

# Ток, ограниченный пространственным зарядом, в пористом кремнии и анатазе ( $\text{TiO}_2$ )

© Э.А. Лебедев, Т. Диттрих\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Technische Universität München, Physics Department E16,  
D-85748 Garching, Germany

(Получена 11 апреля 2002 г. Принята к печати 15 апреля 2002 г.)

Проведено сравнительное исследование переходного тока, ограниченного пространственным зарядом, в пористом кремнии и пористом анатазе ( $\text{TiO}_2$ ). Определенные из времени пролета значения дрейфовой подвижности электронов при комнатной температуре в пористом кремнии и пористом анатазе составляют  $10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  соответственно. Обсуждаются особенности токов, ограниченных пространственным зарядом, в пористом анатазе.

## 1. Введение

Большой интерес к пористым нанокристаллическим материалам связан с возможностью их использования в преобразователях солнечной энергии, приборах для анализа газов и светоизлучающих диодах [1–4]. Пористый кремний (ПК) интересен прежде всего как материал, обладающий электролюминесцентными свойствами [4]. Слои пористого анатаза ( $\text{TiO}_2$ ) используются в солнечных элементах, в которых высокий квантовый выход достигается использованием органических красителей, а пористый анатаз (ПА) служит транспортной средой, обеспечивающей перенос заряда в пространстве между электродами [1]. Для выяснения природы фотоэлектрических явлений и оптимизации характеристик приборов необходимо знать закономерности переноса носителей заряда в пористых материалах. Результаты исследований показывают, что характеристики переноса носителей заряда в них весьма схожи с характеристиками в разупорядоченных материалах [5,6]. В связи с этим для исследования переноса в ПК и ПА использовались методы и представления, развитые при исследовании разупорядоченных материалов. В качестве эффективного способа определения дрейфовой подвижности использовался переходный ток, ограниченный пространственным зарядом (ПТОПЗ). Преимущество этого метода перед другими состоит в том, что он дает возможность определить подвижность как из времени пролета, так и из величины тока [7,8].

Исходный материал для получения ПА — кристаллический  $\text{TiO}_2$  — в отличие от кристаллического кремния исследован относительно мало. Он принадлежит к полярным полупроводникам. Для них характерно высокое значение диэлектрической проницаемости, сильное электрон-фононное взаимодействие, большая вероятность поляронного механизма переноса [9]. В связи с этим представляется интересным установление особенностей переноса носителей заряда в ПА по сравнению с ПК, в котором оптические и электрические свойства относительно хорошо изучены. Сравнительное исследование ПТОПЗ в ПК и ПА позволяет выявить как общие

закономерности переноса в пористых материалах, так и особенности в каждом из них.

## 2. Образцы и методика исследования ПТОПЗ

Слои ПК толщиной  $L \approx 5 \text{ мкм}$  изготавливались электрохимическим способом на полированной поверхности кремния  $n$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Образцы для измерений имели структуру типа „сэндвич“. Кристаллический кремний использовался в качестве одного электрода. Другим электродом служила полупрозрачная пленка хрома, напыленная на ПК в вакууме. Сопротивление образцов составляло  $10^9 - 10^{10} \text{ Ом}$  при площади верхнего электрода  $0.19 \text{ см}^2$ .

Слои пористого анатаза [10] приготавливались из пасты, содержащей наночастицы  $\text{TiO}_2$  размером  $\sim 16 \text{ нм}$  и терпентиновое масло. Паста распределялась тонким слоем по поверхности стеклянной подложки, покрытой проводящим прозрачным слоем  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , после чего отжигалась на воздухе в течение 30 мин при  $450^\circ\text{C}$ . Пористость слоев была  $\sim 50\%$ . Толщина исследованных слоев составляла  $5-10 \text{ мкм}$ . Задний контакт был изготовлен из той же пасты, перемешанной с углеродным порошком. Смесь помещалась поверх ранее приготовленного слоя  $\text{TiO}_2$  и затем отжигалась в тех же условиях. Непосредственно перед измерением образцы выдерживались в течение 30 мин при  $450^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода. Измерения проводились также в атмосфере кислорода.

Для наблюдения ПТОПЗ необходимо, чтобы весь заряд  $q = CU$ , возникший на электродах образца, имеющего емкость  $C$ , вошел в образец при приложении к электродам напряжения  $U$ . Если имеются хорошо инжектирующие электроды, то ПТОПЗ можно наблюдать просто при приложении к электродам ступеньки напряжения. Поскольку трудно создать инжектирующие электроды и большие емкостные токи маскируют ПТОПЗ, для инжекции заряда обычно используется импульс сильно поглощаемого света.

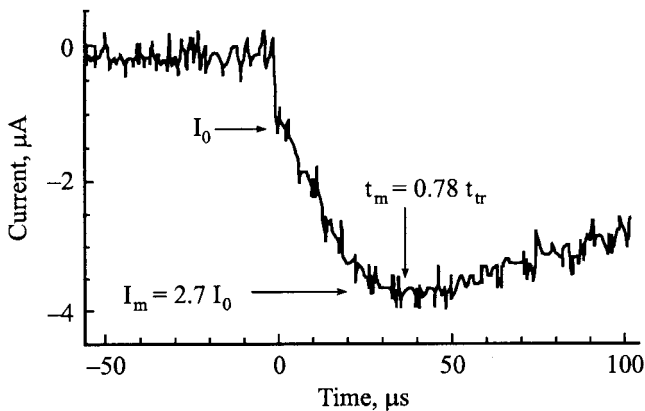
Нами измерения ПТОПЗ проводились на установке для измерения времен пролета [11] при приложении к образцу импульсного напряжения длительностью от 1 до 900 мс и при наличии времени задержки от 100 мкс до 500 мс между моментами подачи напряжения и импульса света. Для создания заряда использовался азотный импульсный лазер, имеющий длину волны излучения 0.337 мкм и длительность импульса 0.3 нс. Измерения проводились в режиме одиночных импульсов тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). При достижении режима ТОПЗ величина фототока переставала зависеть от величины импульса света.

### 3. Результаты исследования и их обсуждение

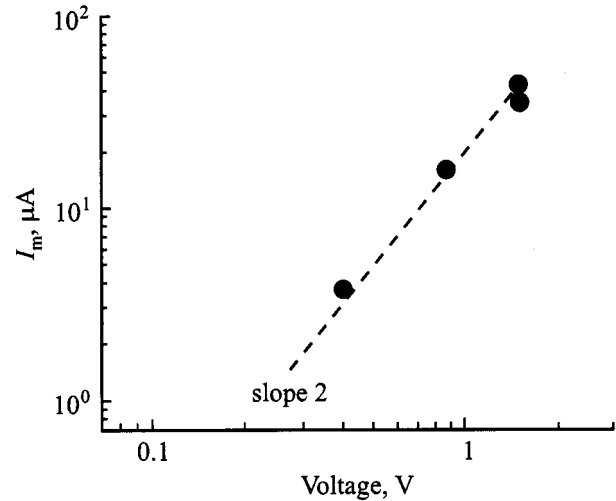
На рис. 1 представлена осциллограмма ПТОПЗ в пористом кремнии. Осциллограмма тока близка к идеальной форме ПТОПЗ [7,8]. При подаче импульса света возникает начальный ток  $I_0$ , плотность которого (в А/см<sup>2</sup>) определяется зависимостью [8]

$$J(0) = 4.4 \cdot 10^{-14} \varepsilon \mu U^2 / L^3,$$

где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость,  $\mu$  — подвижность,  $L$  — толщина образца. Далее, при заполнении электронами пространства между электродами из-за увеличения поля на фронте носителей заряда и возрастания эффективной емкости ток увеличивается до  $I_m = 2.7I_0$  за время  $t_m$ , которое соответствует времени достижения носителями заряда тыльного электрода. Поскольку носители заряда двигаются в увеличивающемся поле,  $t_m$  меньше, чем время пролета  $t_{tr}$  в отсутствие ограничения тока пространственным зарядом:  $t_m = 0.78t_{tr}$ . Дрейфовая подвижность определяется из времени пролета как  $\mu = L^2/t_{tr}U$ . Для исследованного образца  $\mu = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В·с. При постоянной инжекции носителей заряда через некоторое время после  $t_m$  ток спадает до величины  $I = 2.3I_0$ . При создании носителей заряда импульсом света инжекция ограничена во



**Рис. 1.** Осциллограмма переходного тока электронов, ограниченного пространственным зарядом, в пористом кремнии.  $U = 0.41$  В,  $L = 5$  мкм.



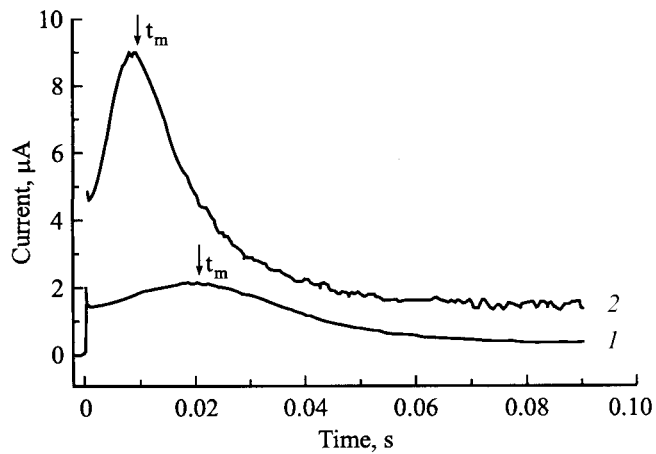
**Рис. 2.** Зависимость максимального тока  $I_m$  от напряжения в пористом кремнии.  $L = 5$  мкм.

времени и ток спадает до нуля. На рис. 2 представлена зависимость ТОПЗ от приложенного напряжения в пористом кремнии. Характерная для ТОПЗ квадратичная зависимость тока наблюдается в ограниченном интервале напряжений до 2 В. При напряжении выше 2 В из-за ограниченной световой инжекции режим ТОПЗ сменялся на режим малого заряда  $q < CU$ , которому соответствует линейная зависимость тока от напряжения.

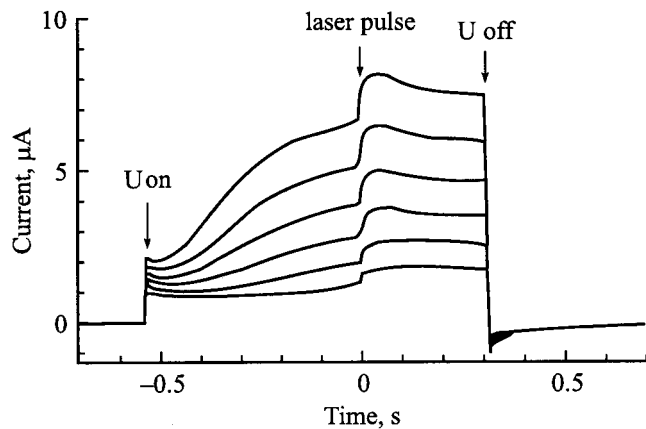
Рассчитанное значение подвижности из времени пролета совпадает со значением подвижности, полученным из значения токов  $I_0$  и  $I_m$ , при обычном для пористого кремния значении  $\varepsilon = 4-5$ . Подобное совпадение имело место для всех известных случаев наблюдения ПТОПЗ в пористом кремнии [12–14].

Фототок электронов, близкий по форме к ПТОПЗ, наблюдался также и в пористом анатазе. Как видно из рис. 3, фототок характеризуется начальным током  $I_0$ , за которым следует постепенное нарастание тока до его максимального значения  $I_m$ . Обычно отношение  $I_m/I_0$  составляло не больше 2. Величина тока возрастала с возрастанием напряжения, следуя степенной зависимости, близкой к квадратичной. Время от момента подачи импульса света до момента появления максимума на зависимости тока от времени изменялось обратно пропорционально напряжению. По всем основным признакам поведение фототока не отличалось от ПТОПЗ. Определенная из времени пролета величина дрейфовой подвижности составляла  $5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/В·с.

Обычно времена пролета в режиме как слабой, так и сильной инжекции (ПТОПЗ) измеряются при малых темновых токах. Появление же максимума на зависимости тока от времени  $I(t)$  в ПА происходило только при наличии сильного темнового инжекционного тока. При использовании запирающих контактов и при введении изолирующих прослоек между электродом и слоем TiO<sub>2</sub> наблюдаются переходные токи, спадающие во времени, длительностью  $\sim 100$  мкс. Зависимости  $I(t)$ ,



**Рис. 3.** Осциллограммы переходного тока электронов, ограниченного пространственным зарядом, в пористом анатазе.  $U = 2.8$  (1) и  $5.7$  В (2);  $L = 5.5$  мкм.



**Рис. 4.** Осциллограммы переходного тока, ограниченного пространственным зарядом, созданного импульсом лазера в пористом анатазе на фоне токов темновой инжекции при включении ( $U$  on) и выключении ( $U$  off) напряжения. Напряжение изменяется с шагом 1 В от 6 до 11 В; толщина образца 8 мкм.

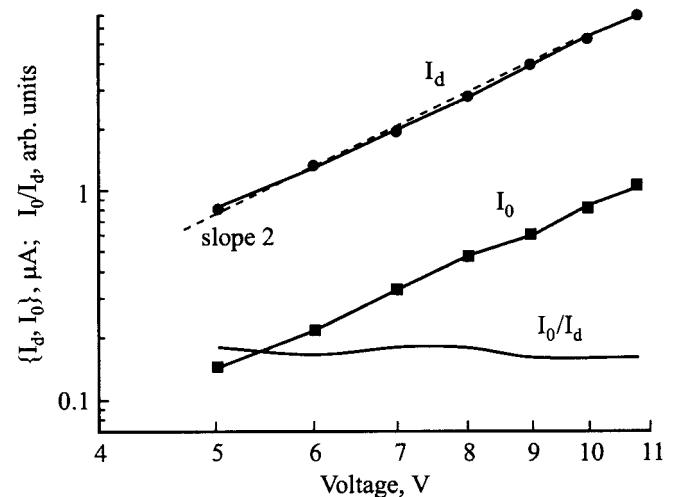
построенные в двойном логарифмическом масштабе, не имели перегибов, по которым определяется время пролета при дисперсионном переносе. Появление пролета носителями заряда межэлектродного пространства при наличии темновой инжекции может быть связано с перераспределением поля и заполнением локальных состояний, захватывающих носители заряда.

На рис. 4 представлены осциллограммы как темнового тока при подаче на образец разного по величине напряжения, так и фототока, возникающего при подаче светового импульса с временем задержки  $\sim 500$  мс относительно момента приложения к образцу напряжения. На рис. 5 показаны начальный фототок  $I_0$ , темновой ток  $I_d$  в момент подачи светового импульса и отношение этих токов в зависимости от приложенного к образцу напряжения. В момент подачи светового импульса темновой ток в несколько раз превосходит по величине световой.

Зависимость от напряжения, близкая к квадратичной, свидетельствует об ограничении тока пространственным зарядом. При наличии темнового ТОПЗ инжектирующий электрод создает бесконечный резервуар носителей заряда, и с первого взгляда представляется, что добавочный заряд, созданный импульсом света вблизи инжектирующего электрода, не может повлиять на ток, поскольку величина его определяется только приложенным к образцу напряжением. Однако фототок может возникнуть благодаря существованию некоторой конечной толщины, на которой поглощается свет. Нами было установлено, что эта толщина составляет  $\Delta \approx 0.3$  мкм. В этом случае происходит как бы смещение электрода на расстояние, на котором поглощается свет и создается большая концентрация носителей заряда. Эффективная толщина образца мгновенно уменьшается и становится равной  $L - \Delta$ . При этом увеличивается емкость и в образец вводится дополнительный заряд. Дрейф этого заряда вызывает перераспределение поля и дальнейшее возрастание емкости, в результате чего происходит возрастание тока и появление максимума на зависимости  $I(t)$  при достижении носителями заряда тыльного электрода. В отсутствие темновой инжекции уменьшение эффективной толщины образца при увеличении интенсивности импульса света приводит к увеличению ПТОПЗ и уменьшению времени пролета [15]. Представляется, что величину фототока можно оценить, полагая ее равной разности ТОПЗ в образце толщиной  $L - \Delta$  и в образце толщиной  $L$ , где  $\Delta$  — толщина, на которой поглощается свет:

$$I_0 = I_d [L^3 / (L - \Delta)^3 - 1].$$

Для образца толщиной  $L = 8$  мкм и при  $\Delta = 0.3$  мкм отношение  $I_0/I_d$  составляет  $\sim 0.12$ . Как видно из рис. 5, наблюдаемое отношение равняется 0.15–0.18, что близко



**Рис. 5.** Начальный фототок  $I_0$ , темновой ток  $I_d$  в момент подачи светового импульса и отношение этих токов  $I_0/I_d$  в зависимости от приложенного к образцу напряжения в пористом анатазе.

к сделанной оценке. Разница расчета и эксперимента в TiO<sub>2</sub> прежде всего может быть связана с отклонением тока темновой инжекции от идеального однополярного ТОПЗ.

Другая важная особенность ТОПЗ в ПА заключается в том, что значение подвижности, определенное из времени пролета, намного меньше определенного из величины плотности тока при  $\epsilon = 10$  [16]. Иногда различие превышает порядок. Поскольку величина ТОПЗ пропорциональна диэлектрической проницаемости, было проведено исследование поведения емкости в широком диапазоне частот и в зависимости от длительности приложенного к образцу напряжения. В результате обнаружено сильное возрастание диэлектрической проницаемости при частотах ниже  $10^2$ – $10^3$  Гц и при увеличении длительности приложения к образцу напряжения [17].

Времена задержки и пролета в пористом TiO<sub>2</sub> соответствуют диапазону частот, в котором диэлектрическая проницаемость значительно превышает значение  $\epsilon = 10$ , определенное при частоте выше  $10^3$  Гц, что приводит к завышенной оценке подвижности из величины тока.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования показывают, что пористые материалы характеризуются низкими значениями дрейфовой подвижности. Переходной ТОПЗ в пористом анатазе имеет ряд особенностей. Появление светового ТОПЗ на фоне темнового инжекционного тока и несоответствие величин подвижности, найденных различными способами, можно качественно объяснить уменьшением эффективной толщины образца при создании носителей заряда импульсом света и возрастанием диэлектрической проницаемости при низких частотах. В то же самое время ряд деталей ТОПЗ в пористом анатазе остаются не достаточно ясными. К ним, в частности, относится роль частотной характеристики диэлектрической проницаемости в формировании ПТОПЗ, не выяснены окончательно причины, по которым не удается измерить времена пролета в условиях отсутствия темнового инжекционного тока. Для выяснения этих вопросов требуется проведение дальнейших исследований.

Авторы благодарны Ф. Кох, В. Петровой-Кох, Г. Полисскому и В. Кытину за полезные обсуждения и помощь в работе.

#### Список литературы

- [1] O. Regan, M. Grätzel. *Nature*, **353**, 49 (1991).
- [2] W. Göpel, G. Reinhardt. In: *Sensors Update*, ed. by H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse (VCH Weinheim, 1996) p. 47.
- [3] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann. *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- [4] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82**, 909 (1997).
- [5] R. Konenkamp. *Phys. Rev. B*, **61**, 11 057 (2000).

- [6] E.A. Lebedev, E.A. Smorgonskaya, G. Polisski. *Phys. Rev. B*, **57**, 14 607 (1998).
- [7] A. Many, G. Rakavy. *Phys. Rev.*, **126**, 1980 (1962).
- [8] A. Many, S.Z. Weisz, M. Simhony. *Phys. Rev.*, **126**, 1989 (1962).
- [9] В.Н. Богомолов, Е.К. Кудинов, Ю.А. Фирсов. *ФТТ*, **11**, 3175 (1967).
- [10] Th. Dittrich, E.A. Lebedev, J. Weidmann. *Phys. St. Sol. (a)*, **165**, R5 (1998).
- [11] W.E. Spear. *J. Non-Cryst. Sol.*, **1**, 197 (1969).
- [12] Л.П. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев. *ФТП*, **33**, 609 (1999).
- [13] Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Смирнова. *ФТП*, **35**, 93 (2001).
- [14] Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Н.Н. Смирнова. *ФТП*, **36**, 355 (2002).
- [15] G. Juska, M. Vilinas, O. Klima, E. Sipek, J. Kocka. *Phil. Mag. B*, **69** (2), 277 (1994).
- [16] Th. Dittrich. *Phys. St. Sol. (a)*, **182**, 447 (2000).
- [17] V. Kytin, Th. Dittrich, F. Koch, E. Lebedev. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (1), 108 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Space charge limited current in porous silicon and anatase (TiO<sub>2</sub>)

E.A. Lebedev, Th. Dittrich\*

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Technische Universität München,  
Physics Department E16,  
D-85748 Garching, Germany

**Abstract** A comparative study has been made of a transient space charge limited current on a porous silicon and anatase (TiO<sub>2</sub>). The electron drift mobilities have been obtained from the time of flight at room temperature, their values being  $10^{-2}$  and  $5 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V · s, respectively. Peculiarities of the space limited current in a porous anatase are considered.