

**Н.И. Карась**

## **ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫЙ ФОТОДИОДНЫЙ ЭФФЕКТ – ДВА ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФОТОЭФФЕКТА В МАКРОПОРИСТОМ КРЕМНИИ**

Обнаружено одновременное проявление двух поверхностных фотоэффектов в макропористом кремнии (МПК): отрицательной фотопроводимости (ФП) и поверхностно-барьерного фотодиодного (ПБФД) эффекта. Отрицательная ФП МПК проявлялась в том, что при освещении образца МПК его проводимость уменьшалась до значения меньшего, чем темновое. ПБФД эффект проявлял себя тем, что кривые люкс-амперных характеристик – зависимости ФП от интенсивности освещения – не совпадали при прямом и обратном направлениях тока, и с увеличением интенсивности освещения это расхождение увеличивалось. Полученные экспериментальные результаты объясняются образованием на поверхности полупроводника (МПК) инверсионного изгиба зон из-за прилипания на так называемых “медленных” поверхностных уровнях основных носителей заряда, что вызывает отрицательную ФП. С другой стороны, инверсионный *p*-слой, образующийся при этом, с объемом кремния *n*-типа создают индуцированный *p-n*-переход с весьма малой глубиной залегания (0,05 – 0,1 мкм), т.е. поверхностно-барьерный фотодиод.

**Ключевые слова:** макропористый кремний, отрицательная фотопроводимость, дебаевская длина экранирования, область пространственного заряда, инверсионный слой, поверхностно-барьерный фотодиодный эффект.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Отрицательная фотопроводимость (ФП) является весьма интересным поверхностным фотоэффектом и характеризуется тем, что при освещении полупроводника его проводимость не увеличивается, как это обычно происходит в полупроводниках, а уменьшается до значения меньшего, чем темновое. Экспериментально отрицательная ФП МПК была исследована в [1, 2], теоретически ФП полупроводников с учетом ряда поверхностных процессов, в том числе и прилипания носителей на поверхностных уровнях, была рассчитана в работах [3, 4]. В общем случае стационарная ФП полупроводников теоретически описывается выражением, состоящем из двух слагаемых, одно из которых описывает биполярную ФП (как в объеме, так и в области пространственного заряда (ОПЗ)), другое – монополярную, сосредоточенную в ОПЗ. Последнее слагаемое может быть как положительным, так и отрицательным (т.е. монополярная ФП может быть и положительной, и отрицательной) в зависимости от того, какой тип носителей заряда прилипает на поверхностных уровнях. Если более интенсивным будет прилипание основных носителей, то это ведет к отрицательной монополярной ФП. Отрицательная монополярная ФП возникает при инверсионном изгибе зон [5], когда на поверхностных уровнях прилипают основные носители заряда. Механизм поверхностного прилипания, приводящий к отрицательной ФП, состоит в следующем. Прилипание на поверхности носителей одного знака автоматически исключает из объемной проводимости носители другого знака, и перемещение незахваченных (свободных) возбужденных светом носителей становится возможным только параллельно поверхности в области  $< L_D$  (дебаевской длины экранирования) [5], т.е., отрицательная монополярная ФП – поверхностный фотоэффект.

Вторым поверхностным фотоэффектом (связанным с инверсионным каналом) является эффект, непосредственно лежащий в основе работы поверхностно-барьерного фотодиода (ПБФД) [6]. В поверхностно-барьерном фотодиоде *p-n*-переход расположен в приповерхностном слое на глубине равной примерно 0,05–0,1 мкм от поверхности полупроводника. Базой в таких приборах служит инверсионный слой  $L_i$  с толщиной, ограниченной неравенством  $L_i \leq 2L_D$  [7]. Принцип действия последнего основан на

внутреннем фотоэффекте в полупроводниках и разделении электронно-дырочных пар электрическим полем у поверхности. Очень важной сферой использования таких поверхностно-барьерных фотопреобразователей являются солнечные элементы, обладающие высокой фоточувствительностью в коротковолновой области спектра.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектом исследования были как периодические, так и непериодические структуры макропористого кремния (МПК), изготовленные из монокристаллического кремния с удельным сопротивлением  $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Параметры структур МПК сведены в таблицу.

Макропоры были сформированы методом электрохимического травления в растворе фтористоводородной кислоты [8]. Омические контакты индий – пористый кремний формировались следующим путем: 1) очистка поверхности пористого кремния в атмосфере водорода при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, 2) наложение маски на структуру МПК и вакуумное напыление In при температуре подложки  $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3) отжиг структуры индий – пористый кремний в атмосфере водорода при температуре  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин для диффузии In через слой  $\text{SiO}_x$  и улучшения адгезии In с макропористым кремнием. Коэффициент выпрямления на таких образцах не превышал 1,1. Использовались также омические контакты из сплава In с Ga, которые наносились механически на торцевые поверхности образцов размерами  $12\times 2\times 0,5 \text{ мм}$ . Коэффициент выпрямления этих контактов составлял также примерно 1,1.

Для исследования использовался метод с постоянным освещением (немодулированным) с помощью простейшей схемы с последовательным соединением источника напряжения (батарея), образца с сопротивлением  $r$  и нагрузочного сопротивления  $R$ , с которого снимался полезный сигнал с помощью нановольтметра В2-38. Измерения проводились в режиме максимальной чувствительности при  $R = r$ . В качестве источника света использовались четыре светодиода: инфракрасный, красный, зеленый и синий с длинами волн  $0,93$ ;  $0,66$ ;  $0,57$  и  $0,4 \text{ мкм}$  соответственно. В качестве инфракрасного использовался светодиод АЛ-106 В с максимальной мощностью излучения  $0,6 \text{ мВт}$  при токе через светодиод  $100 \text{ мА}$ . В пересчете на интенсивность излучения в наших экспериментах последняя составляла от  $5,4\cdot 10^{13}$  до  $4,35\cdot 10^{15} \text{ квант}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$ . При измерении свет направлялся перпендикулярно большой поверхности образца. Интенсивность излучения регулировалась током светодиода.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены люкс-амперные характеристики (ЛАХ) периодической структуры МПК №1, измеренные на трех разных длинах волн. Как видно из рисунка, на длинах волн  $0,93$  и  $0,66 \text{ мкм}$  получены положительные значения ФП (кривые 1, 2), а на длине волны  $0,57 \text{ мкм}$  (зеленый свет) получена отрицательная ФП (кривая 3).

На рис. 2 представлены ЛАХ непериодической структуры МПК №2, измеренные на длинах волн  $0,4$  и  $0,57 \text{ мкм}$ . Как видно из этого рисунка, на обеих длинах волн наблюдается отрицательная ФП. Причем, видно различие между ЛАХ, измеренных на разных длинах

Таблица. Параметры структур макропористого кремния.

Номер структуры	Толщина $H$ , мкм	Глубина пор, $h_p$ , мкм	Диаметр пор, $D_p$ , мкм	Концентрация пор, $N_p$ , $\text{см}^{-2}$	Период, $a$ , мкм
1	420	62	2	$5\cdot 10^6$	4
2	580	70	2-3	$3,5\cdot 10^6$	–

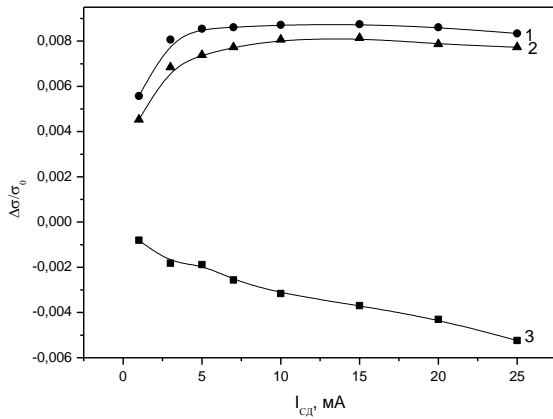


Рис. 1. Люкс-амперные зависимости периодической структуры МПК № 1: 1 –  $\lambda = 0,93$  мкм, 2 – 0,66, 3 – 0,57.

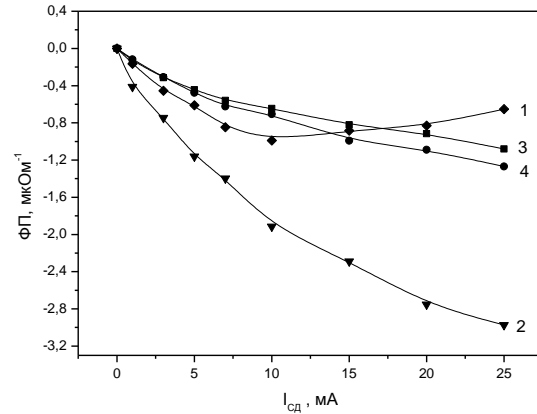


Рис. 2. Люкс-амперные зависимости неперидической структуры МПК №2: 1, 2 –  $\lambda = 0,4$  мкм, 3, 4 – 0,57 мкм при прямом (2, 1) и обратном (4, 3) направлении тока через образец.

волн. Если для ЛАХ, измеренных при 0,57 мкм, наблюдается примерное совпадение кривых для прямого и обратного направления тока (кривые 3, 4), то для ЛАХ на длине волны 0,4 мкм наблюдается сильное расхождение кривых, измеренных при прямом и обратном направлениях тока через образец (кривые 1, 2), которое увеличивается с ростом интенсивности освещения образца, т.е., наблюдается фотодиодный эффект. Таким образом, на длине волны 0,57 мкм (кривые 3, 4) наблюдается отрицательная ФП, а на длине волны 0,4 мкм (кривые 1, 2) наблюдается одновременно и отрицательная ФП, и фотодиодный эффект.

Обнаруженные нами отрицательная ФП и ПБФД эффект на длине волны 0,4 мкм (рис. 2, кривая 1, 2), которые одновременно проявляются в прямом эксперименте, на наш взгляд, имеют общую причину – они возникают в приповерхностных слоях полупроводника и проявляются при сильном поверхностном поглощении света. Глубина поглощения излучения с длиной волны 0,93; 0,66; 0,57 и 0,4 мкм соответственно равна 30; 3,5; 1,6 и 0,1 мкм. Эффект отрицательной ФП мы трактуем как поверхностный эффект и считаем, что отрицательная ФП сосредоточена в области пространственного заряда. Доказательством этого является тот факт, что отрицательная ФП проявляется только в том случае, когда свет поглощается в ОПЗ. Еще одним аргументом в пользу поверхностной природы отрицательной ФП является наличие долговременных релаксаций (10 мин) ФП, которые наблюдались при измерении ФП. Как известно [9], существуют так называемые “медленные” поверхностные уровни, вызывающие временные релаксации фотопроводимости из-за того, что затруднен обмен носителями между этими уровнями и зоной проводимости в объеме полупроводника. В наших экспериментах наблюдались такие долговременные релаксации ФП при включении и выключении освещения. Кроме того, локальные энергетические уровни на поверхности и связанный с ними поверхностный заряд приводят к изгибу энергетических зон вблизи поверхности, и при определенном значении изгиба зон возникает инверсионный слой на поверхности полупроводника.

На наш взгляд, одновременное проявление двух поверхностных фотоэффектов связано с образованием инверсионного слоя  $p$ -типа, который компенсирует отрицательный заряд основных носителей, прилипших на “медленных” поверхностных уровнях, и является причиной монополярной отрицательной ФП, локализованной в приповерхностном слое толщиной равной дебаевской длине экранирования. С другой стороны, инверсионный слой  $p$ -типа образует с объемом кремния  $n$ -типа индуцированный  $p$ - $n$ -переход с весьма малой

глубиной залегания (0,12 мкм), который проявляет поверхностно-барьерный фотодиодный эффект.

Проанализируем более детально полученные нами положительные и отрицательные значения ФП, а также фотодиодный эффект в зависимости от соотношения между дебаевской длиной экранирования, толщиной области пространственного заряда (ОПЗ) и глубиной поглощения излучения. Дебаевская длина экранирования рассчитывается по формуле [9]:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 n_0}} . \quad (1)$$

В нашем случае ( $n_0 = 1,34 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 13,7$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ) получаем значение  $L_D = 0,12 \text{ мкм}$ .

Равновесное значение толщины ОПЗ согласно [7] представляется в виде

$$W = 2L_D \sqrt{2 \ln \lambda^{-1}} , \quad (2)$$

где  $\lambda = n_i/n_0$ .

Величине  $W$  соответствует поверхностный изгиб зон [7]

$$Y_s = 2 \ln \lambda , \quad (3)$$

соответствующий началу образования равновесного инверсионного слоя. В нашем случае  $Y_s = -22,8$ . Расчет по формуле (2) дает значение  $W = 1,146 \text{ мкм}$ , превосходящее дебаевскую длину экранирования ( $L_D = 0,12 \text{ мкм}$ ) в 9,54 раза.

В работе выделено три характерных случая проявления фотоэлектрических эффектов в МПК в зависимости от соотношения между толщиной обедненного слоя  $W$  (1,146 мкм), дебаевской длиной экранирования  $L_D$  (0,12 мкм) и глубиной поглощения излучения  $1/k$  ( $k$  – коэффициент поглощения), которые были реализованы в прямом эксперименте при измерении ЛАХ. Положительная ФП проявлялась на длине волны 0,66 и 0,93 мкм при глубине поглощения 3 и 30 мкм, что примерно равно  $2,6W$  и  $26W$  соответственно. Отрицательная ФП наблюдалась на длине волны 0,57 мкм при глубине поглощения 1,6 мкм, что соответствует  $1,4W$ . И одновременно оба поверхностных взаимосвязанных фотоэффекта, отрицательная ФП и ПБФД эффект, проявились в условиях сильного поверхностного поглощения ( $1/k = 0,1 \text{ мкм}$ ), при котором глубина поглощения излучения примерно равна толщине инверсионного слоя и дебаевской длине экранирования (0,12 мкм). Обобщая, можно так представить условия проявления качественно разных фотоэффектов в МПК:

1. Положительная ФП при  $1/k \gg W$ .
2. Отрицательная ФП при  $1/k \approx W$ .
3. Отрицательная ФП и ПБФД эффект при  $1/k \approx L_D$ .

## ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено одновременное проявление двух взаимосвязанных поверхностных фотоэффектов в структурах макропористого кремния: отрицательной ФП и поверхностно-барьерного фотодиодного эффекта.

2. Причиной взаимосвязанности этих поверхностных фотоэффектов в макропористом кремнии является наличие инверсионного слоя в приповерхностной области с толщиной примерно равной дебаевской длине экранирования.

3. Условия одновременного проявления этих фотоэффектов: инверсионный изгиб зон, прилипание на “медленных” поверхностных уровнях основных носителей заряда, сильное поверхностное поглощение света на глубине дебаевской длины экранирования.

**N.I. Karas**

**NEGATIVE PHOTOCONDUCTIVITY AND SURFACE-BARRIER  
PHOTODIODE EFFECT – TWO INTERRELATED SURFACE  
PHOTOEFFECTS IN MACROPOROUS SILICON**

The simultaneous display of two surface photoeffects in macroporous silicon – negative photoconductivity and surface-barrier photodiode effect – have been observed. Negative photoconductivity is manifested itself in the fact that when illuminating the sample of macroporous silicon, its conductivity decreased to a value smaller than the dark one. Surface-barrier photodiode effect manifested itself in the fact that the curves of lux-ampere characteristics – dependence of photoconductivity on the intensity of illumination – did not coincide in the case of the forward and reverse current and with the light intensity increase this difference is risen. The experimental results are explained by formation of the inversion band bending on the surface of semiconductor (macroporous silicon) due to capture of the majority carriers at the so-called slow surface levels, which causes negative photoconductivity. On the other hand, this formed inversion *p*-layer together with *n*-type silicon bulk create an induced *p-n* junction with the very small depth (0.05 – 0.1  $\mu\text{m}$ ), i.e. surface-barrier photodiode.

**Keywords:** macroporous silicon, negative photoconductivity, Debye screening length, space charge region, inversion layer, surface-barrier photodiode effect.

1. *Карась Н.И.* Положительная и отрицательная фотопроводимость в макропористом кремнии // Тез. доп. VI Української наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН), Чернівці, 30 вересня – 4 жовтня 2013 р. – С. 276-277.
2. *Карась Н.И.* Отрицательная фотопроводимость в структурах макропористого кремния // Нові технології. – 2010. – №1. – С. 118-123.
3. *Зуев В.О., Саченко А.В.* Теоретичне дослідження поверхнево-чутливих фотоефектів у Si // УФЖ. – 1973. – **18**, №10. – С. 1680-1687.
4. *Саченко А.В., Снитко О.В.* Фотозффекты в приповерхностных слоях полупроводников. – Киев: Наук. думка, 1984.
5. *Литовченко В.Г., Ляшенко В.И.* Прилипание неравновесных носителей тока на поверхности германия // ФТТ. – 1962. – **4**, № 8. – С. 1985-1993.
6. *Матвеев О.А., Рывкин С.М., Тархин Д.В.* Малоинерционные поверхностно-барьерные германиевые фотодиоды // Радиотехника и электроника. – 1964. – **9**, №5. – С. 895-896.
7. *Свойства структур металл – диэлектрик – полупроводник: монография / Под ред. Г.А. Ржанова.* – М.: Наука, 1976.
8. *Карачевцева Л.А., Литвиненко О.А., Маловичко Э.А.* Стабилизация электрохимического процесса формирования макропор в n-Si // Журн. теор. и эксперим. химии. – 1998. – **34**, №5. – С. 314-318.
9. *Пека Г.П.* Физика поверхности полупроводников. – К.: Изд-во Киевского университета, 1967.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины  
проспект Науки, 41  
03028 Киев  
E-mail: nikar@isp.kiev.ua

Получено 24.04.2014