

MODIFICĂRI FOTOINDUSE ÎN STĂRILE DE SUPRAFAȚĂ ÎN STRUCTURILE POROASE DE InP

M. Enachi¹, J. Lloyd-Hughes³, S. Müller^{3,4}, G. Sculari⁴, H. Bishop⁵, A. Crossley⁵, L. Sirbu², and I. M. Tiginyanu¹

¹Universitatea Tehnică a Moldovei, Centrul Național de Studiu și Testare a Materialelor

²Institutul de Inginerie Electronica și Nanotehnologii “D. Ghițu”, Laboratorul de
Nanotehnologii

³University of Oxford, Department of Physics, Clarendon Laboratory

⁴ETH Zurich, Institute for Quantum Electronics

⁵Materials Department, Oxford University

enachim2002@yahoo.com

Abstract. *In this paper we present the results of the exploration of n-InP membranes with honeycomb porous structure. The samples were obtained via electrochemical anodization of n-InP:S substrates in solution of HCl in water. Substrates with various orientations and carrier concentrations were used. The obtained porous membranes were then investigated using THz Time Domain Spectroscopy setup (TDS) and X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS). After photoexcitation with wavelength radiation of 800 nm it was observed a quasi irreversible increase of the dark conductivity. After a few hours the conductivity received its original state. An electronic density calculation for different pinning energies suggests that the photoexcitation can reduce the density of surface states.*

Cuvinte-cheie: *spectroscopie TDS, InP, matrice nanoporoasă*

I. Introducere

În multe aplicații optoelectronice dirijarea proprietăților de suprafață a nanomaterialelor este vitală pentru buna funcționare și folosire a acestora, iar pentru semiconductorii nanoporoși aceasta este în special importantă [1]. Spectroscopia TDS permite investigarea proprietăților de transport electronic în regim noncontact în materiale semiconductoare, fără a fi necesar de fabricat contacte suplimentare. Metoda dată permite ca fotoconductibilitatea să fie determinată în diapazonul picosecundelor. Anterior, noi am examinat starea de echilibru și fotoconductibilitatea pentru materialele nanoporoase de InP la frecvența terahertz [2]. S-a determinat că fotoconductibilitatea la temperaturi joase avea comportamentul gazului electronilor liberi (modelul Drude), pe când la temperatura camerei, conductibilitatea de echilibru nu poate fi modelată utilizând doar modelul Drude.

În acest articol noi am relatat faptul că fotoexcitarea structurilor nanoporoase hexagonale de InP duce la creșterea quasi-permanentă a conductibilității materialului. După ce fascicolul de fotoexcitare este blocat conductibilitatea rămâne înaltă pentru o perioadă de timp mult mai mare de o oră. Spectroscopia TDS a fost utilizată pentru măsurarea transmisiei membranelor poroase de InP obținute de pe plachete cu orientare cristalografică diferită și cu diferită densitate a sarcinilor de dopare.

II. Rezultate experimentale

Pentru a studia dependența proprietăților optoelectronice de orientarea cristalografică și concentrația purtătorilor de sarcină au fost utilizate plachete cu orientare cristalografică diferită și anume InP (100) și InP(111) și cu concentrația purtătorilor de sarcină diferită. Toate aceste detalii sunt sistematizate în tabelul 1.

Pentru probele de InP corodarea s-a efectuat în regim potențiosstatic în soluție de H₂O și HCl (concentrația de 38 %) în proporție 1:0,13 pentru probele cu concentrația purtătorilor de sarcină de $1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ cu orientarea (111) și $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ cu orientarea (100), la o tensiune de 15V curent continuu, timp de 1,5 min.

Corodarea electrochimică a probelor de InP cu concentrația purtătorilor de sarcină de $9 \cdot 10^{18}$ și cu orientarea (100) și (111) s-a efectuat de asemenea în regim potențiosstatic în soluție de H₂O și HCl (concentrația de 38%) în proporție 1:0,13, doar că la o tensiune de 5V curent continuu și pe o durată de 0,5 min.

Pentru toate cazurile corodarea a fost efectuată la temperatura $T=20^\circ\text{C}$ într-o celulă electrochimică dublă. Electrolitul a fost pompat în celulă în mod continuu pentru a asigura concentrație neschimbată a electrolitului la interfața cu proba. Configurația de 4 electrozi a fost folosită: electrodul de Pt de referință, electrodul Sens, contraelectrod de Pt și electrodul de lucru care ne servește proba ce se supune nanostructurării [3].

În urma procedurilor descrise mai sus s-au obținut membrane poroase de InP cu pori ordonați hexagonal. În cazul mostrelor cu concentrația de 10^{17} cm^{-3} diametrul intern al porilor este de ~200 nm pe când pereții au o grosime de ~125 nm. Pentru cele cu concentrația de $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ diametrul intern al porilor e de ~90 nm, iar grosimea pereților de ~50 nm. Toate membranele nanoporoase astfel obținute aveau o grosime de 50 μm.

Tabelul 1

Datele tehnice ale plachetelor de InP și parametrii la corodarea electrochimică în HCl

Nr.	InP, n-tip			
	#1	#2	#3	#4
Concentrația, cm^{-3}	$1,2 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$	$9 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^{18}$
Orientarea cristalografică	(111)	(100)	(111)	(100)
Diametrul porilor, nm	200	200	90	90
Grosimea pereților, nm	125	125	50	50
Tensiunea de anodizare, V	15	15	5	5
Durata anodizării, min	1,5	1,5	0,5	0,5
Grosimea membranei, μm	50	50	50	50

Rezultatele anodizării electrochimice pentru probele descrise în Tabelul 1 sunt prezentate în Fig. 1 (a,b).

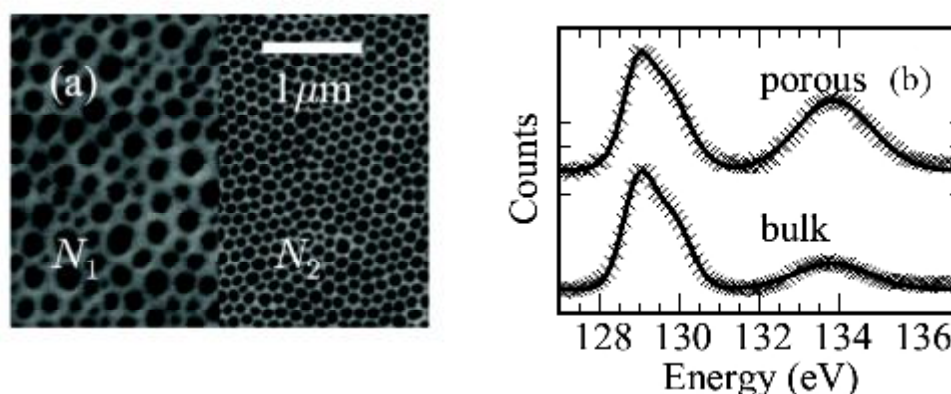


Fig 1 (a) Imaginea SEM a membranelor poroase de n-InP cu orientarea cristalografică (111) și concentrația de dopare $N_1=1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $N_2=9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. (b) spectrul XPS pentru InP în materialul inițial și membrana poaroasă.

Imaginea SEM a membranelor nanoporoase de InP obținute de pe plachete cu niveluri diferite de dopare este prezentată în Fig. 1(a). Fig 1(b) prezintă spectrul XPS. Cele două vârfuri mai mici la

valoarea de 129,0 și 129,8 eV corespund tranzițiilor P 2p_{3/2} și 2p_{1/2} și au valori comparabile atât pentru membrane cât și pentru materialul inițial de InP. Vârful de la valoarea de 133,7 eV este mai pronunțat pentru mostrele poaroase și provine de la stratul de oxid de la suprafața membranelor. Analiza cantitativă a intensității relative a vârfurilor sugerează prezența stratului ne-stechiometric de InP_xO_y atât pentru membranele poroase, cât și pentru placheta inițială.

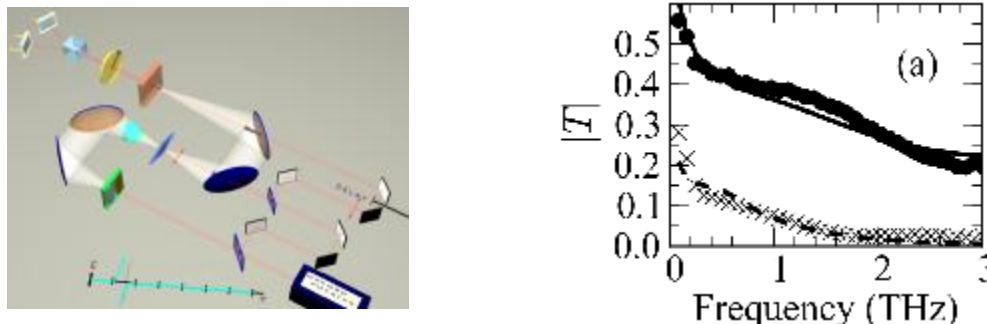


Fig 2. (a) Prezentarea generală a instalației TDS utilizată. (b) Spectrul dependenței transmisei de frecvență.

Pentru o ulterioară investigare a transportului electronic, am măsurat transmisia T în domeniul spectrului infraroșu îndepărtat, folosind spectroscopia TDS pentru regiunea THz [4]. Membranele poroase au fost plasate perpendicular față de spotul incident, pe discuri metalice cu o diafragmă de 6 mm în centru, iar măsurările au avut loc în vid (0,5 mbar) sau aer. Electronii și găurile au fost injectate optic folosind o porțiune din fasciculul unui laser Ti:safir (cu lungimea de undă de 800 nm). Dependența de frecvență a T înainte de iluminare este prezentată în Fig. 2 (b) pentru proba înalt dopată. Se observă o scădere uniformă a transmisiei absolute odată cu mărirea frecvenței. Acest fapt este cauzat de creșterea coeficientului de absorbție. Funcția dielectrică a mediului de bază ϵ_h a fost calculată din funcția Drude-Lorentz, ce include în sine răspunsul plasmei, care mai apoi este parametrizată prin densitatea electronilor liberi n și durata impulsului de împrăștiere τ . Funcția dielectrică ϵ^* a mediului efectiv poate fi determinată din relația

$$\epsilon^* = \epsilon_h + f(e_p - e_h) \frac{2e^*}{e^* + e_p} \quad (1)$$

unde se fac următoarele presupuneri: porii se consideră a fi cilindri infinit de lungi cu constanta dielectrică relativă de $\epsilon_p = 1$, iar f este factorul de umplere. Factorul $2\epsilon^*/(\epsilon^* + \epsilon_p)$ este raportul dintre câmpul electric radial în interiorul și în exteriorul porilor. Relația (1) dă o ecuație pătratică pentru ϵ^* care poate fi ușor rezolvată. Această expresie este valabilă pentru o serie de pori paraleli și diferă pentru cea cu cilindri orientați la întâmplare. Deoarece probele nu se încadrează în limita peliculelor subțiri sau groase, indicele complex de refracție nu poate fi calculat analitic din transmisia complexă pentru câmpul electric T , obținută pe cale experimentală.

Transmisia spectrală în domeniul frecvențelor THz a fost modelată utilizând o aproximare a mediului efectiv introdusă de Polder și van Santen [5]. Noi am derivat o expresie pentru funcția dielectrică axială a unei matrice cu pori infinit de lungi ce a fost inclusă în matricea semiconductoră. Modelul Drude a plasmei electronilor liberi a fost utilizată pentru a determina conductibilitatea complexă a materialului de bază, diminuând densitatea electronilor liberi n și timpul de împrăștiere a impulsului. Atât materialele cu dopare înaltă cât și cele cu dopare joasă au prezentat o valoare a densității electronice cu mult mai mică decât placheta inițială. Aceasta indică asupra faptului că sărăcirea suprafeței prin corodarea acesteia reduce densitatea electronilor liberi n .

După fotoexcitarea cu un impuls de lumina infraroșie cu durată <50 fs în jurul lungimii de undă de 800 nm, s-a observat o descreștere quasi – ireversibilă a transmisiei pentru membranele nanoporoase, după cum este prezentat în Fig 3. După încetarea fotoexcitării, valoarea transmisiei a continuat să fie mică, sugerând faptul că conductibilitatea materialului rămâne ridicată. Modelând transmisia noi am determinat că densitatea purtătorilor în membranele nanoporoase crește până la valoarea de dopare timp de 100 s după încetarea fotoexcitării. Calculele realizate utilizând ecuația Poisson ne permite să atribuim această reducere a densității defectelor de suprafață și concomitent reducerii potențialului chimic pe suprafață în nivelul de fixare.

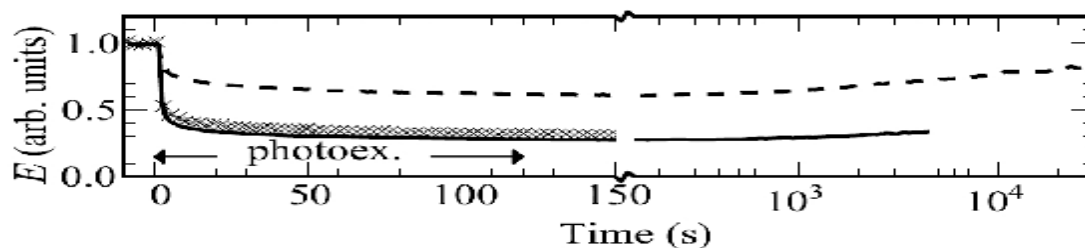


Fig 3 . Dependența câmpului electric de timp după fotoexcitare. Linia continuă - în cazul când membrana a fost ținută în vid, iar linia întreruptă corespunde cazului în care membrana a fost ținută în aer. Săgețile indică perioada de fotoexcitare.

III. Concluzii

În concluzie, s-a determinat că densitatea sarcinii de suprafață pentru InP e modificată de impulsul de fotoexcitare. Procedul de modificare quasi – fotoindusă a conductibilității poate fi extrem de efektivă în procesarea materialelor deoarece este o metodă curată, uscată, permite de a selecta suprafața cercetată și de a modifica quasi – permanent conductibilitatea. Totuși sunt necesare mai multe cercetări pentru a determina originea microscopică a efectului cât și universalitatea acestuia.

Rezultatele sunt interesante și prin faptul că s-a demonstrat inexactitatea presupunerii făcute anterior și anume că utilizând spectroscopia ultra rapidă proprietățile materialului nu sunt practic modificate prin fotoexcitare. Astfel noi am prezentat un caz în care această presupunere nu este valabilă.

Proiectul a fost realizat cu susținerea financiară parțială din proiectul pentru tineri cercetători nr.11.819.05.12A și grantul SCOPES No. IZ73Z0 1-2804.

IV. Referințe

1. H. Föll, S. Langa, J. Carstensen, M. Christophersen, and I.M. Tiginyanu. Pores in III–V Semiconductors. *Advanced Materials* Volume 15, Issue 3, pages 183–198, February, 2003.
2. S. K. E. Merchant, J. Lloyd-Hughes, L. Sirbu, I. M. Tiginyanu, P. Parkinson, L. M. Herz and M. B. Johnston. Conductivity of nanoporous InP membranes investigated using terahertz spectroscopy. *Nanotechnology* 19, 395704, 2008.
3. I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, L. Sirbu, M. Enaki, and E. Monaico. Novel phosphors based on porous materials. *Phys. Status Solidi C*, 1– 5 (2009).
4. R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 83, 543 (2011).
5. D. Polder and J. H. van Santen. The effective permeability of mixtures of solids. *Physica* 12, 257 (1946).