

І.Б. Оленич, Л.С. Монастирський, О.І. Аксіментьєва, Б.С. Соколовський
Адсорбційне легування наноструктур поруватого кремнію

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, вул. Драгоманова, 50, м. Львів, e-mail: iolenych@gmail.com*

Представлені результати досліджень вольт-амперних характеристик і спектральних залежностей фотоерс в діапазоні довжин хвиль $450 \div 1100$ нм шарів поруватого кремнію на монокристалічних підкладках n -типу провідності при адсорбції молекул бромиду та йодиду. Показано, що адсорбція акцепторних молекул зумовлює зміну характеру вольт-амперних залежностей досліджуваних зразків із симетричного на випрямляючий. Отримані результати пояснюються в рамках якісної моделі, що передбачає утворення в адсорбційно легуваних структурах p - n -переходів внаслідок інверсії типу провідності нанокристалів поруватого кремнію.

Ключові слова: поруватий кремній, адсорбційне легування, p - n -перехід, фотоерс, спектральна характеристика.

Стаття постуила до редакції 20.06.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Широке використання напівпровідників в мікроелектронних пристроях базується на можливості змінювати концентрацію носіїв заряду (електронів чи дірок) шляхом легування - введення домішкових атомів. Бурхливий розвиток наноелектроніки ставить питання про розробку нових способів керування фізико-хімічними властивостями напівпровідникових наноструктур [1]. Однак нині існуючі технології мають свої обмеження. На сьогоднішній день залишається відкритим питання про легування нанокристалів. Напівпровідникові нанокристали чинять опір введенню в них легуючих домішок: з одного боку, мають місце процеси самоочищення нанокристалів від домішок, а з іншого - якщо легуючі атоми і вдається впровадити, вони сильно спотворюють кристалічну структуру в своїй околиці, що призводить до деградації електрофізичних параметрів наноструктур [2, 3]. Проблеми з нанолегуванням обумовлені фундаментальними відмінностями механізмів, що регулюють впровадження домішок у об'ємні матеріали та в наночастинки. Якщо в макроскопічних твердих тілах ключову роль відіграють термодинамічні міркування, які накладають обмеження на граничну рівноважну концентрацію домішок, то в наноструктурах все визначається кінетикою, і в першу чергу - поверхневою кінетикою [2].

Детальне дослідження особливостей легування напівпровідникових нанокристалів є актуальним, оскільки відкриває шлях до створення нових типів

напівпровідникових наноструктур для самих різних застосувань: фотоелектроніки, сенсоріки, оптоелектроніки, спінтроніки та ін. [4]. Беручи до уваги залежність електрофізичних характеристик наноструктур поруватого кремнію (ПК) від умов оточуючої атмосфери та адсорбції полярних молекул [5 - 8], метою роботи було вивчення можливості керування типом провідності нанокристалів ПК шляхом адсорбції молекул з яскраво вираженими акцепторними властивостями (наприклад, бромиду та йодиду). Підтвердженням впливу адсорбції акцепторних молекул на електронну структуру кремнієвих нанокристалів може бути як зміна характеру електропровідності структур ПК - n - Si під впливом адсорбційного легування, так і виникнення фоточутливих електричних бар'єрів.

І. Методика експерименту

Експериментальні зразки ПК виготовлялись методом електрохімічного травлення в гальваностатичному режимі на підкладках монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм, кристаліграфічної орієнтації (100), електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см. Для одержання однорідного шару ПК на тильну поверхню підкладки попередньо було нанесено термовакуумним методом плівку срібла товщиною близько 1 мкм, яка також слугувала контактом для подальших вимірювань. Як електроліт використовувався етанольний розчин фтористоводневої кислоти з об'ємним співвідношенням компонентів HF: C₂H₅OH = 1:1.

Густина струму і час анодування становили відповідно 30 mA/cm^2 і 3 хвилини. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі кремнію носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК, робоча поверхня пластини опромінювалась білим світлом на протязі всього процесу електрохімічного травлення. За таких технологічних умов формуються шари мезопоруватого кремнію з поруватістю близько 70 % [9, 10]. Товщина шару ПК, виміряна за допомогою растрового електронного мікроскопа, становила близько 10 нм. Отримані структури розділялися на зразки площею $\approx 1 \text{ cm}^2$. Контакт до поруватого шару діаметром $\approx 2 \text{ mm}$ був одержаний за допомогою колоїдного вуглецю.

Легування свіжовиготовлених наноструктур ПК, одержаного на монокристалічних підкладках *n*-Si, відбувалось як з газової фази шляхом адсорбції Br_2 у спеціально сконструйованій комірці зі скляним вікном, газове середовище якої можна було контролювати змінювати, так і з рідкої фази – адсорбцією молекул I_2 з 1, 5 та 10 % етанольного розчину йоду для різних зразків ПК. Дослідження електричних і фотоелектричних властивостей адсорбційно легованих структур ПК – *n*-Si проводились безпосередньо в атмосфері Br_2 , а також, через 1 год після короткочасного (1 - 3 с) занурення зразків у розчин йоду.

Контроль процесу адсорбційного легування здійснювався вимірюванням вольт-амперних характеристик (ВАХ) структур ПК – *n*-Si при проходженні струму через структури в напрямі, перпендикулярному до поверхні. Фотоелектричні явища досліджувались за умов опромінення зразків зі сторони поруватого шару перпендикулярно до поверхні He - Ne лазером ($\lambda = 0,63 \text{ мкм}$) з потужністю випромінювання 2 мВт. Вимірювання спектральної залежності фотовідгуку проводились на стандартному оптичному обладнанні з використанням дифракційного монохроматора і лампи розжарення (2800 K). Спектри фотоерс нормувались на криву випромінювання чорного тіла з температурою 2800 K і коректувалися з врахуванням спектральної чутливості установки. Усі дослідження проводились за кімнатної температури.

II. Результати та їх обговорення

Вихідні зразки ПК – *n*-Si володіли симетричною, хоча і нелінійною ВАХ, що свідчить про існування в таких структурах декількох потенціальних бар'єрів (рис. 1 та рис. 2). Адсорбція акцепторних молекул бром та йоду приводила до значних змін електричних властивостей дослідних зразків: поряд із зменшенням електричної провідності структур ПК – *n*-Si спостерігалася зміна характеру ВАХ на випрямляючий (пряма вітка ВАХ відповідала позитивному потенціалу на поруватому шарі). Це вказує на домінування одного з потенціальних бар'єрів. Варто зазначити, що збільшення концентрації Br_2 в експериментальній

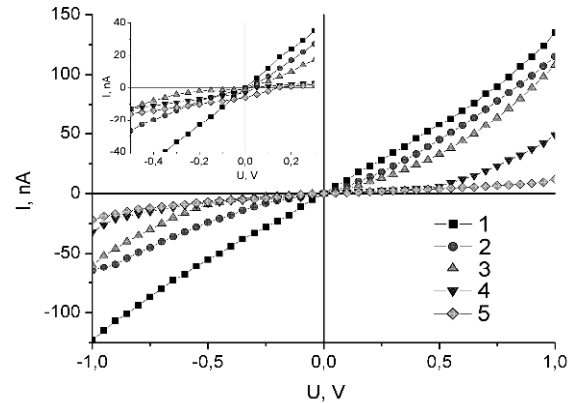


Рис. 1. Темнові ВАХ структури ПК – *n*-Si при концентрації молекул бром 1 – 0; 2 – $1,2 \cdot 10^{18}$; 3 – $2,4 \cdot 10^{18}$; 4 – $3,6 \cdot 10^{18}$; 5 – $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. На вставці: ВАХ модифікованої молекулами Br_2 структури ПК – *n*-Si під дією опромінення He-Ne лазера інтенсивністю 60 мВт/cm^2 .

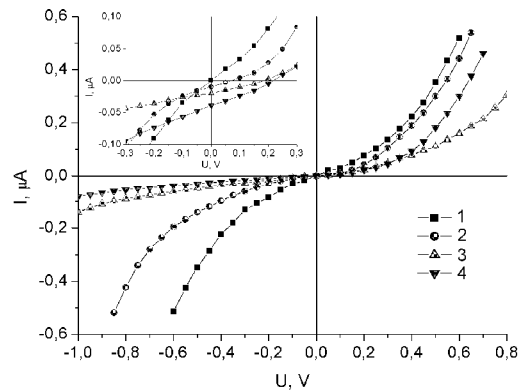


Рис. 2. Темнові ВАХ структур ПК – *n*-Si: 1 – без адсорбції I_2 ; 2 – адсорбція I_2 відбувалась з 1% розчину в етанолі, 3 – 5%; 4 – 10%. На вставці: ВАХ модифікованої молекулами I_2 структури ПК – *n*-Si під дією опромінення He-Ne лазера інтенсивністю 60 мВт/cm^2 .

комірці як і молекул I_2 в розчині, з якого відбувалась адсорбція, зумовило збільшення коефіцієнта випрямлення ВАХ адсорбційно модифікованих структур ПК – *n*-Si.

При значних концентраціях молекул бром в експериментальній комірці спостерігався аномальний характер вольт-амперних залежностей: при однакових значеннях прикладеної напруги струм в пропусковому режимі був менший за струм в запірному режимі (див. рис. 1).

Під впливом освітлення поверхні ПК випромінюванням He-Ne лазера інтенсивністю 60 мВт/cm^2 ВАХ зразків ПК – *n*-Si з адсорбованими акцепторними молекулами змінювалися подібно до фотодіодних структур (див. вставки на рис. 1 та рис. 2). Причому збільшення кількості адсорбованих молекул зумовило зростання величини фотоерс та фотоструму в режимі короткого замикання.

Одержані експериментальні результати можна

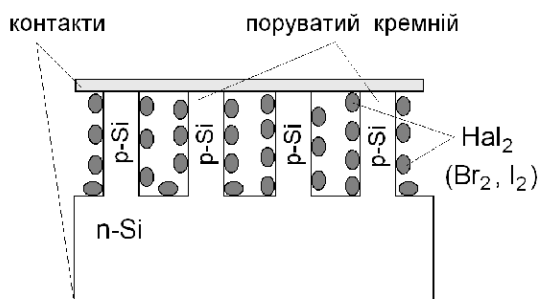


Рис. 3. Схема експериментальних зразків при адсорбції акцепторних молекул (Br₂ або I₂).

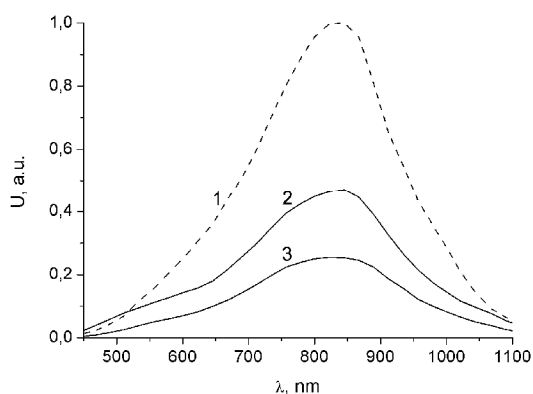


Рис. 4. Спектри фотоерс промислового кремнієвого фотодіода (1), структур ПК-n-Si при адсорбції молекул I₂ з 10% розчину йоду в етанолі (2) та при концентрації Br₂ 6·10¹⁸ см⁻³ (3).

пояснити наступним чином. Адсорбція кремнієм молекул з акцепторними властивостями призводить до утворення поверхневих рівнів акцепторного типу і відповідного вигину енергетичних зон, що, в свою чергу, може зумовити інверсію типу провідності у приповерхневій області слабологованого n-Si [11]. У випадку нанокристалів ПК, для яких характерна значна питома поверхня, інверсію електронного типу провідності на дірковий під впливом адсорбції молекул Br₂ чи I₂ можна очікувати в усьому об'ємі нанокристалу [8] подібно до спостережуваної інверсії діркового типу провідності ПК на електронний під впливом адсорбції молекул аміаку [12]. В результаті на границі ПК-n-Si спостерігалось виникнення електричних бар'єрів, аналогічних до p-n-переходів у кремнієвих діодах. Таким чином, структуру адсорбційно легований ПК-n-Si можна розглядати як сукупність паралельно включених p-n-переходів (рис. 3). Під дією опромінення в режимі холостого ходу фотогенеровані електронно-діркові пари розділялися на потенціальному бар'єрі, причому дірки накопичувалися в нанокристалах ПК, утворюючи позитивний потенціал на поруватому шарі по відношенню до кремнієвої підкладки.

Природа "аномальної" ВАХ при значних концентраціях молекул бромю залишається

незрозумілою і потребує додаткових досліджень. Причинами менших струмів прямої вітки характеристики можуть бути зміна параметрів p-n-переходу, виникнення нових потенціальних бар'єрів, нелінійні явища на контактах, тощо.

Для одержання додаткової інформації про характер впливу адсорбції акцепторних молекул на фотоелектричні властивості структур ПК-n-Si були досліджені спектральні залежності фотовідклику досліджуваних структур. Спектри фотоерс адсорбційно легованих зразків в режимі холостого ходу були подібними до спектру фотовідклику промислового кремнієвого фотодіода і характеризувались широким максимумом в діапазоні 750 ÷ 950 nm (рис. 4).

Схожість спектральних залежностей фотовідклику адсорбційно легованих структур ПК-n-Si з кремнієвим фотодіодом дозволяє припустити, що фотоерс пов'язана з поглинанням світла в кремнієвій підкладці та розділенням фотоносіїв на границі кремній-ПК. Це, як і позитивний знак фотоерс на поруватому шарі, може бути додатковим аргументом на користь запропонованої моделі утворення p-n-переходів внаслідок інверсії електронного типу провідності нанокристалів ПК на дірковий під впливом адсорбції акцепторних молекул.

Висновки

У роботі вивчено вплив адсорбції акцепторних молекул (бромю та йоду) на електричні та фотоелектричні властивості структур на основі ПК. Показано, що адсорбція акцепторних молекул модифікує електричні властивості свіжовиготовлених наноструктур ПК. Виникнення електричних бар'єрів у структурах ПК-n-Si при адсорбції Br₂ або I₂ свідчить про можливість управління типом провідності нанокристалів ПК шляхом адсорбційного легування як з газової, так і рідкої фаз.

Отримані результати можуть бути використані при розробці фотодетекторів, сенсорів та інших електронних пристроїв не тільки на основі ПК, але й інших типів напівпровідникових нанокристалів.

Оленіч І.Б. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Монастирський Л.С. – доктор фізико-математичних наук, доцент, в.о. завідувача кафедри радіоелектронного матеріалознавства;

Аксіментьєва О.І. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, головний науковий співробітник;

Соколовський Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник.

- [1] J.D. Bryan, D.R. Gamelin. Progress in Inorganic Chemistry 54, 47 (2005).
- [2] S.C. Erwin, Zu Lijun, M.I. Haftel, A.L. Efros, T.A. Kennedy, D.J. Norris. Nature 436(7047), 91 (2005).
- [3] D. Mocatta, G. Cohen, J. Schattner, O. Millo, E. Rabani, U. Banin. Science 332(6025), 77 (2011).
- [4] D.J. Norris, A.L. Efros, S.C. Erwin. Science 319(5871), 1776 (2008).
- [5] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi. Sensors 2(3), 121 (2002).
- [6] S. Ozdemir, J. Gole. Curr. Opin. in Solid State and Mater. Science 11(5-6), 92 (2007).
- [7] L.S. Monastirs'kij, I.B. Olenich, O.I. Aksiment'eva, B.S. Sokolovs'kij, M.R. Pavlik. Sensorna elektronika i mikrosistemni tehnologii 2(3), 38 (2011).
- [8] A.S. Voroncov, L.A. Osminkina, A.E. Tkachenko, E.A. Konstantinova, V.G. Elenskij, V.Ju. Timoshenko, P.K. Kashkarov. FTP 41(8), 972 (2007).
- [9] L.S. Monastyrskii, T.I. Lesiv, I.B. Olenych. Thin Solid Films (343-344), 335 (1999).
- [10] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys. 82(3), 909 (1997).
- [11] V.I. Ljashenko, V.G. Litovchenko, I.I. Stepko, V.I. Striha, L.V. Ljashenko. Jelektronnye javlenija na poverhnosti poluprovodnikov. Pod red. V.I. Ljashenko (Naukova dumka, Kiev, 1968).
- [12] M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giamello. Angewandte Chemie International Edition 42(41), 5032 (2003).

I.B. Olenych, L.S. Monastyrskii, O.I. Aksimentyeva, B.S. Sokolovskii

Adsorption Doping of Porous Silicon Nanostructures

Ivan Franko Lviv National University, 50 Dragomanov str., 79005, Lviv; e-mail: iolenych@gmail.com

It is presented the results of studies of current-voltage characteristics and spectral dependences of photovoltage in the 450÷1100 nm wavelength range of porous silicon layers on monocrystalline substrates of n-type conductivity under adsorption of bromine and iodine molecules. Adsorption of acceptor molecules is shown to lead to change in the nature of current-voltage characteristics of the samples from symmetric form to rectifying one. The obtained results are explained in the frame of qualitative model that involves formation in the adsorptinally doped structures of p-n junctions as a result of type conductivity inversion in porous silicon nanocrystals.

Keywords: porous silicon, adsorption doping, p-n-junction, photovoltage, spectral characteristics.