

УДК 544.6:544.52

А. И. КУЛАК¹, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ²,
С. М. РАБЧИНСКИЙ²

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИЗ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОДНОГО ФОТОПОТЕНЦИАЛА

¹*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Электролитический жидкостной контакт в ряде случаев может выступать в качестве альтернативы традиционному твердотельному пленочному контакту к полупроводниковой поверхности при получении спектров фототока [1—3], импеданса [4], модулированного электрическим полем оптического отражения [5, 6]. К достоинствам электролитического контакта относятся высокая оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне (для водных растворов Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , NaOH — от 200 до 1100 нм), способность образовывать барьер Шоттки либо Мотта-Шоттки в полупроводниках (TiO_2 , ZnO , CdS , Si и др.) в приповерхностной области, граничащей с электролитом, обеспечивать измерение фототока методами электрохимии в потенциостатических условиях, с высокой чувствительностью, достигающей единиц наноампер.

В ряде случаев, а именно при высоком внутреннем импедансе электродной системы, низких значениях квантовой эффективности генерации фототока, трудностях обеспечения внешней электрической поляризации полупроводникового электрода, измерение фото-э. д. с. либо фотопотенциала (при использовании стандартизованных электродов сравнения) оказывается более предпочтительным, чем измерение фототока. Генерация фотопотенциала в этих случаях обеспечивается заряджением емкости двойного электрического слоя чрезвычайно малыми фототоками, непосредственная регистрация которых может быть затруднительной. Однако до настоящего времени информативность спектров фотопотенциала полупроводниковых электродов остается недостаточно понятной. В связи с этим цель настоящей работы состояла в анализе спектральных зависимостей фотопотенциала и разработке методики определения из этих спектров характеристик, аналогичных определяемым из спектров фототока, а именно, значений ширины запрещенной зоны и типа (прямые и непрямые) оптических переходов. В качестве объекта исследования был выбран монокристаллический кремний — как классический полупроводник с хорошо известным значением ширины запрещенной зоны и электрохимически осажденные пленки теллурида кадмия (CdTe) — широко используемого полупроводника в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроосаждение пленок CdTe проводили на Ni-фольгу из электролита состава: 1 М CdSO_4 + 1 мМ TeO_2 + 0,05 М H_2SO_4 при температуре 85 °С. Процесс осуществлялся в потенциостатических условиях — потенциал рабочего электрода

поддерживали на 5 мВ положительнее равновесного потенциала $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}$ (т. е. кадмий соосаждался в пленку при недонапряжении). Такие условия электроосаждения пленок CdTe являются традиционными и широко используются на практике (выбор потенциала электроосаждения и его влияние на состав пленки описан в работах [7—9]). Толщина пленок (d) рассчитывалась по закону Фарадея. Микроструктуру поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO серии 1455.

Измерения спектров фотопотенциала проводились на установке, включающей источник света — лампу накаливания «СИ-8-200У» с полосковым излучающим телом, питаемым напряжением, стабилизированным с точностью 0,01 В; механический модулятор светового потока с частотой 125 Гц, оптический конденсор, фокусирующий свет на входную щель решеточного монохроматора МДР-23 с дифракционной решеткой 600 штрихов на мм. Для длин волн свыше 640 нм между лампой и оптическим конденсором устанавливался красный фильтр «КС-13» для отсеки второго порядка дифрагированного монохроматического света. Электрический сигнал усиливался селективным нановольтметром «Униран-237Р» с фиксированной настройкой частоты с точностью до третьего знака и входным сопротивлением 10 МОм. Значения фотопотенциала корректировались с учетом спектрального распределения интенсивности излучения на выходе монохроматора. Противозлектродом служил насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения. Фотопотенциал (разность между темновым значением потенциала CdTe-электрода и потенциалом при освещении) измерялся в 0,1 М Na₂SO₃. Выбор данного электролита обусловлен тем обстоятельством, что сульфит-анионы являются эффективными акцепторами фотодырок, генерируемых квантами света в валентной зоне теллурида.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Анализ спектров фототока i_{ph} полупроводников, находящихся в контакте с электролитом, основывается на пропорциональности интенсивности падающего светового потока J_0 , квантового выхода фототока η и коэффициента межзонного оптического поглощения α при энергии квантов излучения $\hbar\omega$, превышающей ширину запрещенной зоны E_g полупроводника [10]:

$$i_{ph} = \eta J_0 \alpha (\hbar\omega)^{-1}, \quad (1)$$

причем величина квантового выхода фототока может быть определена с помощью классического уравнения Гэртнера:

$$\eta = 1 - [\exp(-\alpha L_{sc})(\alpha L_p + 1)^{-1}], \quad (2)$$

где L_{sc} — ширина области пространственного заряда; L_p — диффузионная длина неосновных носителей в полупроводнике. Спектральная зависимость α для межзонных переходов описывается уравнением [11]:

$$\alpha = A_n (\hbar\omega)^{-1} (\hbar\omega - E_g)^n, \quad (3)$$

где A_n — параметр, не зависящий от $\hbar\omega$; $n = 1/2$ для прямых; $n = 2$ для непрямых разрешенных оптических переходов для энергий $\hbar\omega$ вблизи энергии запрещенной зоны и

$$\alpha = A_n(\hbar\omega - E_g)^n \quad (4)$$

для энергий $\hbar\omega$, заметно превышающих E_g .

В приближении «сильного поглощения», т. е. при условии $\alpha L_{sc} \ll 1$ и $L_p \ll 1$, выражение (2) упрощается: $\eta = \alpha(L_{sc} + L_p)$ и, соответственно, спектральная зависимость фототока (1) описывается уравнением:

$$i_{ph} = eJ_0 (\hbar\omega)^{-1} A_n (\hbar\omega - E_g)^n (L_{sc} + L_p). \quad (5)$$

Из уравнения (5) вытекает широко используемый в фотоэлектрохимии полупроводников метод определения значений энергии запрещенной зоны, экстраполяцией на ось энергий спектров фототока, линеаризованных в координатах $[i_{ph}(\hbar\omega)]^{1/n} - B(\hbar\omega - E_g)$, где $B = A_n(L_{sc} + L_p)$ — параметр, не зависящий от $\hbar\omega$.

Для перехода от спектральных зависимостей квантового выхода фототока к спектрам фотопотенциала следует учитывать, что в условиях «разомкнутой цепи», характерных для измерений фотопотенциала, сумма анодного фототока i_a^{ph} и анодного темнового тока i_a^d компенсируется суммой катодного фототока i_c^{ph} и катодного темнового тока i_c^d :

$$i_a^{ph} + i_a^d = i_c^{ph} + i_c^d. \quad (6)$$

Ограничиваясь для определенности рассмотрением полупроводника n -типа, генерацию фотопотенциала можно представить как результат заряжения емкости двойного электрического слоя преимущественно анодным (дырочным) фототоком и катодным темновым током, связанным с протеканием поверхностных восстановительных реакций с участием основных носителей зарядов (электронов). В простейшем приближении, принимая, что анодный фототок существенно выше, чем анодный темновой ток (запорный для полупроводника n -типа), а катодный фототок равен нулю, используя выражение (5) и классическую (по Фольмеру [11]) зависимость катодного темнового тока от электродного потенциала φ , получаем равенство:

$$eJ_0 (\hbar\omega)^{-1} A_n (\hbar\omega - E_g)^n (L_{sc} + L_p) = i_0 [1 - \exp[\beta e(\varphi - \varphi_0)/kT]], \quad (7)$$

где i_0 — ток обмена; β — коэффициент переноса темновой катодной реакции; φ_0 — темновой стационарный электродный потенциал (соответственно под фотопотенциалом $\Delta\varphi_{ph}$ будем понимать разницу между значением потенциала при облучении φ_{ph} и его темновым значением φ_0).

В левой части данного равенства от электродного потенциала φ зависит ширина области пространственного заряда:

$$L_{sc} = [e(\varphi - \varphi_{fb} - kT/e) / \varepsilon\varepsilon_0 N_d]^{1/2}, \quad (8)$$

где φ_{fb} — потенциал плоских зон; ε — относительная диэлектрическая проницаемость; N_d — концентрация ионизованных доноров в полупроводнике; ε_0 — электрическая постоянная; k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона; T — температура.

Объединяя уравнения (7) и (8), можно получить выражение, связывающее фотопотенциал с ключевыми параметрами полупроводника и со спектром падающего светового потока. С целью упрощения результирующего выражения (спектра фотопотенциала) рассмотрим следующие приближения.

1. Условие кинетического контроля темнового катодного процесса и незначительных отклонений электродного потенциала при облучении от его темновых значений: $|\varphi - \varphi_0| \ll kT/e$, реализуемое при относительно низкой интенсивности светового потока и (или) низких значениях квантового выхода фототока. Это позволяет, разлагая экспоненциальный член уравнения (7) в степенной ряд и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, объединяя это уравнение с соотношением (8) в пренебрежении током диффузии дырок, получить спектральную зависимость фотопотенциала:

$$eJ_0 (\hbar\omega)^{-1} A_n (\hbar\omega - E_g)^n ([e(\varphi - \varphi_{fb} - kT/e) / \varepsilon\varepsilon_0 N_d]^{1/2} + L_p) = i_0 [\beta e(\varphi_0 - \varphi)/kT]. \quad (9)$$

Учитывая, что при небольших отклонениях фотопотенциала от его темновых значений, как правило, фотопотенциал существенно удален от потенциала плоских зон, то есть $\Delta\varphi_{ph} \ll |\varphi_{fb} - \varphi_{ph}|$ и подкорневой член в левой части равенства (9) можно принять независимым от электродного потенциала. Это позволяет, решая равенство (9), получить линейную зависимость между фотопотенциалом, интенсивностью светового потока и коэффициентом оптического поглощения:

$$\Delta\varphi_{ph} = |\varphi_0 - \varphi_{ph}| = B' J_0 (\hbar\omega)^{-1} (\hbar\omega - E_g)^n, \quad (10)$$

где $B' = kTA_n [e(\varphi - \varphi_{fb} - kT/e) / \varepsilon\varepsilon_0 N_d]^{1/2} (i_0\beta)^{-1}$ — параметр, незначительно зависящий от $\hbar\omega$.

Из уравнения (10) следует, что в рамках данного приближения спектр фотопотенциала должен линеаризоваться в координатах $(\Delta\varphi_{ph} \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ для прямых и $(\Delta\varphi_{ph} \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ для непрямых разрешенных оптических переходов. Соответственно ширина запрещенной зоны E_g определяется путем экстраполяции линеаризованных участков данных зависимостей на ось энергий.

2. Условие значительных отклонений электродного потенциала при облучении от его темновых значений: $|\varphi - \varphi_0| \gg kT/e$, реализуемое при достаточно высокой интенсивности светового потока и высоких значениях квантового выхода фототока. В этом случае имеет место приближение электродного потенциала при облучении к потенциалу плоских зон и взамен равенства (9) необходимо рассматривать более полное, с экспоненциальной зависимостью тока от перенапряжения уравнение:

$$eJ_0 (\hbar\omega)^{-1} A_n (\hbar\omega - E_g)^n ([e(\varphi - \varphi_{fb} - kT/e) / \varepsilon\varepsilon_0 N_d]^{1/2} + L_p) = i_0 [1 - \exp[\beta e(\varphi - \varphi_0)/kT]]. \quad (11)$$

В данном случае изменение потенциала под действием излучения в левой части уравнения выражено существенно слабее, чем в правой части, и поэтому, учитывая лишь наиболее важные факторы, пренебрегая током диффузии неосновных носителей, решение равенства (12) можно представить в следующем виде:

$$\Delta\varphi_{ph} = |\varphi_0 - \varphi_{ph}| = (kT/e\beta) \ln[B'' J_0 (\hbar\omega)^{-1} (\hbar\omega - E_g)^n (i_0)^{-1} + 1], \quad (12)$$

где $B'' = eA_n [e(\varphi - \varphi_{fb} - kT/e) / \varepsilon\varepsilon_0 N_d]^{1/2}$ — параметр, не зависящий от $\hbar\omega$.

Из уравнения (12) следует, что в условиях генерации фотопотенциала значительной величины ($\Delta\varphi_{ph} \gg kT/e$) единицей под логарифмом можно пренебречь и фотопотенциал можно представить практически линейно изменяющимся с $(\hbar\omega - E_g)$:

$$\Delta\varphi_{ph} = (kT/e\beta) \ln[B'' J_0 (\hbar\omega)^{-1} (\hbar\omega - E_g)^n (i_0)^{-1}]. \quad (13)$$

Однако при приближении энергии к значениям, близким к величине E_g , естественно, линейность $\Delta\varphi_{ph}$, $\ln(\hbar\omega)$ кривой будет нарушаться, так как нарушается условие преобладания отношения фототока к темновому току обмена над единицей под логарифмом уравнения (12). В этом случае (при анализе спектра в окрестностях E_g) для более точного определения значения E_g линейризацию спектра фотопотенциала имеет смысл производить в координатах $(\Delta\varphi_{ph} \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ для прямых и $(\Delta\varphi_{ph} \hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ для непрямых разрешенных оптических переходов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В зависимости от толщины пленки CdTe спектры фотопотенциала CdTe электродов сильно различаются — на спектрах наиболее толстых (15—20 мкм) пленок имеется сильный спад в коротковолновой части спектра, отсутствующий для более тонких (2—10 мкм) пленок (рис. 1). По аналогии с ранее изученными причинами коротковолнового спада на спектрах фототока [13] кардинальное изменение формы спектра фототока при переходе от более тонких к толстым пленкам CdTe можно объяснить поглощением части актиничного излучения поверхностным (дефектным) слоем полупроводника.

Направление смещения потенциала катодное, соответствующее n -типу полупроводника. Абсолютные значения фотопотенциала существенно зависят от толщины пленки и максимальны для пленок, толщиной 10—15 мкм (таблица). При относительно небольших толщинах (единицы мкм) значения $\Delta\varphi_{ph}$ ограничены, очевидно, превышением глубины проникновения актиничного излучения над толщиной пленки, в то время как резкий спад при толщинах выше 15 мкм можно объяснить формированием фотоэлектрохимически неактивного поверхностного слоя нестехиометрического CdTe, обогащенного теллуром. Следует отметить, что во всех случаях, при использовавшейся относительно невысокой интенсивности излучения, абсолютные значения $\Delta\varphi_{ph}$ не превышали единиц мВ (напряжение, измеренное на входе селективного усилителя), т. е. выполнялось условие $\Delta\varphi_{ph} \ll kT/e$. Это обстоятельство, в сочетании с другим условием $-\Delta\varphi_{ph} \ll |\varphi_{fb} - \varphi_{ph}|$, позволяет использовать наиболее удобный способ

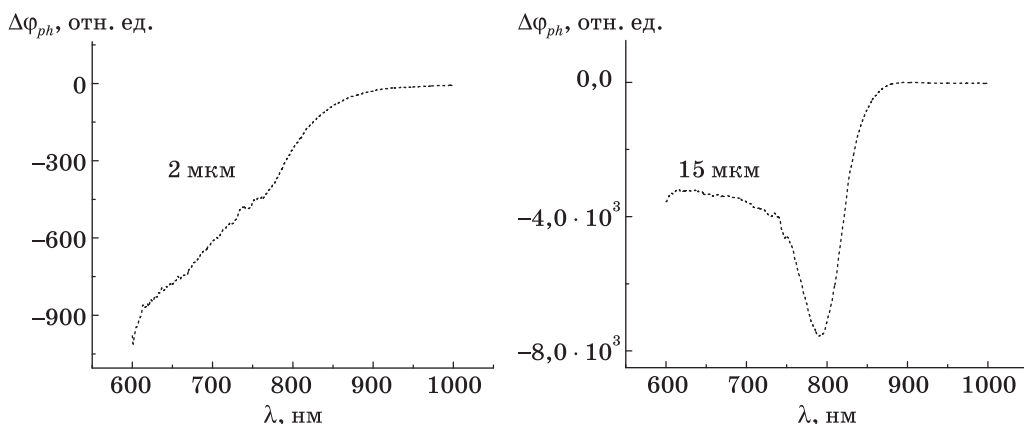


Рис. 1. Типичные спектры фотопотенциала CdTe электродов

**Значения фотопотенциала (измеренные на длине волны 800 нм)
и ширины запрещенной зоны E_g для прямых оптических переходов
в пленках CdTe в зависимости от толщины пленки**

Толщина пленки CdTe, мкм	Фотопотенциал, мВ	Значения E_g (эВ), определенные по уравнению (10)
2	0,1	1,50
5	1,1	1,51
10	6,2	1,50
15	8,0	1,49
20	0,5	1,47

линеаризации спектра в координатах $(\Delta\varphi_{ph} \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ в соответствии с уравнением (10).

На рисунке 2 для примера приведены спектры в этих координатах для двух толщин пленок CdTe — 2 и 15 мкм; в таблице представлены определенные экстраполяцией на ось энергий значения E_g для пленок варьируемой толщины. Разброс значений E_g определялся точностью экстраполяции линейного участка кривой и не превышал, как правило, 0,01—0,02 эВ.

Как следует из таблицы, полученные с использованием соотношения (10) значения E_g для прямых оптических переходов в пленках CdTe закономерно снижаются от 1,51 до 1,47 эВ при увеличении толщины пленки от 5 до 20 мкм.

Следует отметить, что полученные значения ширины запрещенной зоны пленок CdTe оказываются достаточно близкими к значениям E_g , ранее определенным из спектров квантового выхода фототока $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ [7, 14, 15] и спектров оптического поглощения $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ [7, 14, 16—19] для электрохимически осажденных пленок теллурида кадмия. Так, значение E_g 1,50 эВ для наиболее тонких (2 мкм) пленок совпадает с полученным из оптических спектров в работах [7, 14] для пленки, толщиной 1 мкм. Снижение величины E_g до 1,44 эВ при

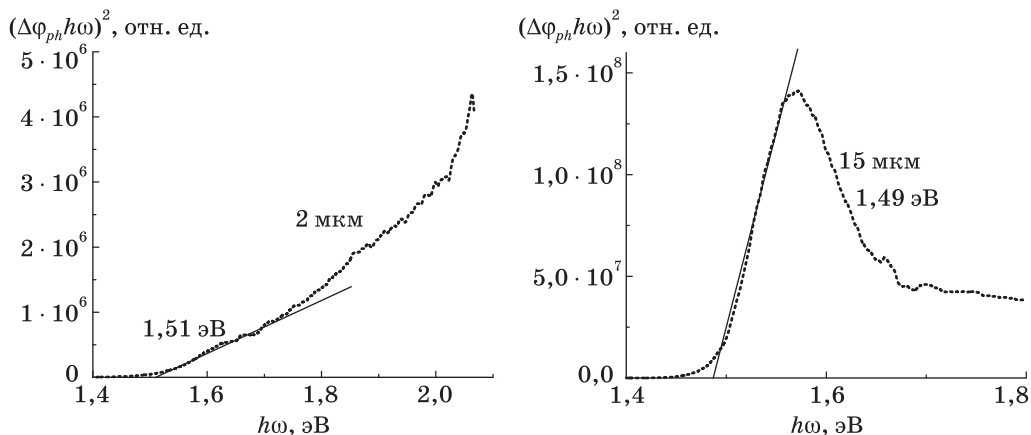


Рис. 2. Определение ширины запрещенной зоны CdTe по уравнению (10)

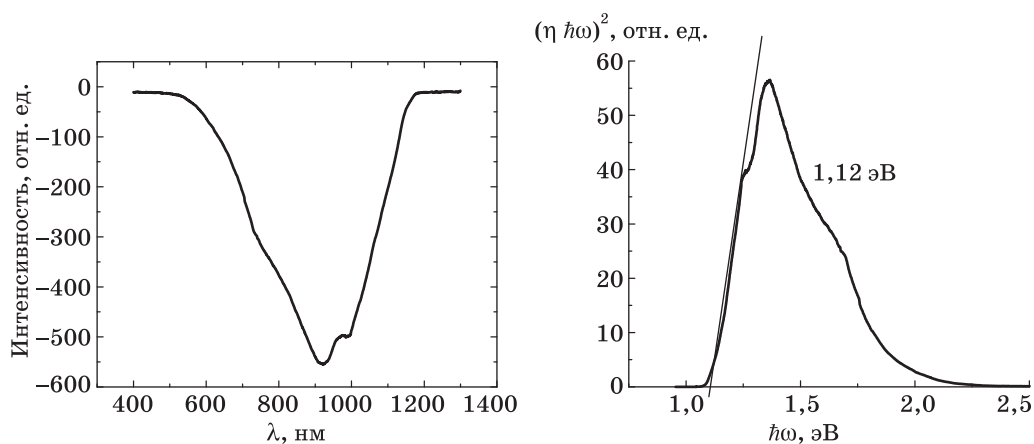


Рис. 3. Спектр фотопотенциала кремниевого электрода и его представление в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$

определении ее из спектров фототока [7] объясняется тем, что оптические измерения зондируют всю толщину пленки (использовались спектры пропускания), а фотоэлектрохимические — преимущественно приповерхностную (в пределах области пространственного заряда) область, которая может иметь большую дефектность по сравнению с объемной. Значения E_g 1,48 и 1,45 эВ получены из спектров поглощения в работах [17] и [19]. Уменьшение ширины запрещенной зоны CdTe с 1,56 до 1,39 эВ [16] объясняется повышением сверхстехиометрического содержания кадмия. С другой стороны, в работе [18] обнаружено снижение E_g с 1,64 до 1,50 эВ за счет снижения плотности дислокаций и повышения степени кристалличности при термообработке до 200 °С. Уменьшение E_g от 1,49 до 1,46 эВ происходит при переходе от бесхлорного электролита к хлоридсодержащему, использование которого приводит к повышению концентрации дырочных ловушек.

С целью верификации предложенного метода определения ширины запрещенной зоны из спектров фотопотенциала нами такого рода процедура была осуществлена для электродов на основе монокристаллического кремния. Типичный спектр фотопотенциала кремниевого электрода и результат обработки спектра с помощью соотношения (10) представлены на рис. 3. Экстраполяцией длинноволнового края спектра фотопотенциала в координатах $(\Delta\phi_{ph} \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ получено значение E_g , равное 1,12 эВ, что с точностью до сотых долей эВ соответствует данным литературы [10]. Таким образом, предложенный метод обеспечивает достаточно высокую точность определения ширины запрещенной зоны полупроводника и спектров его фотопотенциала.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения значений ширины запрещенной зоны и типа (прямые и непрямые) оптических переходов для полупроводниковых электродов на основе измерения спектральной зависимости электродного фото-

потенциала. Анализ спектров фотопотенциала экстраполяцией линейного участка $(\Delta\varphi_{ph} \hbar\omega)^n - \hbar\omega$ кривой на ось энергий позволяет определить значения ширины запрещенной зоны и тип (прямые при $n = 2$ либо непрямые при $n = 1/2$) полупроводниковых электродов.

2. Показано, что ширина запрещенной зоны электрохимически осажденного теллурида кадмия составляет 1,50 эВ при толщине 2 мкм и изменяется от 1,51 до 1,47 эВ при увеличении толщины пленки от 5 до 20 мкм. Предполагаемой причиной уменьшения E_g является увеличение концентрации дефектов при увеличении толщины пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Makuta I. D., Poznyak S. K., Kulak A. I. // *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40, № 11. P. 1761—1767.
2. Poznyak S. K., Kokorin A. I., Kulak A. I. // *J. Electroanal. Chem.* 1998. Vol. 442. P. 99—105.
3. Duffy N. W., Lane D., Ozsan M. E. et al. // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361—362. P. 314—320.
4. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S., Osipovich N. P. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2004. Vol. 565. P. 227—234.
5. Стрельцов Е. А., Пахомов В. П., Лазоренко-Маневич Р. М., Кулак А. И. // *Электрохимия*. 1983. Т. 19, № 3. С. 365—368.
6. Стрельцов Е. А., Пахомов В. П., Лазоренко-Маневич Р. М., Кулак А. И. // *Электрохимия*. 1983. Т. 19, № 2. С. 232—235.
7. Kattrmann A., Cowache P., Vedel J. et al. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. Vol. 387, № 1—2. P. 53—64.
8. Рабчинский С. М., Стрельцов Е. А. // *Весці НАН Беларусі*. 2009. Сер. хім. навук, № 2. С. 36—39.
9. Рабчинский С. М., Лисенков А. Д., Стрельцов Е. А., Косяченко Л. А. // *Весці НАН Беларусі*. 2007. Сер. хім. навук, № 3. С. 33—41.
10. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. *Фотоэлектродхимия полупроводников*. М. : Наука, 1983. 312 с.
11. Уханов Ю. И. *Оптические свойства полупроводников*. М. : Наука, 1977. 368 с.
12. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. // *Электрохимия*. М. : Химия, КолосС, 2008. 474 с.
13. Кулак А. И. *Электрохимия полупроводниковых гетероструктур*. Минск : Университетское, 1986. 191 с.
14. Kattrmann A., Cowache P., Mokili B. et al. // *J. Cryst. Growth*. 1995. Vol. 146. P. 256—261.
15. Rakhshani A. E. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. Vol. 11. P. 9115—9126.
16. Sharma R. K., Singh G., Rastogi A. C. // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 2004. Vol. 82. P. 201—215.
17. Soliman M., Kashyout A. B., Shabana M., Elgamal M. // *Renewable Energy*. 2001. Vol. 23. P. 471—481.
18. Kokate A. V., Asabe M. R., Hankare P. P., Chougule B. K. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2007. Vol. 68. P. 53—58.
19. Murali K. R., Jayasutha B. // *Mater. Sci. Semicond. Processing*. 2007. Vol. 10. P. 36—40.

Поступила в редакцию 02.02.2011.