

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА КРЕМНИЙ p-ТИПА/РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Н.И.ГУСЕЙНОВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 31а*

В этой работе с помощью метода, основанного на импульсном освещении границы раздела полупроводник/электролит и регистрации кинетики заряжения полупроводникового электрода, исследовано энергетическое распределение плотности поверхностных состояний на границе кремний p-типа/раствор электролита.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая плотность заряженных поверхностных состояний оказывает существенное влияние на распределение потенциала в системе полупроводниковый электрод-раствор электролита и в конечном итоге на эффективность работы полупроводникового фотоэлектрохимического преобразователя солнечной энергии [3]. В настоящей работе с помощью метода, основанного на импульсном освещении и границы раздела полупроводник-электролит и регистрации кинетики заряжения полупроводникового электрода, исследовано электрическое распределение плотности поверхностных состояний, распределение потенциала на границе p-Si/электролит.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

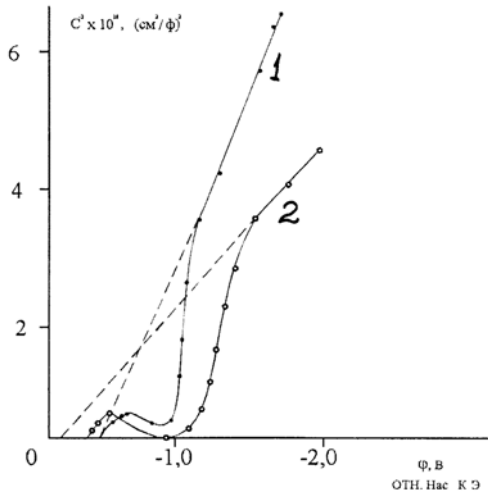
Для получения кинетических характеристик фотоэлектрод освещался короткими импульсами $t_{\text{и}} \approx 10^{-8}$ с ультрафиолетового лазера на молекулярном азоте ($\lambda = 337$ нм), работающего с частотой повторения 25 Гц и пиковой мощностью 1 кВт. Излучение лазера ослаблялось калиброванными стеклянными светофильтрами и калибровалась для равномерного освещения рабочей поверхности фотоэлектрода. Электрический сигнал, обусловленный изменением потенциала фотокатода под действием импульсного освещения, после предварительного усиления широкополосным транзисторным усилителем подавался на вход стробоскопического осциллографа и регистрировался самописцем. Интенсивность света, падающего на фотоэлектрод, выбиралась такой, чтобы изменение потенциала при освещении не превышало 3-10 мВ. В этом случае можно считать, что концентрация генерируемых светом носителей тока заметно не искажает электрического поля обедненной области полупроводника, и параметры эквивалентной схемы фотокатода не зависят от уровня освещения.

Специальными измерениями контролировалась линейная зависимость изменения потенциала от интенсивности света. Поскольку квантовый выход фотоэффекта на границе полупроводник-электролит высок ($\nu = 1$), интенсивности света были достаточно низкими и в отличие от фотоэмиссионных исследований границы металл-электролит нагрев границы раздела был и не влиял на измеренные характеристики. Временное разрешение измерительной схемы было не хуже 10^{-8} с, и позволяло регистрировать сигнал в интервале времен $2 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-4}$ с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На Рис.1 представлены результаты измерений дифференциальной емкости в виде зависимости C^{-2} -ф. Как видно из рисунка, полученная зависимость существенно отличается от типичной зависимости для Мотта-Шоттковского

барьера [2,5]. При измерении С-φ характеристик на частотах ниже 1кГц вблизи потенциала -0,7В наблюдается пик емкости, амплитуда которого возрастает с уменьшением частоты сигнала. Эти данные можно объяснить предполагая, что на границе раздела кремний электролит имеются локализованные поверхности состояния, которые на низких частотах успевают перезаряжаться и вносят вклад в измеряемую емкость.



Наблюдаемое отклонение от уравнения Мотта-Шоттки может быть связано со стабилизацией высоты барьера в p-Si вследствие фиксации уровня Ферми на его поверхности высокой плотностью поверхностных состояний.

Рис. 1.

Зависимость обратного квадрата емкости от потенциала электрода p-Si в 0,1M KOH при различных частотах измерения (1-1кГц, 2 - 0,8кГц).

Как уже отмечалось выше, при контакте полупроводникового электрода с раствором электролита в полупроводнике формируется область пространственного заряда (ОПЗ), аналогичная области, образующейся при контакте полупроводника с металлом, приводящая к искривлению энергетических зон полупроводника. Потенциал, приложенный к полупроводниковому электроду, перераспределяется между обедненной областью полупроводника и слоем Гельмгольца (если падением потенциала в диффузионной части двойного электрического слоя в растворе электролита можно пренебречь). При потенциале плоских зон ($\varphi = \varphi_{fb}$), когда электрическое поле в полупроводнике отсутствует, разделение зарядов происходит только за счет диффузии и при малом времени жизни неосновных носителей тока эффективность преобразования солнечной энергии оказывается низкой [4]. Потенциал отличный от φ_{fb} может не приводить с необходимостью к увеличению электрического поля внутри полупроводника, что обусловлено изменением потенциала в слое Гельмгольца ($D\varphi_H$) (аналогично «закреплению» уровня Ферми на границе металл-полупроводник). С учетом наличия заряда на поверхностных состояниях связь между электрическим полем в полупроводнике E и в слое Гельмгольца дается соотношением

$$\epsilon E_{SC}(x=0) + Q_{SC} = C_H \varphi_H, \quad (1)$$

где C_H – емкость слоя Гельмгольца; ϵ_H – диэлектрическая проницаемость слоя Гельмгольца; d_H – толщина слоя Гельмгольца ($d=3\text{Å}$). Учитывая, что $C_H = \epsilon_H/d_H$, $\epsilon_H = 6\epsilon_0$ [3], $d_H=3\text{Å}$, тогда соотношение (1) преобразуется в следующее

$$D\varphi_H = \frac{\epsilon_{SC}}{\epsilon_H} d_H E_{SC}(x=0) + \frac{d_H}{\epsilon_H} Q_{SS}. \quad (2)$$

Для барьера типа Мотта-Шоттки электрическое поле в ОПЗ полупроводника p -типа вычисляется по формуле

$$E_{SC}(x=0) = \frac{1}{\epsilon_{SC}} (2\epsilon e N_A D\varphi_{SC})^{1/2}. \quad (3)$$

Используя соотношения (2) и (3), преобразуем формулу $\varphi - \varphi_{fb} = D\varphi_{SC} + D\varphi_H$ к виду

$$\varphi - \varphi_{fb} = D\varphi_{sc} + \frac{d_H}{e_H} (2e_{sc} e N_A D\varphi_{sc})^{1/2} + \frac{d_H}{e_H} Q_{SS}, \quad (4)$$

здесь Q_{SS} - заряд поверхностных состояний в равновесии.

Следовательно зависимость распределения поверхностных состояний в энергетическом пространстве можно описать универсальной функцией

$$Q_{SS} = e \int_{E_v}^{E_c} N_S(E) f_F(e) dE, \quad (5)$$

здесь, $f_F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}$ - функция распределения Ферми, равная вероятности того, что состояние с энергией E занято электроном (E - энергия Ферми); $N_S(E)$ - функция распределения поверхностных состояний, лежащих в запрещенной зоне полупроводника.

На Рис.2 (кр. 2) представлена экспериментальная зависимость падения потенциала ($\Delta\varphi_{sc}$) от φ . Как видно из рисунка зависимость $\Delta\varphi_{sc}$ от потенциала катода только в области потенциалов от 0.3В до 0.6В представляет собой прямую, пересекающую ось потенциалов при $\varphi=0.3В$.

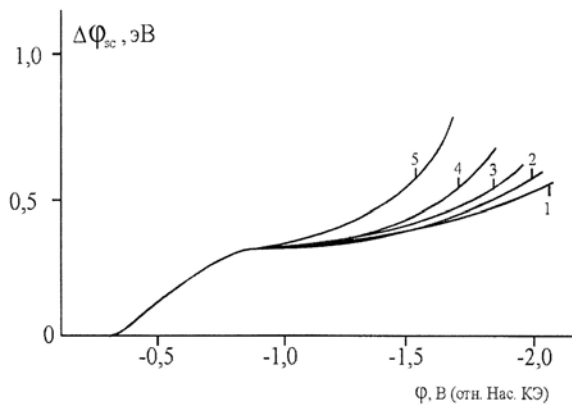


Рис.2.

Зависимость $\Delta\varphi_{sc}$ от потенциала спектра p-Si в 0,1М КОН (1, 3, 4 рассчитанны по (9), 2 – экспериментальная зависимость)

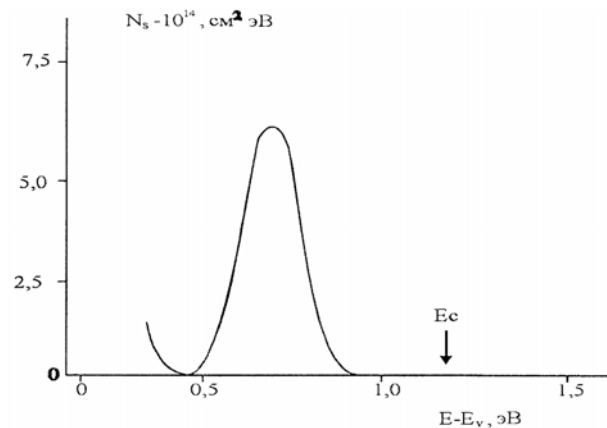


Рис.3.

Распределение концентрации поверхностных уровней от энергии на границе раздела p-Si/0,1М КОН.

Наблюдаемая зависимость $D\varphi_{sc}(\varphi)$ для p-Si /0,1 М КОН (рис.2, кр.1,3,4) хорошо описывается соотношениями (4) – (5) при экспоненциальном распределении уровня поверхностных состояний вблизи потолка валентной зоны

$$N_1(E) = \frac{N_{IS}^{\circ}}{kT_c} \exp\left(\frac{E_F - E}{kT_c}\right) \quad (6)$$

с $N_{IS}^{\circ} = 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $T_c = 600K$ (для расчетов использовались $C_H = 10^{-15} \text{ ф/см}^2$), и уровни вблизи середины запрещенной зоны полупроводника

$$N_2(E) = \frac{2N_{S2}}{\sqrt{p}(DE)} \exp\left[-\left(\frac{E - E_i}{DE}\right)^2\right] \quad (7)$$

с $N_{S2}^{\circ} = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $E=0,1 \text{ эВ}$ и $E_i - E_f=0,45 \text{ эВ}$, где E_f - энергия Ферми в объеме полупроводника.

Из (5) –(7):

$$Q_{ss} = -e \left\{ N_{SI}^{\circ} \left[1 - \exp \left(- \frac{e(D\varphi_{sc})}{kTc} \right) + N_{S2}^{\circ} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{E_f - E_i + eD\varphi_{sc}}{DE} \right) \right] \right] \right\} \quad (8)$$

Используя соотношение (8), преобразуем формулу (4) к виду

$$\varphi - \varphi_{fb} = D\varphi_{cs} + \frac{d_H}{e_H} (2e_{sc} e N_A D\varphi_{sc})^{1/2} + \frac{d_H}{e_H} e \left\{ N_{SI}^{\circ} \left[1 - \exp \left(- \frac{eD\varphi_{sc}}{kTc} \right) \right] \right\} + N_{S2}^{\circ} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{E_F - E_i + eD\varphi_{sc}}{DE} \right) \right] \quad (9)$$

На Рис.3 приведено распределение концентрации поверхностных состояний от энергии на границе раздела кремний р-типа/ 0,1 М КОН, а на Рис.2 - зависимость $\Delta\varphi_{sc}(\varphi)$, рассчитанная по (9) и сопоставленная с измеренной. Отчетливо видно, что энергетическая плотность поверхностных состояний (полная плотность $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$) характеризуется экспоненциальным спадом в запрещенную область полупроводника и дискретным уровнем с полушириной 0,15эВ, расположенными на расстоянии 0,5эВ выше потолка валентной зоны.

Отличие зависимости $\Delta\varphi_{sc}(\varphi)$ от линейной связана с зарядением поверхностных уровней (частичное «закрепление» уровня Ферми) о чем свидетельствует и пик, наблюдаемых на вольт-фарадной характеристике (Рис1), положение и величина которого зависят от частоты измерения.

Таким образом, фотоэффект на границе раздела кремний р-типа/раствор электролита происходит в условиях частичного «закрепления» уровня Ферми, обусловленного большой концентрацией поверхностных состояний, при этом скорость электродных реакций, протекающих в этих условиях должна зависеть от приложенного потенциала, что отмечалось в ряде работ. [1,2,3].

1. С.Д.Бабенко, Н.Гусейнов, *Письма в ЖТФ*, (191993) 69.
2. А.А.Гарибов, Н.И.Гусейнов, Р.С.Мадатов, *Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, series of physical-mathematical and technical sciences, physics and astronomy*, **XXIII** №5(II) (2003) 35.
3. L.M. Peter, *J.Electroanalytical.Chem.*, **165** (1984) 29.
4. С.Д. Бабенко, А.А. Балакай, Ю.Л. Москвин, *Изв. АНР, Энергетика*, **6** (1996) 70.
5. Ю.А.Гурьевич, Ю.В.Плесков, *Успехи химии*, №4 (1983) 563.

YARIMKEÇİRİCİ p-tip SİLİSİUM/ELEKTROLİT SƏRHƏDİNDƏ SƏTH HADİSƏLƏRİ

N.İ.HÜSEYNOV

Yarımkəçirici silisium p-tip/elektrolit sərhəddində səth hadisələrinin energetik paylanması tədqiq edilmişdir. Tədqiq üçün yarımkəçirici/elektrolit sərhəddini qısa impulsu monoxromatik işıqla işıqlandırmaq və yarımkəçiricinin yüklənməsi kinetikasının qeyd edilməsi metodundan istifadə edilmişdir.

SURFACE STATES DISTRIBUTIONS OF p -TYPE SILICON ELECTRODE IN THE ELECTROLYTE AQUEOUS

N.I.GUSEINOV

The results of the potential and surface states distributions p-type silicon electrode (p-Si) in the electrolyte aqueous upon short flash illumination of semiconductor-electrolyte interface have been reported, the kinetics of potential change was registered.

Редактор: Г.Аждаров