

Фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур на основе мезопористого кремния, пассивированного железом

© 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 9 января 2014 г. Принята к печати 11 марта 2014 г.)

Исследованы фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур на основе мезопористого кремния, пассивированного железом (SiMP:Fe). Показано, что эти свойства зависят от концентрации железа неоднозначно. В случае образца с токами, ограниченными пространственным зарядом (ТОПЗ), при освещении происходит изменение механизма токопереноса в гетероструктуре Al-SiMP:Fe-*p*-Si-Al от ТОПЗ в темноте к барьерному типу при освещении. Пассивация железом концентрацией 0.1–0.2 ат% стабилизирует не только электрофизические, но и фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур. Дальнейшее увеличение концентрации Fe приводит к образованию новых ловушек, вызванных появлением окислов железа и кремния, что приводит к нестабильности свойств. Структуры в области малой освещенности имеют высокую фоточувствительность. Напряжение открытой цепи составляет 16 мВ при мощности излучения AM-1 ≈ 2 мВт/см².

1. Введение

Изучение свойств структур пористого кремния с осажденными частицами металлов указывает на перспективность создания новых композитных материалов, обладающих каталитическими, сенсорными свойствами и высокой биологической активностью [1].

В ряде работ указывается на то, что пассивация железом нанопористого кремния приводит к увеличению и стабилизации фотолюминесценции [2–4]. Исследование электрофизических свойств структур на основе мезопористого кремния, пассивированного железом SiMP:Fe, показало, что проводимость и свойства барьеров в структурах Al-SiMP:Fe-*p*-Si-Al зависят от концентрации железа неоднозначно. Вид вольт-амперной характеристики (ВАХ) определяется морфологией образца [5] и способом пассивации железом. При этом у образцов SiMP:Fe с более высокоомными слоями исходного SiMP наблюдается ограничение тока пространственным зарядом, а на более низкоомных SiMP образуются барьеры или образцы барьерного типа.

Введение железа изменяет не только величину проводимости слоя SiMP:Fe [6], но и характер переноса носителей заряда на низких частотах и стабилизирует концентрацию ловушек [7].

Влияние наночастиц железа на фотоэлектрические свойства пористого кремния практически не изучено. Ранее было показано, что структуры с мезопористым кремнием, полученным неэлектролитическим травлением кремния, обладают достаточно высокими фотоэлектрическими и фотовольтаическими свойствами в зависимости от морфологии исходного образца [5]. Представляет интерес исследовать влияние частиц железа на фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур со слоями SiMP:Fe с целью их стабилизации и улучшения свойств.

2. Образцы и методика измерений

Мезопористые слои кремния были получены методом неэлектролитического травления кремния (ЕЕ), 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 кислоты концентрацией 5 М при температуре 20°C в течение 1 ч. Для удаления серебра образцы были протравлены в концентрированной азотной кислоте в течение 1 ч. Отсутствие серебра было подтверждено данными элементного анализа растровой микроскопии. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния *p*-типа КДБ-4.5 с ориентацией (100). Часть поверхности подложек оставалась защищенной от влияния раствора. Полученные структуры имели столбчато-пористую морфологию, которая описана ранее как „массив нанонитей“ и проиллюстрирована в [5] рис. 1, а. Пассивация слоев мезопористого кремния железом проводилась в травящем $NH_4OH:H_2O$ в соотношении (1:1:1) или в водном растворе $Fe(NO_3)_3$ с концентрацией 0.1–0.5 М. Время пассивации варьировалось от 5–10 мин до 24 ч. Промывка образцов после пассивации железом проводилась в спирте с последующей просушкой на воздухе. Ранее проведенный микроанализ [7] показал наличие железа в образцах концентрацией 0.1–0.2 ат% при времени пассивации в водном растворе 0.1–0.3 М $Fe(NO_3)_3$ в течение 5–10 мин и концентрацией ~ 1 ат% при пребывании образца в 0.5 М растворе $Fe(NO_3)_3:H_2O$ в течение 24 ч. На пассивированных образцах создавались гетероструктуры Al-SiMP:Fe-*p*-Si-Al. Контакт на подложке был получен нанесением в вакууме алюминиевого электрода при давлении 10^{-5} мм рт.ст. с последующим вжиганием при температуре свыше 400°C в течение 40 мин. Омичность таких контактов на кремнии *p*-типа известна. На слой SiMP:Fe наносились полоски алюминия в вакууме

[¶] E-mail: bil@sgu.ru, lab32@mail.ru

при предварительном прогреве образца при температуре 120°C в течение 30 мин для очистки поверхности.

Исследовались вольт-амперные, фотоэлектрические и фотовольтаические характеристики полученных структур в темноте и при освещении в стационарном режиме. Использовался рассеянный дневной свет и от источника, близкого по спектру к АМ-1. Мощность падающего излучения регулировалась в пределах $P = 0.3 - 150 \text{ мВт/см}^2$, напряжение от источника постоянного тока подавалось по ступенчатой зависимости с шагом 0.01–0.1 В в диапазоне 0–10 В. Измеряемые токи составляли $10^{-10} - 10^{-3} \text{ А}$. Напряжение холостого хода V_{oc} и ток короткого замыкания I_{sc} измерялись цифровым электрометром.

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования позволили установить следующее.

– Фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур SiMP:Fe зависят от концентрации введенного железа неоднозначно.

– Вид вольт-амперной характеристики гетероструктуры Al-SiMP:Fe-p-Si-Al, полученной при пассивации Fe в водном растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, барьерного типа в темноте, сохраняется при освещении (рис. 1). В прямой ветви ВАХ в области малых напряжений 0.01–0.2 В при освещении наблюдается отрицательный участок тока (см. вставку к рис. 1). Это указывает на возникновение положительного заряда и соответствующей фотоэдс у гетероперехода SiMP:Fe-p-Si, которая вызывает ток, противоположно направленный прямому току. Этот ток компенсируется увеличением приложенного прямого напряжения за счет инжекции неосновных носителей из барьера Шоттки Al-SiMP:Fe и соответствует величине напряжения холостого хода V_{oc} . Величина V_{oc} зависит от концентрации введенного железа, создающего дополнительные поверхностные состояния.

– По величине фототока в прямом направлении при $V > 0.2 \text{ В}$ определялись фотопроводимость и основная характеристика фотопроводника — произведение подвижности на время жизни фотоносителя $\mu_n \tau_n$ из соотношения $\mu_n \tau_n = \sigma_{ph} / qNA$ при условии, что $\tau_n \gg \tau_p$, где N — число падающих квантов, A — доля поглощенной мощности в максимуме АМ-1 при $h\nu \approx 2 \text{ эВ}$. Найденные значения $\mu_n \tau_n$ составляют $(10^{-7} - 10^{-4}) \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ в зависимости от концентрации введенного железа. Так, при концентрации Fe в образце 0.1–0.2 ат% и напряжении 1 В произведение $\mu_n \tau_n$ возрастает по сравнению с исходным от $2 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$. При концентрации Fe $\approx 1 \text{ ат\%}$ величина $\mu_n \tau_n$ уменьшается до $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$, что близко к значению до пассивации Fe.

– Основное изменение фототока от напряжения наблюдается в обратной ветви ВАХ (рис. 1). Коэффициент усиления фототока G в диапазоне напряжений 0.1–0.5 В

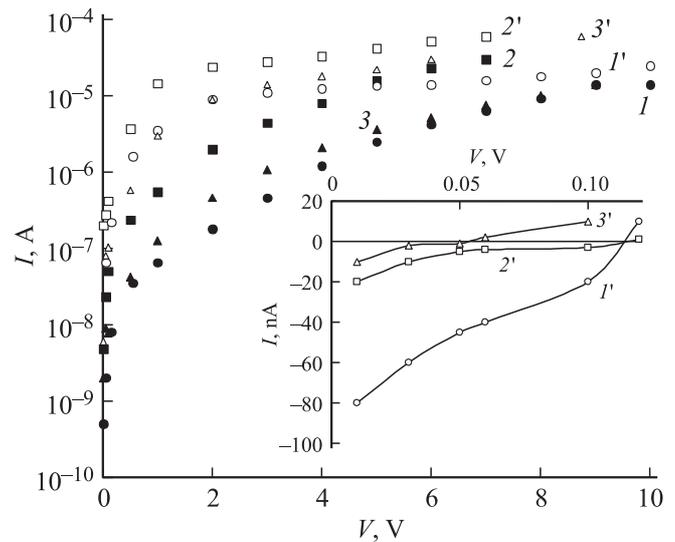


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика структуры Al-SiMP:Fe-p-Si-Al. Концентрация Fe, ат%: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1 (в темноте); I', 2', 3' — при освещении АМ-1, $P \approx 60 \text{ мВт/см}^2$. Смещение на подложке — минус. На вставке — плюс на подложке при освещении.

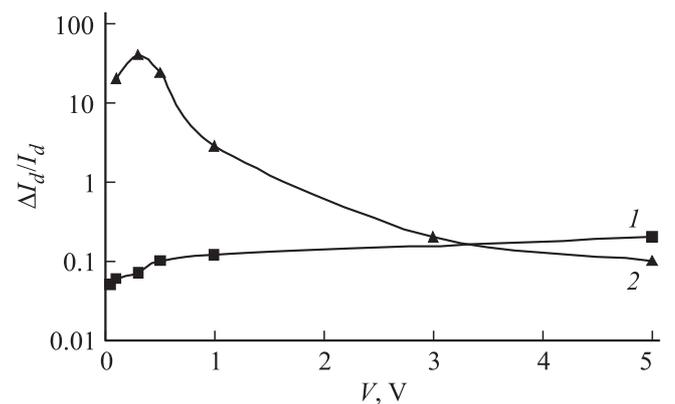


Рис. 2. Зависимость остаточной фотопроводимости от приложенного напряжения для барьерного образца. Концентрация Fe, ат%: 1 — 0.1, 2 — 1.

при пассивации железом 0.1–0.2 ат% (кривые 2–2') уменьшается в ~ 1.5 раза по сравнению с исходным без железа (кривые 1–1') и составляет 40–50 раз. Это, возможно, связано с одновременным ростом темнового тока при пассивации Fe [7]. Дальнейшее увеличение концентрации железа приводит к резкому падению коэффициента усиления I_{ph}/I_d (кривые 3–3').

– При содержании железа 0.1–0.2 ат% прямой и обратный токи восстанавливаются после освещения в течение 5–20 с к исходному значению в диапазоне напряжений 0.1–5 В.

С ростом концентрации железа до 1 ат% проявляется высокая остаточная фотопроводимость РРС, равная отношению разницы темновых токов после I_{dph} и до освещения I_d к исходному темновому току I_d . Эта

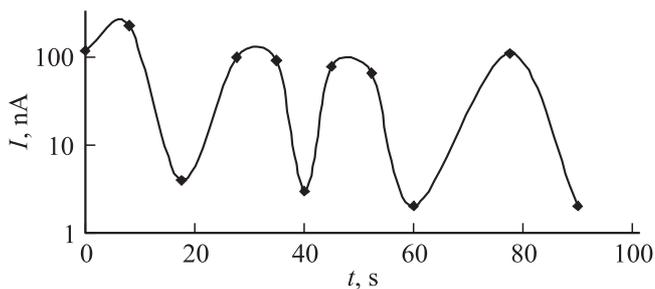


Рис. 3. Колебания фототока при напряжении ~ 0.5 В в образце с барьерной ВАХ (минус на подложке).

величина составляет 1.4–10 в зависимости от приложенного напряжения (рис. 2, кривая 2). Кроме того, на некоторых образцах наблюдаются колебания во времени фототока I_{ph} и темнового тока после освещения I_{dph} при приложенных напряжениях (0.05–0.5 В) (рис. 3). С ростом напряжения $V > 1$ В амплитуда колебаний токов и остаточная фотопроводимость спадают. Времена спада тока составляют от единиц до десятков секунд. Эти процессы связаны с захватом и освобождением фотоносителей глубокими ловушками, созданными пассивацией SiMP железом.

– Энергетическое положение ловушек E , влияющих на фотопроцессы, можно оценить из величины фототока в области насыщения при обратном смещении. При условии, что фототок подобен току квазиоднополярной инжекции и $\tau_n \gg \tau_p$, плотность фототока I_{ph} с учетом экспоненциального распределения ловушек по энергиям выражается следующим образом [8]:

$$I_{ph} = q\Phi_0[\mu_n\tau_0V \exp(E/kT)]/L^2, \quad (1)$$

где Φ_0 — плотность потока излучения, τ_0 — константа, определяющая среднюю вероятность освобождения захваченного носителя и равная 10^{-12} – 10^{-13} с. Подвижность μ_n принималась равной 0.4 – 0.6 см²/В·с и характерной для пористого кремния. Область объемного заряда L была получена из вольтфарадной характеристики и составляет 1 – $3 \cdot 10^{-4}$ см [7]. Рассчитанный по (1) для образца с концентрацией Fe 0.1–0.2 ат% энергетический интервал ловушек E составляет 0.4 – 0.46 эВ при напряжении 3 В и плотности потока $\Phi_0 \approx 60$ мВт/см².

– Во время пассивации пористого кремния в травящем растворе азотнокислого железа происходит дополнительное порообразование кремния. Однако одновременно идет процесс пассивации, что приводит, как и в водном растворе (рис. 1), к возрастанию проводимости SiMP:Fe по сравнению с исходным образцом. В случае образцов, полученных пассивацией железа в травящем растворе, ВАХ в темноте имеет вид, характерный для ТОПЗ. На рис. 4 приведены зависимости $I(V)$ такого образца до и после освещения. Особенность зависимости $I(V)$ при освещении в случае образца с ТОПЗ заключается в изменении механизма токопереноса от ТОПЗ в темноте к барьерному типу при освещении,

подобно изменению токопереноса в пористом кремнии с температурой [9]. В исходном состоянии зависимость $I(V)$ при $V > 5$ В имеет вид $I \sim V^3$ (рис. 4, кривая 1), характерный для глубоких ловушек. При фотовозбуждении электронно-дырочных пар (рис. 4, кривая 2) ток описывается выражением $I \approx I_0 \exp(qV/nkT)$, где $n \approx 15$, характерным для ВАХ барьерного типа. Такая зависимость наблюдается в диапазоне $V \approx 0.1$ –2 В.

При этом проявляются два барьера в структуре: барьер Шоттки Al-SiMP:Fe и изотипный переход SiMP:Fe-p-Si. Очевидно, это связано с ростом проводимости слоя при фотоинжекции, заполнением глубоких ловушек и соответственно перераспределением приложенного напряжения между базовой областью SiMP:Fe и барьерами. Инжектирующим становится гетеропереход. Это проявляется в отрицательном участке тока в прямом направлении (см. вставку на рис. 1). Оцененная по току эмиссии величина барьера Шоттки Al-SiMP:Fe составляет 0.69 В.

– Фотовольтаические характеристики — напряжение открытой цепи V_{oc} и ток короткого замыкания I_{sc} — зависят от концентрации введенного железа. На рис. 5 представлены зависимости V_{oc} от плотности мощности падающего излучения, близкого по спектру к АМ-1, для образца с ВАХ барьерного типа для двух концентраций

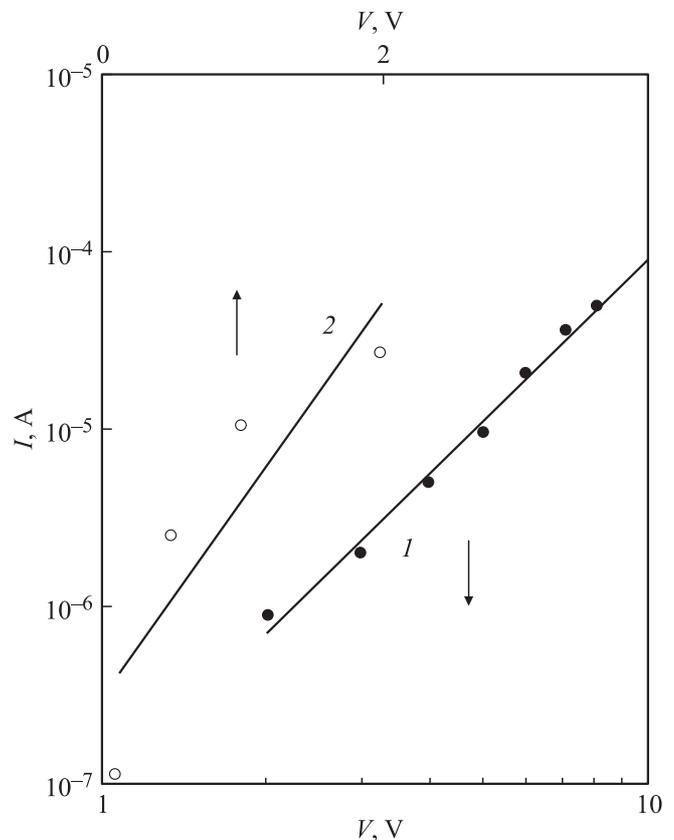


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика структуры Al-SiMP:Fe-p-Si-Al при концентрации Fe ~ 1 ат%: 1 — в темноте, 2 — при освещении (АМ-1).

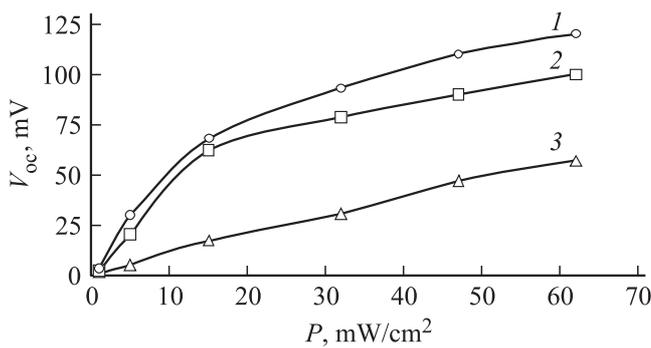


Рис. 5. Зависимость напряжения холостого хода V_{oc} от мощности падающего излучения (АМ-1). Концентрация Fe, ат%: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 1.

введенного железа. Зависимость V_{oc} от мощности при концентрации железа 0.1–0.2 ат% в области падающей мощности от 0 до 10 мВт/см² практически линейная и по значениям близка к V_{oc} исходного образца. С ростом мощности P зависимость $V_{oc}(P)$ стремится к насыщению, при этом V_{ocFe} примерно на 20% меньше V_{oc} исходного SiMP. Увеличение содержания железа приводит к уменьшению V_{oc} , и при концентрации $F \approx 1$ ат% напряжение открытой цепи примерно в 3 раза меньше, чем для образца без железа.

– Пассивация мезопористого кремния железом с концентрацией 0.1–0.2 ат% стабилизирует как электрофизические [7], так и фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур. Это проявляется в малой величине остаточной фотопроводимости и незначительном изменении фотоэлектрических и фотовольтаических свойств по сравнению с исходным материалом. Дальнейшее увеличение концентрации железа в SiMP приводит к образованию новых ловушек, очевидно, вызванных появлением оксидов железа Fe_xO_y и кремния Si_xO_y , наблюдаемых в спектрах пропускания исследуемых структур [4].

4. Заключение

Фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур с SiMP:Fe зависят от концентрации введенного железа неоднозначно. Параметры $\mu_n\tau_n$, рассчитанные по фотопроводимости, и кратность изменения тока с освещением АМ-1 при концентрации Fe ≈ 0.1 –0.2 ат% возрастают, а при концентрации Fe ≈ 1 ат% уменьшаются, приближаясь к значениям в исходном материале.

Структуры с концентрацией Fe 0.1–0.2 ат% в области малой освещенности имеют линейную зависимость открытой цепи V_{oc} от мощности падающего излучения и достаточно высокую фоточувствительность. Так, V_{oc} составляет 16 мВ при мощности излучения АМ-1 ≈ 2 мВт/см².

Результаты указывают на возможность использования таких структур для создания фотодетекторов.

Список литературы

- [1] Н.В. Соцкая, О.В. Долгих, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Е.А. Котлярова, С.В. Макаров. Сорбционные и хроматографические процессы, **9**, 643 (2009).
- [2] Q.W. Chen, X. Li, Y. Zhang. Chem. Phys. Lett., **343**, 507 (2001).
- [3] M. Rahmani, A. Moadhen, M.A. Zaibi, H. Elhouichet, M. Oueslati. J. Luminesc., **128**, 1763 (2008).
- [4] О.Е. Шевченко, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.Н. Сресели. ФТП, **44**, 669 (2010).
- [5] Д.И. Биленко, В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. ФТП, **45**, 984 (2011).
- [6] M. Rahmani, A. Moadhen, M.A. Zaibi, A. Lusson, H. Elhouichet, M. Oueslati. J. Alloys Comp., **485**, 422 (2009).
- [7] Д.И. Биленко, В.В. Галушка, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко, Д.В. Терин, Е.И. Хасина. ФТП, **47**, 644 (2013).
- [8] С.В. Слободчиков, Е.В. Руссу, Х.М. Салихов, М.М. Мерелов, А.И. Язлыева. ФТП, **29**, 1517 (1995).
- [9] С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Е.В. Руссу. ФТП, **33**, 1073 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Photoelectric and photovoltaic properties of structures on the base of mesoporous silicon passivated by iron

D.I. Bilenko, V.V. Galushka, E.A. Zharkova, I.B. Mysenko, D.V. Terin, E.I. Khasina

The Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract Photo-electric and a photo-voltage properties of structures on a basis of mesoporous silicon, passivated by iron (SiMP:Fe) are investigated. It is shown, that these properties depend on concentration of iron ambiguously. In case of a sample with the currents limited to spatial charge (SCLC), at illumination occurs changes of current mechanism in heterostructures Al-SiMP:Fe-p-Si-Al from SCLC in darkness to barrier type at illumination. Passivation by iron at concentration 0.1–0.2 ат% stabilizes not only electrophysical, but also photo-electric and a photo-voltage properties of structures. The further increase in Fe concentration results in formation of the new traps caused by occurrence of oxides of iron and silicon that results in instability of properties. Structures in the region of small light exposure have high photosensitivity. The open circuit voltage amounts 16 mV at power of radiation АМ-1 ≈ 2 mWt/cm².