

УДК 621.382  
PACS number(s): 621.382

## РОЗРАХУНОК ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ З ВИМІРЮВАННЯ СПЕКТРІВ ФОТО-Е.Р.С.

Г. Жолудєв, С. Хрипко

Гуманітарний університет "ЗІДМУ"  
вул. Жуковського, 70-б, 69002 Запоріжжя, Україна  
e-mail: zhu.edu.ua

Розрахунок ширини забороненої зони поруватого кремнію із вимірювання спектрів фото-е.р.с.

Запропоновано аналітичні вирази для одержання залежності ширини забороненої зони поруватого кремнію від значень фотоелектрорухомої сили та оптичних параметрів.

*Ключові слова:* поруватий кремній, коефіцієнт поглинання, заборонена зона.

Відтоді, як було виявлено ефект фотолюмінесценції у поруватому кремнії (ПК) за кімнатної температури [1] і з'явилась перспектива його використання в оптоелектроніці, цей матеріал привернув неабияку до себе увагу серед значної кількості дослідників. В літературі багато уваги зосереджено довкола оптичних, електричних, структурних властивостей ПК [2–10]. Проте інформація про властиві параметри ПК, які зумовлюють його використання, досить обмежена.

Мета роботи полягає у розробці теоретичного підходу для розрахунку ширини забороненої зони поруватого *p*-Si з вимірювань спектрів фотоелектрорухомої сили.

Відомо, що коли кванти сонячного світла з енергією завбільшки з ширину забороненої зони напівпровідника ( $h\nu > E_{gs}$ ) падають на поверхню останнього, то вони створюють пари носіїв заряду: електрони у зоні провідності та дірки у валентній зоні [11]. За незначного струму рівняння неперервності для електронів в одновимірному випадку матиме такий вигляд:

$$\frac{\partial \Delta n_M}{\partial t} = g_M + \frac{1}{e} \frac{\partial J_{nM}}{\partial x} - \frac{\Delta n_M}{\tau_n}, \quad (1)$$

де  $\Delta n_M$  – концентрація надлишкових електронів,  $t$  – час,

$$g_M = \alpha \eta_{\lambda} (1 - R_{\lambda M}) Q \exp(-\alpha_M x), \quad (2)$$

де  $g_M$  – об'ємна швидкість генерації носіїв заряду випромінювання,  $e$  – заряд електрона,  $\tau_n$  – час життя електронів,  $J_{nM}$  – густина електронного струму,

$$\alpha_M = (L_M)^{-1}, \quad (3)$$

$\alpha_M$  – коефіцієнт поглинання випромінювання напівпровідником,  $\eta_{\lambda M}$  – квантовий вихід внутрішнього фотоефекта,  $R_\lambda$  – коефіцієнт відбиття поверхні,  $Q$  – потік фотонів на поверхню,  $x$  – вісь координат, яка спрямована від поверхні вглиб напівпровідника,  $L_M$  – глибина оптичного поглинання, індекс  $M$  – належить до малої інтенсивності випромінювання.

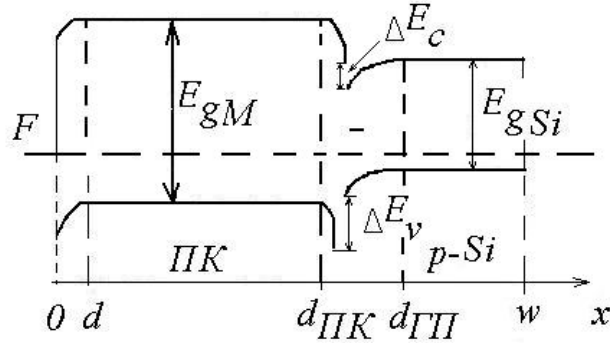


Рис. 1. Енергетична зонна діаграма гетеропереходу (ГП)  $p$ -ПК/ $p$ -Si

Для подальших міркувань звернемося до енергетичної зонної діаграми  $p$ -ПК/ $p$ -Si (рис. 1), яка наведена раніше у [12] та запровадимо такі позначення:  $d$  – ширина поверхневого бар'єра,  $d_{ПК}$  – межа області збіднення в ПК,  $d_{HP}$  – межа області збіднення гетеропереходу ПК/Si,  $w$  – товщина системи ПК/Si. Для стаціонарного випадку  $\frac{\partial \Delta n_M}{\partial t} = 0$ , тобто

$$g_M + D_{nM} \frac{\partial^2 \Delta n_M}{\partial x^2} - \frac{\Delta n_M}{\tau_{nM}} = 0. \quad (4)$$

Межові умови для стаціонарного стану будуть такі

$$\begin{aligned} x = d, \quad D_{nM} \frac{\partial \Delta n_M}{\partial x} &= s \Delta n_M; \\ x = d_{ПК}, \quad \Delta n_M &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

де  $s$  – швидкість поверхневої рекомбінації. Рішення рівняння (4) для густини електронного струму носіїв у межах поверхневого бар'єра  $d$  матиме вигляд [13]

$$J_{ndM} = J_{n0M} \left( e^{\frac{eU_M}{kT}} - 1 \right), \quad (6)$$

де  $J_{ndM} = J_{ndr_M} + J_{ndifM}$  – повна густина електронного струму,  $J_{n0M}$  – густина струму насичення. Рівняння, яке визначає фотоелектрорухому силу (фото-е.р.с.) для кімнатної температури, може бути записано у такому вигляді

$$U_M = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{J_{ndM}}{J_{n0M}} + 1 \right), \quad (7)$$

де  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура.

Розглядаючи випадок малої інтенсивності освітлення ( $J_{ndM} < J_{n0M}$ ) та значного рівня поглинання, вираз (7) можна переписати

$$U_M \approx \frac{kT}{e} \frac{J_{ndM}}{J_{n0M}}. \quad (8)$$

Повну густину електронного струму за цими умовами визначатимуть лише дифузійною складовою, яка залежить від градієнта концентрації носіїв. У такому випадку скористаємось першою умовою, наведеною у (5)

$$J_{ndifM} = eD_{nM} \frac{dn_M}{dx} = es\Delta n_M. \quad (9)$$

Підставимо (5) в (8) і одержимо вираз для фото е.р.с. у поверхневому шарі  $d$

$$U_M = kT \frac{s}{J_{n0M}} \Delta n_M. \quad (10)$$

Тепер одержимо рішення рівняння (4) при  $d_{ПК} \gg L_M$ :

$$\Delta n_M = g_M (1 - R_{\lambda M}) \left( \frac{L_M^2}{D_{nM} + L_M s} \right) \left( \frac{L_M}{\sqrt{D_{nM} \tau_{nM}} + L_M} \right). \quad (11)$$

Підставимо праву частину рівняння (11) у вираз (10) та одержимо

$$U_M = kT \frac{s}{J_{n0M}} g_M (1 - R_{\lambda M}) \left( \frac{L_M^2}{D_{nM} + L_M s} \right) \left( \frac{L_M}{\sqrt{D_{nM} \tau_{nM}} + L_M} \right). \quad (12)$$

Відомо, що у краю власного поглинання коефіцієнт власного поглинання  $\alpha$  для кремнію визначають різницею між енергією фотона та шириною забороненої зони у степені 3/2 [13]. Така залежність слугана тільки для переходів у напівпровідниках із сферичними поверхнями енергії і екстремумами, які розміщені у центрі зони Бриллюена. Але якщо імовірність переходу електрона з одиничного об'єму  $\kappa_1$ -простору в одиничний об'єм  $\kappa_2$ -простору не залежить від швидкості руху  $\frac{h\vec{k}}{m^*}$  ( $m^*$  – ефективна маса носіїв заряду,  $\vec{k}$  – хвильовий вектор),

то необхідно використовувати функції Блоха замість хвиль де Бройля. У цьому випадку залежність  $\alpha$  від  $(h\nu - E_g)$  суттєво змінюється. Прямі переходи

продукують таку залежність  $\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}$ , де  $h$  – стала Планка,  $\nu$  – частота,  $\alpha_0$  – стала. Для ПК з прямими переходами

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_{gM})^{1/2}}{h\nu}. \quad (13)$$

Перетворення рівнянь (12) та (13) зумовлює такий вираз

$$\frac{U_M}{U_{0M} - U_M} = \alpha_0 \frac{(D_{nM} \tau_{nM})^{1/2} (h\nu - E_{gM})}{h\nu}, \quad (14)$$

де  $U_{0M}$  – фото-е.р.с. на довжині хвилі  $\lambda_{0M}$ . Отже, одержуємо спектральну залежність ширини забороненої зони ПК

$$E_{gM} = h \frac{\left[ \left( \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{U_{1M}}{U_{2M}} \cdot \frac{U_{0M} - U_{2M}}{U_{0M} - U_{1M}} \right)^2 - v_1 \right]}{\left( \frac{v_1}{v_2} \cdot \frac{U_{1M}}{U_{2M}} \cdot \frac{U_{0M} - U_{2M}}{U_{0M} - U_{1M}} \right)^2 - 1}, \quad (15)$$

де  $v_1, v_2$  – частоти випромінювання;  $U_{1M}, U_{2M}$  – відповідні фото-е.р.с.

В статті вивчено гетеропереходи, одержані за допомогою анодування поверхні (111)  $p$ -Si з питомим опором  $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  у розчині  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:2) при густині струму  $J_A=20\text{--}40 \text{ мА}/\text{см}^2$  протягом 60 хв. Однорідність шару ПК по площині забезпечувалась спеціальною конструкцією експериментального термостатованого пристрою з фторопластовою посудиною, яка оберталась з швидкістю 40 об/хв. Після анодування зразки промивали у чистій воді та висушували. На зворотний бік пластин напиляли плівку алюмінію, а потім піддавали термообробці.

Вимірювали спектри фото-е.р.с. за допомогою імпульсного освітлення зразків у кількості падаючих фотонів  $10^{12}\text{см}^{-2}$  з довжиною хвиль  $\lambda_M=0,5\text{--}1,0 \text{ мкм}$ . Додаткова інформація була одержана під час вимірювання поглинання світла на одержаних плівках та відділених від пластини через короткочасне підвищення струму до  $500 \text{ мА}/\text{см}^2$ . Водночас було визначено такі параметри ПК: товщина, поруватість, щільність, ефективна валентність.

З метою розрахунків ширини забороненої зони ПК використано спектри фото-е.р.с. на відповідних довжинах хвиль. Ширину забороненої зони ПК розраховували за виразом

$$E_{gPK} = \frac{hc}{\lambda_M}, \quad (16)$$

де  $\lambda_M$  – довжина хвилі фотолюмінісценції ПК,  $c$  – швидкість світла.

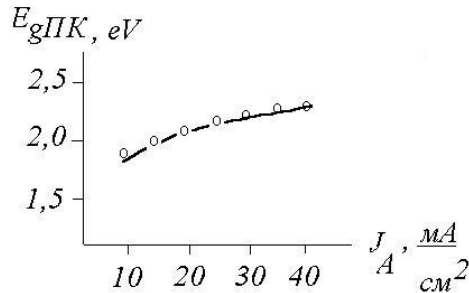


Рис.2. Залежність ширини забороненої зони ПК від струму анодування:  
о – експеримент, смуга – розрахунок

Результати розрахунків ширини забороненої зони ПК та одержані експериментальні значення довжини хвиль фотолюмінісценції показано на рис. 2. Одержані дані корелюють із результатами з вимірювання спектрів фото-е.р.с., що запропоновані в роботі [14]. Припустімо, що концентраційний склад розчину теж може бути ще одним важливим чинником, який впливатиме на енергетичну структуру ПК.

Умови створення впливають на ширину забороненої зони ПК. Зокрема, зміни струму анодування від 10 до 40 мА/см<sup>2</sup> за відповідної концентрації розчину спричинюють до збільшення  $E_{gПК}$  від 1,86 до 2,27 еВ. Довжини хвиль фотолюмінісценції, відповідно, змінюються від 0,552 до 0,62 мкм. Як свідчать дослідження, під час збільшення  $J_A$  розміри кристалітів поступово зменшуються, що стає причиною, яка впливає на енергетичну структуру ПК.

1. *Canham T.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57. N 10. P. 1046–1048.
2. *Parkinson M., Bayliss S.C., Clarke D.T.* An analysis of photoluminescence voltage quenching and band structure of nanoporous silicon // *Thin Solid Films.* 1998. Vol. 326. P. 194–200.
3. *Zangoie S., Jansson R., Arwin H.* Microstructural control of porous silicon by electrochemical etching in mixed HCL / HF solutions // *Appl. Supf. Sci.* Vol. 136. P. 123–130.
4. *Хрипко С.Л.* Исследование структуры слоев пористого кремния методом просвечивающей микроскопии // *Вісник Запорізького державного університету: Збірник наукових статей. Фізико-математичні науки.* Запоріжжя, 1999. № 1. С. 154–157.
5. *Бреслер М.С., Ясевич И.Н.* Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* 1993. Т. 27. Вып. 5. С. 871–883.
6. *Электрофизические и оптические свойства пористого кремния / Биленко Д.И., Абаньшин Н.П., Галашникова Ю.Н. и др.* // *Физика и техника полупроводников.* 1983. Т. 17. Вып. 11. С. 2090–2092.
7. *Лебедев Э.А., Полицкий Г., Петрова, Кох В.* Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом кремнии // *Физика и техника полупроводников.* – 1996. Т. 30. Вып. 8. С. 1468–1472.
8. *Dimova-Malinovska D., Tzolov M., Tzenov N.* Electrical, photoelectrical and electroluminescent properties of porous Si-c-Si heterojunctions // *Thin Solid Films.* 1997. Vol. 297. P. 285–290.
9. *Астрова Е.В., Лебедев А.А., Ременюк А.Д. и др.* Оптические и электрические свойства пористого кремния // *Физика и техника полупроводников.* 1994. Т. 28. Вып. 3. С. 493–497.
10. *Parkinson M., Bayliss S.C., Clark D.T.* An analysis of photoluminescence voltage quenching and band structure of nanoporous silicon // *Thin Solid Films.* 1998. Vol. 326. P.194–200.
11. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.
12. *Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Свечников С.В.* Фоточувствительные структуры на пористом кремнии // *Физика и техника полупроводников.* 1999. Т. 33. Вып. 3. С. 327–331.
13. *Амброзьяк А.* Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов. М.: Советское радио, 1970.
14. *Матвеева А.Б., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю. и др.* Исследование фотоэдс и фотоиндуцированного захвата заряда в пористом кремнии // *Физика и техника полупроводников.* 1995. Т. 29. Вып. 12. С. 2180–2188.

**CALCULATION BANDGAP OF THE POROUS SILICON  
FROM MEASUREMENT OF THE PHOTOVOLTAGE SPECTRUMS**

**G. Zholudev, S. Khripko**

*University of humanities "ZISMG"  
Zhykovsky Str., 70-b, UA-69002 Zaporizhye, Ukraine  
e-mail: zhu.edu.ua*

Calculation bandgap of the porous silicon from measurement of the photovoltage spectrums. Analytical expressions for obtaining dependence of the band gap porous silicon from values of the photovoltage and optical parameters are derived.

*Key words:* porous silicon, band gap, coefficient absorption.

Стаття надійшла до редколегії 12.12.2006  
Прийнята до друку 09.06.2008