

РЕЛАКСАЦИЯ ФОТОПОТЕНЦИАЛА КРЕМНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Беклемышев В. И., Маслов А. П., Махонин И. И.,
Морозов А. Ф., Петров Ю. Н., Пустовой В. И.

Изучены рекомбинационные свойства поверхности кремний—электролит при ее фото­возбуждении. Получены новые данные о зависимости релаксации фотопотенциала кремния в разных электролитах от уровня возбуждения и дополнительной внешней подсветки.

Для выяснения механизма фотостимулированных процессов на границе полупроводник—электролит, в частности фотосорбции ионов металлов и комплексных соединений [1, 2], необходимо детальное изучение влияния освещения и состава электролита на величину приповерхностного изгиба зон и скорости поверхностной и объемной рекомбинаций. Эти характеристики удобно определять по временной зависимости фотопотенциала полупроводника при импульсном освещении межфазной границы [3, 4].

Излучение с энергией кванта, превышающей ширину запрещенной зоны, инжектирует неравновесные носители в приповерхностную область полупроводника. При этом происходят разделение электронов и дырок в области пространственного заряда, приводящее к появлению фотопотенциала, и дальнейшая релаксация неравновесного распределения носителей. Определяющими процессами в релаксации могут быть (в зависимости от условий на межфазной границе) объемная электрон-дырочная рекомбинация (прямая или через промежуточные состояния), рекомбинация носителей через поверхностные состояния, диффузия основных носителей к поверхности при большой скорости поверхностной рекомбинации, диффузия неосновных носителей в глубь полупроводника при отсутствии рекомбинации [4]. Различие характерных времен протекания этих процессов позволяет определять их вклад в релаксацию фотопотенциала.

Нами исследовалась релаксация фотопотенциала кремниевой пластины, контактирующей с растворами KBr , KJ , KCl , KNO_3 и др., при освещении импульсами излучения длиной волны 488 нм и длительностью 1 мс с фронтами менее 7 мкс. Исследовалась зависимость времени релаксации от концентрации электролита и от уровня постоянной засветки границы кремний—электролит. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. В качестве полупроводникового электрода использовалась пластина из кремния n -типа, марки КЭФ-4.5 (100), толщиной 0,2 мм и диаметром 76 мм с нанесенным на неконтактирующую с электролитом поверхность омическим контактом. Электродом сравнения являлась платиновая проволока. Излучение подводилось через слой электролита, находившегося вместе с электродами внутри фторопластовой кюветы. Импульсы фотоотклика регистрировались цифровым осциллографом С9-8 и обрабатывались на ЭВМ МЭКС. Постоянная засветка осуществлялась излучением той же длины волны. Зависимость времени релаксации от интенсивности подсветки исследовалась в системе кремний—деионизованная вода.

Как видно из рис. 2, в кривой спада фотопотенциала имеются быстрая и медленная стадии, причем с ростом интенсивности постоянной подсветки быстрый участок становится доминирующим, а время τ , за которое величина фотопотенциала U_ϕ спадает в e раз, уменьшается (рис. 3). Пиковая величина фото-

потенциала U_{ϕ}^0 также уменьшается с ростом интенсивности подсветки (от 4 до 1.5 в единицах kT/e). Следует отметить, что экспериментальная зависимость $\ln U_{\phi}$ от t не соответствует расчетным кривым [4] ни для одного из вышеуказанных возможных механизмов релаксации. Отличие, видимо, обусловлено медленной релаксацией заряда с глубоко расположенных уровней — ловушек.

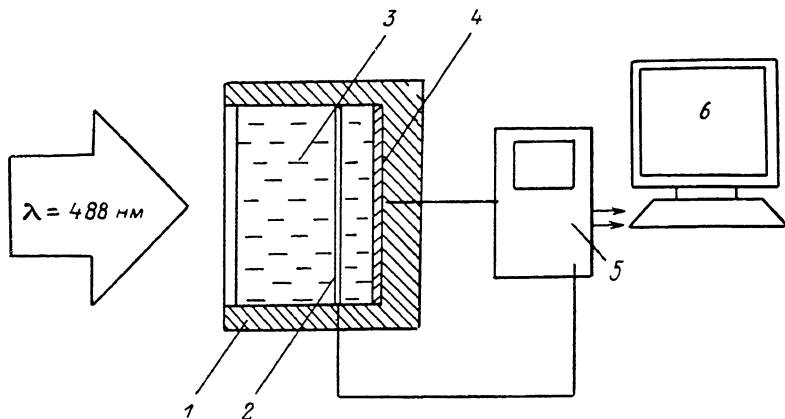


Рис. 1. Схема измерения времен релаксации фотопотенциала.

1 — фторопластовая кювета, 2 — кольцо из платиновой проволоки, 3 — электролит, 4 — кремниевая пластина, 5 — цифровой осциллограф, 6 — ЭВМ «МЭКС».

Для того чтобы исключить влияние ловушек, в наших экспериментах по определению времени релаксации фотопотенциала кремния, контактирующего с растворами электролитов, осуществлялась постоянная засветка межфазной границы, обеспечивающая стационарное заполнение долгоживущих уровней. На рис. 4 представлены полученные зависимости времени релаксации от кон-

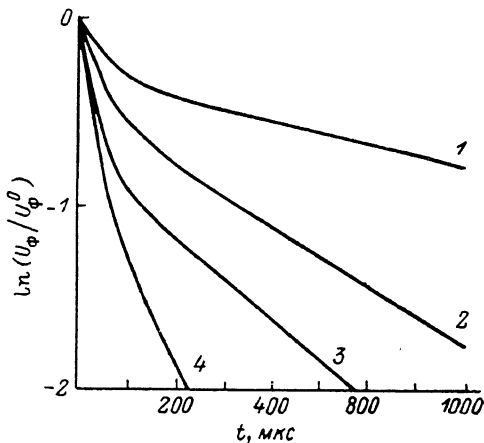


Рис. 2. Релаксация фотопотенциала кремния, контактирующего с деионизованной водой.

Интенсивность постоянной подсветки, отн. ед.: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 50, 4 — 200.

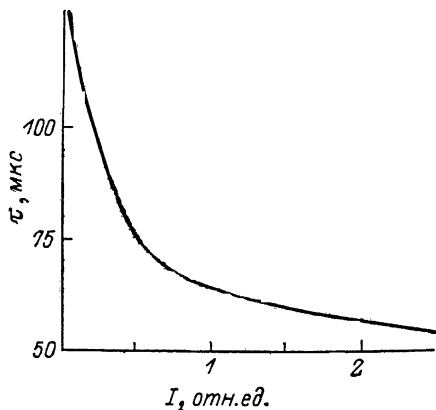


Рис. 3. Зависимость времени релаксации фотопотенциала от интенсивности постоянной подсветки для системы кремний—вода.

центрации электролита. Для всех растворов τ уменьшалось с ростом концентрации C от $65 \div 70$ мкс при $C=10^{-7}$ г-экв/л до $18 \div 20$ мкс при $C=10^{-1}$ г-экв/л с небольшими вариациями в зависимости от ионного состава электролита. При этом вычисленная с учетом падения потенциала в электролите пиковая величина фотопотенциала оставалась неизменной в пределах погрешности эксперимента.

Приведенная на рис. 5 зависимость $\ln(U_{\phi}/U_{\phi}^0)$ от времени для системы кремний—раствор КВг показывает, что спад фотопотенциала близок к экспоненциальному. Это свидетельствует, в частности, о том, что в наших экспериментах

процессы объемной рекомбинации не оказывали заметного влияния на релаксацию фотопотенциала. В самом деле, для такой релаксации в соответствии с зависимостью [4]

$$\frac{d \ln U_{\phi}}{dt} = \frac{1}{U_{\phi}} \frac{dU_{\phi}}{dt} \sim e^{U_{\phi}}$$

отношение наклонов кривой $\ln \frac{U_{\phi}}{U_{\phi}^0}(t)$ при $U_{\phi} = U_{\phi}^0 = 1.7$ и при $U_{\phi} \rightarrow 0$ должно составлять величину 5.5, тогда как экспериментальное значение не превышало 2 при концентрации электролита более 10^{-4} г-экв/л. Для типичных экспериментальных значений (< 1.8) форма кривой $\ln \frac{U_{\phi}}{U_{\phi}^0}(t)$ соответствует зависимости

$$\frac{d \ln U_{\phi}}{dt} \sim \frac{e^{U_{\phi}} - 1}{U_{\phi}},$$

справедливой в случае, когда релаксация фотопотенциала определяется диффузией электронов к поверхности и последующей рекомбинацией через поверхностные состояния (ПС) [4]. Эти процессы идут последова-

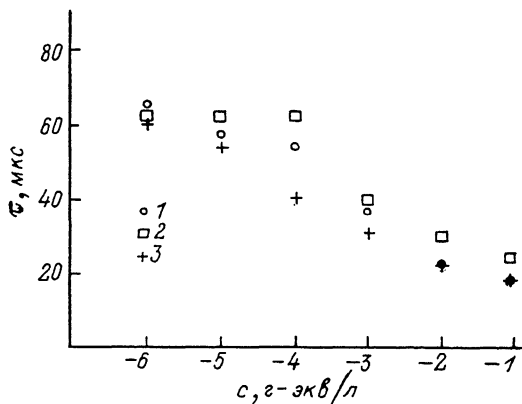


Рис. 4. Зависимость времени релаксации фотопотенциала от концентрации электролита.

1 — KJ, 2 — KNO₃, 3 — KBr.

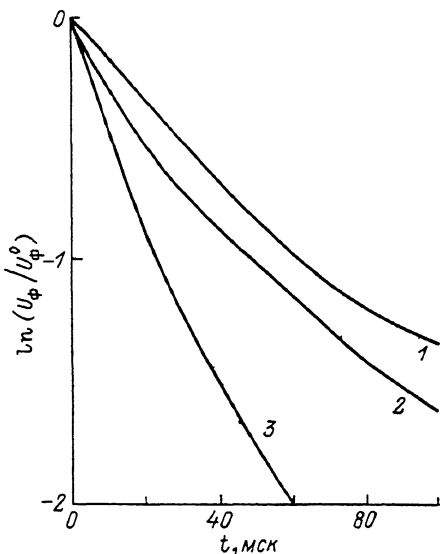


Рис. 5. Релаксация фотопотенциала кремниевого электрода.

Концентрация электролита KBr, г-экв/л: 1 — 10^{-6} , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-1} .

тельно, общую скорость релаксации определяет более медленный. Если релаксация определяется диффузией, то спад фотопотенциала при $U_{\phi} \leq 1$ близок к экспоненциальному с временем

$$\tau = \frac{kT \varepsilon \varepsilon_0}{2e^2 d_b D_n} \frac{e^{|V_s|}}{|V_s| - 1}, \quad (1)$$

где ε , ε_0 — диэлектрические постоянные полупроводника и вакуума, d_b — концентрация донорных примесей, D_n — коэффициент диффузии для электронов в полупроводнике, V_s — приповерхностный изгиб зон в единицах kT/e [4].

Расчетное значение $\tau = 5.8 \cdot 10^{-12} \frac{e^{|V_s|}}{|V_s| - 1}$ соответствует экспериментальным значениям при $|V_s| \approx 19 \div 20$. Однако при столь больших изгибах зон в приповерхностной области полупроводника формируется инверсионный слой.

Условие $\frac{p_b}{d_b} e^{|V_s|} \ll 1$, при котором получено выражение (1), не выполняется (здесь p_b — концентрация дырок в глубине полупроводника). При $|V_s| = 19$ выполняется неравенство

$$\frac{p_b}{d_b} e^{|V_s|} \approx 18 \gg 1.$$

В этом предельном случае, используя методы работ [4, 5], можно получить вместо (1) выражение

$$\tau = \frac{kT \varepsilon \varepsilon_0}{2e^2 D_n p_b}.$$

Оценка по этой формуле приводит к величине $\tau \sim 1$ мкс, которая значительно меньше экспериментальных.

Таким образом, диффузия электронов к поверхности не является определяющим процессом релаксации. Можно считать, что наблюдаемая релаксация фотопотенциала связана с рекомбинацией носителей через ПС. Этому выводу не противоречит и оценка скорости диффузии электронов к поверхности, которая в наших условиях оказалась близкой к тепловой, т. е. предельной для скорости поверхностной рекомбинации.

Наблюдаемое ускорение релаксации с ростом концентрации электролита может быть поэтому объяснено либо уменьшением изгиба зон, либо увеличением концентрации незаполненных акцепторных ПС — $[S^+]$. Время релаксации фотопотенциала, вызванной поверхностной рекомбинацией, определяется при этом формулой [4]

$$\tau = \sqrt{\frac{kT \varepsilon \varepsilon_0}{2e^2 d_b} \frac{1}{h_n [S^+]}} \frac{e^{|\psi_s|}}{\sqrt{|\psi_s| - 1}},$$

где h_n — константа скорости захвата электрона на ПС. Как показывают эксперименты [6], по релаксации фототока в системе WSe_2 (n -типа)—раствор KJ обратная емкость области пространственного заряда в полупроводнике, а вместе с ней и изгиб зон увеличиваются с ростом концентрации электролита. Ввиду этого в наших экспериментах наиболее вероятной причиной уменьшения времени релаксации фотопотенциала при повышении концентрации электролита является увеличение количества незаполненных ПС. Это происходит либо вследствие появления дополнительных состояний при адсорбции ионов из раствора, либо из-за опустошения ПС.

Описанная методика измерения времен релаксации фотопотенциала в системе полупроводник—жидкость в сочетании с контролем приповерхностного изгиба зон позволит определять концентрацию незаполненных поверхностных состояний полупроводника и исследовать процессы сорбции в этой системе.

Список литературы

- [1] Беклемышев В. И., Макаров В. В., Махонин И. И., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Пустовой В. И. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 7. С. 275—278.
- [2] Ассендельфт Е. Ю., Беклемышев В. И., Махонин И. И., Петров Ю. Н., Прохоров А. М., Пустовой В. И. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 16. С. 1494—1498.
- [3] Gottesfeld S. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1987. V. 91. N 4.
- [4] Gottesfeld S., Foldberg S. W. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 146. N 1. P. 47.
- [5] Many A., Goldstein I., Grover N. B. Semiconductor Surfaces. Amsterdam, 1965.
- [6] Sakata T., Janata E., Jaegermann W., Tributsch H. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. N 2. P. 339.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Получена 7.04.1989
Принята к печати 9.06.1989