ПК–металл,

обеспечивающего коротковолновую часть спектра. Этот переход характеризуется меньшим фототоком [11] по сравнению с более идеальным контактом металл–Si и гетеропереходом ПК–Si.

Надо отметить, что при правильном выборе толщины пористого слоя и количества осажденного металла можно получить фотодиодную структуру с повышенной, по сравнению с обычным кремниевым фотодиодом, чувствительностью в коротковолновой области спектра. В качестве примера на вставке к рис. 1 показана спектральная эффективность одной из исследованных структур и стандартного кремниевого фотодиода. Отметим, что структура не оптимизирована и на ней нет антиотражающего покрытия. Высокая эффективность структуры объясняется прежде всего развитой поверхностью контакта, поглощением света в кристаллитах пористого кремния и хорошо известной водородной пассивацией поверхности пористого кремния, уменьшающей практически до нуля скорость поверхностной рекомбинации носителей.

3.3. Электролюминесценция

Структуры с химически осажденным контактом характеризуются значительно более интенсивной ЭЛ, возникающей при меньших токах, чем структуры с напыленным контактом. ЭЛ наблюдается как при прямом (минус на подложке из Si), так и при обратных смещениях, при этом спектры ЭЛ весьма различны. При прямом смещении (рис. 3) наблюдается излучение преимущественно в длинноволновой области спектра, а при обратном — широкий спектр с максимумом, соответствующим ФЛ пористого кремния (рис. 4). При прямом смещении наблюдается также существенное изменение формы спектра ЭЛ с изменением напряжения. При больших смещениях возникает максимум, близкий по положению к максимуму спектра структуры Шоттки на гладком монокристаллическом кремнии (рис. 3, кривая 2).

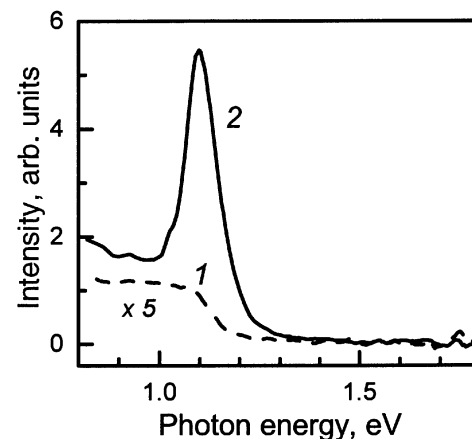


Рис. 3. Спектр электролюминесценции структуры (химически осажденный металл)–ПК–Si-подложка при прямом смещении. Амплитуда токового импульса, *A*: 1 — 0.2, 2 — 1.

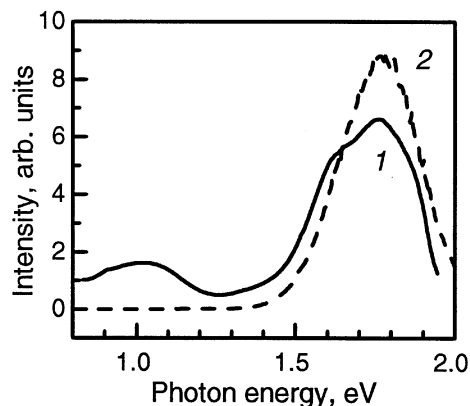


Рис. 4. Спектры электролюминесценции при обратном смещении и токе 70 мА (1) и фотолюминесценции (2) одного из исследованных образцов.

Исходя из модели структуры пористого слоя и металлического контакта (химически осажденного и вакуумно-напыленного), мы полагаем, что при прямом смещении ток идет по металлическому слою, шунтирующему микрокристаллиты, т.е. непосредственно через контакт кремниевой подложки с металлом. При малых смещениях мы видим спектр, вызванный инжекцией электронов в металл (свечение с энергией, меньшей высоты барьера Шоттки). При увеличении прямого тока начинается также туннелирование дырок в кремний и рекомбинация зона–зона в Si. Коэффициент инжекции дырок из металла достаточно велик благодаря неоднородности контакта и, как следствие, высоким локальным плотностям тока. Вследствие высокоомности нанокристаллитов через них проходит лишь малая доля общего тока, дающая малоинтенсивную коротковолновую составляющую спектра ЭЛ, затухающую в районе 2 эВ.

При обратном смещении через барьер Шоттки идет небольшой ток утечки. Увеличение обратного смещения приводит к двойной инжекции носителей в квантово-размерные кристаллиты через оксидные барьеры аналогично двойной инжекции в кристалл люминофора с двумя диэлектрическими барьерами. Дырки инжектируются из полупроводника благодаря инверсии зон на гетеропереходе, электроны — из полупрозрачного металлического контакта. Тонкие оксидные барьеры образуют “карманы” для электронов и дырок, обеспечивая в основном медленную составляющую ЭЛ. Спектр люминесценции определяется совокупностью изолированных кристаллитов, не покрытых химически осажденным металлом, и совпадает со спектром ФЛ (рис. 4, кривые 1 и 2).

4. Заключение

1. Полученные результаты показали сложный характер взаимодействия и влияния на фотоответ и электролюминесценцию трех типов контактов: металл–ПК, ПК–Si и металл–Si.

2. Развитый и проникающий в глубь пористого слоя металлический контакт представляет интерес вследствие его большой площади и избирательного осаждения металла на неквантово-размерные элементы слоя. При этом очень существенно оптимальное соотношение между толщинами пористого слоя и металлического покрытия. Это соотношение фактически определяет вклады контактов разного типа в параметры структур и вид их фотоэлектрических характеристик.

3. Структуры с химически осажденным металлическим контактом обладают лучшими фотоэлектрическими характеристиками по сравнению со структурами с напыленными контактами. Этот факт в сочетании с наличием в структуре гетероперехода с широкозонным окном делает рассмотренные структуры перспективными для использования в качестве фотодиода для коротковолновой (0.4–0.55 мкм) области спектра.

4. Электролюминесценция рассмотренных структур может представлять интерес для дальнейшего изучения механизмов протекания тока при разработке излучающих приборов на основе пористого кремния.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Министерства науки Российской Федерации “Физика твердотельных наноструктур” (проекты 99-1107 и 97-1035).

Список литературы

- [1] J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok. *Appl. Phys. Lett.*, **61** (4), 459 (1992).
- [2] Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **27** (8), 1371 (1993).
- [3] P.M. Fauchet, J. von Behren, K.D. Hirschman, L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta. *Phys. St. Sol. (a)*, **165** (3), 3 (1998).
- [4] D. Dimova-Malinovska. *J. Luminesc.*, **80**, 207 (1999).
- [5] D. Dimova-Malinovska, M. Tzolov, N. Tzenov, D. Nesheva. *Thin Sol. Films*, **297**, 285 (1997).
- [6] A. Loni, A.J. Simons, T.I. Cox, P.D.J. Calcott, L.T. Canham. *Electron. Lett.*, **31**, 1288 (1995).
- [7] A.J. Simons, T.I. Cox, A. Loni, L.T. Canham, M.J. Uren, C. Reeves, A.G. Gullis, P.D.J. Calcott, M.R. Houlton, J.P. Newey. In: *Advanced Luminescent Materials*, ed. by D.J. Lockwood, P.M. Fauchet, N. Koshida and S.R.J. Brueck, **PV 95-25**, (Pennington, NJ, USA, 1996) p. 73.
- [8] L. Tsybeskov, S.P. Duttagupta, K.D. Hirschman, P.M. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (15), 2058 (1996).
- [9] T. Oguro, H. Koyama, T. Ozaki, N. Koshida. *J. Appl. Phys.*, **81** (3), 1407 (1997).
- [10] Б.Ф. Ормонт. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников* (М., Высш. шк., 1982) с. 450.
- [11] А.М. Васильев, А.П. Ландсман. *Полупроводниковые преобразователи* (М., Сов. радио, 1971) гл. 4, с. 160.

Редактор Т.А. Полянская

Photoresponse and electroluminescence of silicon–(porous silicon)–(chemically deposited metal) structures

L.V. Belyakov, D.N. Goryachev, O.M. Sreseli

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Photoelectric and electroluminescent properties of silicon–(porous silicon) structures with a chemically deposited metal contact were investigated. A large specific area of contact and a selective metal deposition only on non-quantum-sized elements of the structure provide a better photoelectric performance of photodiodes as compared to the structures with evaporated contacts, especially in the short-wavelength range of the spectrum. Electroluminescence spectra under direct and reverse biases are explained by the metal–silicon barrier properties and by the carrier double injection into quantum–sized nanocrystallites, accordingly.