

06.1;11

©1993

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ КРЕМНИЙ p -ТИПА — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

С. Д. Бабенко, Н. И. Гусейнов

Структура барьера на границе полупроводника с раствором электролита существенно сказывается на эффективности работы фотохимических преобразователей [1]. Обычно для его характеристики используют измерения дифференциальной емкости барьера [1,2]. Однако методы, основанные на измерении переменного тока, генерируемого малым переменным напряжением или модулированным светом, содержат ряд ограничений, связанных, в основном, с необходимостью применять высокочастотную модуляцию, чтобы исключить влияние емкости поверхностных состояний [2-4]. В настоящей работе распределение потенциала на границе кремния p -типа с раствором электролита определено на основе измерения фотопотенциала, возникающего при зарядении барьерной емкости зарядом, генерируемым коротким импульсом света, поглощаемым в полупроводнике. При низких уровнях возбуждения полупроводника регистрируемое изменение потенциала (V_m) определяется зарядением емкости межфазной границы (C_t) зарядом (Q), генерируемым импульсом света:

$$V_m = Q/C_t. \quad (1)$$

Емкость C_t представляет собой сумму емкостей обедненной области полупроводника (C_{sc}) и поверхностных состояний с временами перезарядки, не превышающими длительность импульса света. Время перезарядки емкости обедненной области полупроводника определяется временем диэлектрической релаксации [4]:

$$\tau_d = \epsilon_0 \epsilon / \sigma, \quad (2)$$

где ϵ_0 , ϵ , σ — диэлектрические проницаемости вакуума, полупроводника и его проводимость. Время перезарядки поверхностных уровней (τ_{ss}) определяется захватом на них основных носителей тока [3]:

$$\tau_{ss} = (v \sigma_s p_s)^{-1}, \quad (3)$$

где p_s — поверхностная концентрация дырок, v и σ_s — их тепловая скорость и сечение захвата. Для исследуемого кремния p -типа, легированного бором ($\langle 111 \rangle$, $\sigma = 0.05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), τ_d не превышает 10^{-10} с, а поверхностные состояния с сечениями захвата, меньшими $2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2$ ($v = 10^7 \text{ см/с}$, $|\Delta\Phi_{sc}| > |0.2 \text{ В}|$), не будут давать вклад в C_t ($\tau_{ss} > t_n$). Однако заряд, сосредоточенный на поверхностных уровнях, может изменить распределение потенциала на межфазной границе $[1,2]$. Для емкости обедненной области полупроводника, находящегося в контакте с электролитом, справедливо соотношение Мота-Шоттки $[1,2]$:

$$C_{sc} = (\epsilon_0 \epsilon N_a / 2)^{1/2} (|\Delta\Phi_{sc}| - kT/e)^{-1/2}. \quad (4)$$

С учетом приведенных оценок из (1), (4) следует:

$$V_m^2 \sim |\Delta\Phi_{sc}|. \quad (5)$$

Соотношение (5) по зависимости V_m от приложенного потенциала (V) позволяет определить потенциал плоских зон V_{fb} ($\Delta\Phi_{sc} = 0$). Если изменение E приводит только к изменению падения потенциала в полупроводнике, т.е. $\Delta\Phi_{sc} = V - V_{fb}$, то должна соблюдаться линейная зависимость V^2 от V , наблюдаемая для $n\text{-TiO}_2$ $[5,6]$.

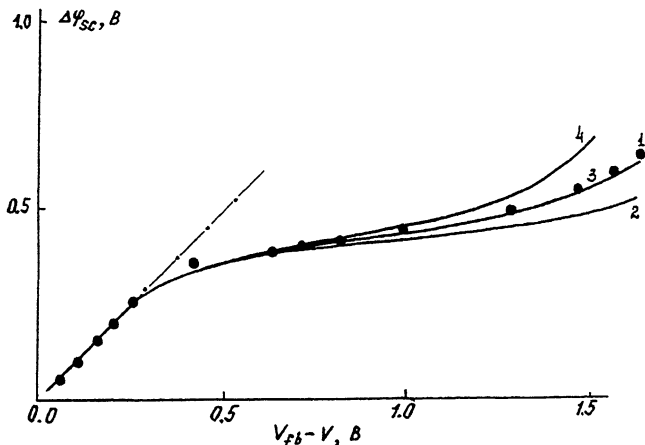
Методика измерений описана в $[5,6]$. В качестве импульсного источника света использовался азотный лазер ($\lambda = 337 \text{ нм}$, $t_n = 13 \text{ нс}$). Регистрируемые сигналы не превышали 10 мВ . Поверхности электродов из кремния травились в смеси кислот HF , HNO_3 , CH_3COOH (3:1:2). Для промывки электродов и приготовления растворов использовалась трижды дистиллированная вода. Тыловые контакты изготавливались из сплава InGa . КОН — марки ОСЧ.

На рисунке приведена зависимость $\Delta\Phi_{sc}(V)$ в 0.1 моль/л растворе КОН, определенная по экспериментальной зависимости $V_m(V)$ из (1) — (4). Отличие зависимости $\Delta\Phi_{sc}(V)$ от линейной связано с зарядением поверхностных уровней ("закрепление" уровня Ферми на поверхности полупроводника $[1-3]$), при этом приложенный потенциал перераспределяется между обедненной областью полупроводника и слоем Гельмгольца в электролите ($\Delta\Phi_H$):

$$V - V_{fb} = \Delta\Phi_{sc} + \Delta\Phi_H, \quad (6)$$

$\Delta\Phi_H$ зависит от зарядов в обедненной области полупроводника (Q_{sc}) и поверхностных состояний (Q_{ss}):

$$\Delta\Phi_H = (Q_{sc} + Q_{ss})/C_H, \quad (7)$$



Зависимость падения потенциала $\Delta\Phi_{sc}$ в обедненной области *p*-кремния в растворе электролита от приложенного потенциала V . 1 — экспериментальная зависимость. 0.1 моль/л КОН; 2, 3, 4 — расчет $\Delta\Phi_{sc}(V)$ по (6)–(9) с $N_{1s} = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_c = 600 \text{ К}$, и $N_{2s} = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (2); $7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (3); $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (4).

где C_H — емкость слоя Гельмгольца ($C_H = 10 \text{ мкФ} [1,2]$).

$$Q_{ss} = e \int g(\varepsilon) f(\varepsilon, \varepsilon_f) d\varepsilon, \quad (8)$$

где $f(\varepsilon, \varepsilon) = \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{kT} \right]^{-1}$ — функция Ферми, $g(\varepsilon)$ — плотность распределения уровней по энергии.

Экспериментальная зависимость $\Delta\Phi_{sc}(E)$ аппроксимировалась рассчитанной по (6)–(9) с $g(\varepsilon) = g_1(\varepsilon) + g_2(\varepsilon)$ при экспоненциальном распределении поверхностных уровней у потолка валентной зоны $g_1(\varepsilon)$ и уровня вблизи середины запрещенной зоны $g_2(\varepsilon)$:

$$g_1(\varepsilon) = (N_{1s}/kT_c) \exp \left(\frac{\varepsilon_f^0 - \varepsilon}{kT_c} \right) \quad (9)$$

с поверхностью плотностью N_{1s} .

$$g_2(\varepsilon) = \left(2N_{2s}\pi^{-1/2}\Delta^{-1} \right) \exp \left\{ -(\varepsilon - \varepsilon_i)^2 \Delta^{-2} \right\} \quad (10)$$

с поверхностной плотностью N_{2s} , полушириной Δ и положением уровня ε относительно уровня Ферми в объеме полупроводника $(\varepsilon_f^0) \varepsilon^i - \varepsilon_f^0$

$$Q_{ss} = -e \left\{ N_{1s} \left[1 - \exp \left(\frac{-e|\Delta\Phi_{sc}|}{kT_c} \right) \right] + \right.$$

$$+ \frac{N_{sc}}{2} \left[I + \operatorname{erf} \left((\varepsilon_f - \varepsilon_i + e|\Delta\Phi_{sc}|) \cdot \Delta^{-1} \right) \right] \}. \quad (11)$$

Хорошее согласие с экспериментом наблюдается при параметрах $N_{1s} = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_c = 600 \text{ К}$, $N_{2s} = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $\Delta = 0.1 \text{ эВ}$, $\varepsilon_i^i - \varepsilon_f^0 = 0.45 \text{ эВ}$ и измеренном потенциале плоских зон $V_{fb} = -0.3 \text{ В нас.к.э.}$

Высокая плотность обнаруженных поверхностных состояний в значительной степени определяет распределение потенциала на границе кремний-электролит, что в свою очередь, влияет на эффективность разделения зарядов в кремнии и их перенос тока через границу раздела при фотоэффекте в подобных системах [1,7].

Список литературы

- [1] *Гершнер Х.* // Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела. М.: Энергоиздат, 1982. С. 106-189.
- [2] *Gomes W.P., Cardon F.* // Prog. Surf. Sci. 1982. V. 12. N 2. P. 155-215.
- [3] *Зи С.* // Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. М.: Мир, 1984. 455 с.
- [4] *Берман Л.С.* // Введение в физику варикапов. Л.: Наука, 1968. 180 с.
- [5] *Бабенко С.Д., Бендерский В.А., Рукин А.Н.* // ДАН СССР. 1983. Т. 271. В. 6. С. 1408-1411.
- [6] *Бабенко С.Д., Бендерский В.А., Бородько Ю.Г., Рукин А.Н., Салитра Г.С.* // Химическая физика. 1984. Т. 3. В. 4. С. 584-592.
- [7] *Guotard D.* // J. Chim. Phys. 1986. V. 83. N 3. P. 355-391.

Филиал Института
энергетических проблем
химической физики РАН
Черноголовка

Поступило в Редакцию
5 августа 1993 г.