

7. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Содержание

7.1. Лабораторная работа "Фотопроводимость"	3
7.1.1. Юстировка и градуировка оптической схемы	5
7.1.2. Измерение спектров	7
7.1.3. Обработка результатов измерений	8
7.1.4. Требования к отчету	9
7.1.5. Контрольные вопросы	10
7.2. Проводимость и фотопроводимость полупроводников	11
7.2.1. Величина и температурная зависимость темновой проводимости полупроводников	13
7.2.1.1. Подвижность	13
7.2.1.2. Концентрация носителей	15
7.2.1.3. Величина темновой проводимости	17
7.2.1.4. Температурная зависимость темновой проводимости	18
7.2.2. Фотопроводимость	20
7.2.2.1. Подвижность неравновесных носителей	21
7.2.2.2. Концентрация фотогенерированных неравновесных носителей	22
7.2.2.3. Распределение фотогенерированных носителей по глубине.	25
7.2.2.4. Спектр фотопроводимости	26
7.2.3. Определение ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения и фотопроводимости	29
7.2.3.1. Определение по границе поглощения	29
7.2.3.2. Определение по границе фотопроводимости	33
Литература	35

Цель работы:

1. Ознакомиться с особенностями энергетического строения полупроводников и способами управления их проводимостью.
2. Ознакомиться с явлением внутреннего фотоэффекта в полупроводниках, с его механизмом и параметрами полупроводника, определяющими его фоточувствительность.
3. Ознакомиться с методом исследования спектра фоточувствительности, с оптическим и фотоэлектрическим способом определения ширины запрещенной зоны полупроводника.
4. Провести измерения спектра поглощения и спектра фотопроводимости и определить ширину запрещенной зоны полупроводника.

Данное пособие содержит описание лабораторной работы и изложение основ теории проводимости и фотопроводимости полупроводников, которое будет полезно для понимания изучаемых явлений.

Кроме того, Вам могут понадобиться и другие пособия из числа размещенных на сайте 2-й физ. лаборатории в разделе "книги". Ссылки на них будут даны в тексте.

И обязательно нужно ознакомиться с терминологией, применяемой при описании спектральных приборов и электронных свойств твердых тел (см. разделы "Термины и определения" в [1, 2]).

7.1. Лабораторная работа "Фотопроводимость"

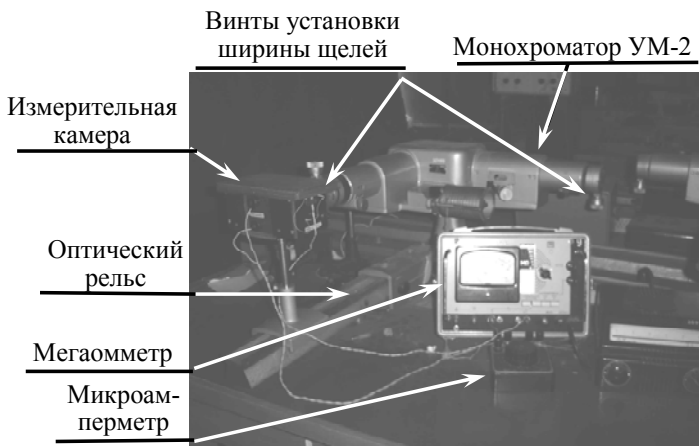


Рис. 7.1.1. Общий вид измерительной установки.

Общий вид установки показан на рис. 7.1.1, оптическая схема – на рис. 7.1.2.

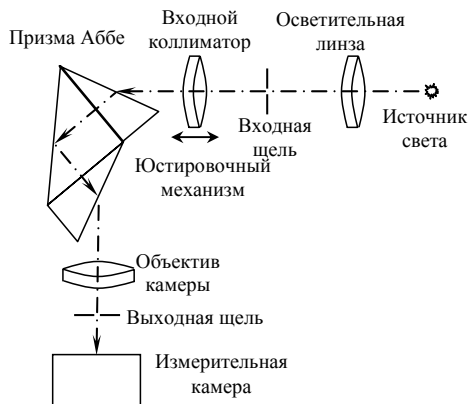


Рис. 7.1.2. Блок-схема установки.

Источники света – сменные. Для градуировки монохроматора нужен источник линейчатого спектра, ртутная лампа низкого давления. Для измерения спектра поглощения – источник непрерывного спектра, лампа накаливания.

Осветительная линза нужна для эффективного заполнения монохроматора светом.

Монохроматор УМ2 – призмный. Его схема и устройство описаны в [3], раздел 2.4.3.2.

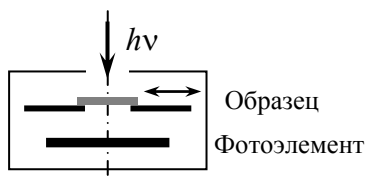


Рис. 7.1.3. Измерительная камера с образцом.

Схема измерительной камеры представлена на рис. 7.1.3. Это – закрытый контейнер, в котором установлен фотоэлемент для измерения интенсивности света и передним, на подвижной рамке – кристалл. Его можно ввести под пучок света, либо убрать, пропустив свет прямо на фотоэлемент. Ручка передвижения образца не показана.

На рисунках не показаны также источники питания ламп и измерительные приборы, ламповый мегаомметр, измеряющий сопротивление кристалла и прибор для измерения тока фотоэлемента.

Вам предстоит

- отъюстировать оптическую схему прибора;
- проградуировать монохроматор по спектру ртутной лампы;
- при освещении светом лампы накаливания измерить спектры поглощения (пропускания) кристалла и фотопроводимости;

- по измеренным спектрам определить ширину запрещенной зоны кристалла.

7.1.1. Юстировка и градуировка оптической схемы

Лампа и фокусирующая линза закрепляются на оптическом рельсе, установленном так, что его ось совпадает с направлением входного луча монохроматора. Следовательно, и лампу, и линзу достаточно установить на оси рельса, проверив это визуально. Сначала нужно установить ртутную лампу, лампа накаливания потребуется позже.

Для юстировки осветителя входную щель нужно закрыть крышкой с нанесенным перекрестием и, перемещая и лампу, и линзу, добиться того, чтобы перекрестие было освещено наиболее ярко, узкой вертикальной полоской. Сняв крышку, полезно убедиться, что щель хорошо освещена.

Апертура УМ-2 невелика, так что линза может стоять на расстоянии 20-30 см. от входной щели.

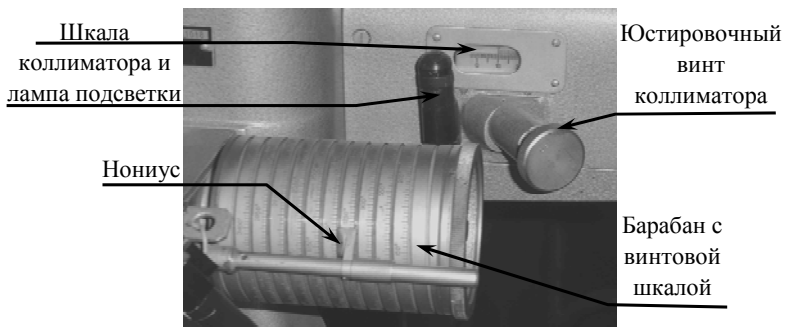


Рис. 7.1.4. Элементы управления монохроматора УМ-2

Затем нужно настроить монохроматор, см. рис. 7.1.4.

Коллиматор на входном луче УМ-2 – линзовый, так что обладает хроматической аберрацией, его оптимальное положение

зависит от выбранного рабочего интервала длин волн. В приборе предусмотрен юстировочный винт и шкала. Можно заранее отъюстировать прибор и найти эти оптимальные положения. Такая работа проделана заранее и Вам будет предоставлена таблица длин волн и оптимальных положений коллиматора.

Привод *сканирующего механизма* снабжен барабаном со спиральной шкалой и нониусом, позволяющим провести точный отсчет положения барабана, т.е. и длину волны на выходе, если градуировка произведена.

Градуировку нужно провести во всей видимой области, по всем видимым линиям ртути. Провести ее следует в 2 этапа. Сначала визуально, затем – по показаниям фотоэлемента.

Для визуальной градуировки нужно установить входную щель по возможности, узкой, а выходную – широкой. Отодвинув измерительную камеру, Вы сможете увидеть спектральные линии, попадающие в выходную щель, и определить диапазон положений барабана, соответствующих видимой области и реперным линиям. Затем можно сузить выходную щель так, чтобы ее ширина немного превышала ширину линий. Отсчеты барабана, соответствующие спектральной линии, удобно определять как полусумму положений, при которых линия касается левого и правого ножей щели. Либо – исчезает слева и справа. Лучше провести отсчет обоими способами и усреднить результат.

При этом необходимо записать ширину установленной выходной щели и все промежуточные отсчеты моментов появления/исчезновения линий из поля зрения.

Нужно помнить, что любое механическое устройство обладает таким дефектом, как люфт. При вращении барабана в разные стороны одному и тому же положению призмы будут соответствовать разные отсчеты по шкале. ***И при градуировке, и при работе нужно выставлять желаемое положение призмы вра-***

щением барабана в одну сторону. В какую – не важно. Выберите что-либо определенное.

Градуировка по показаниям фотоэлемента проводится при узких щелях. Нужно поставить на место измерительную камеру и отодвинуть кристалл. Зная приближенно, где находятся спектральные линии, Вы можете уточнить их положение, медленно вращая барабан и отмечая его положение на максимуме сигнала.

При обработке результатов, строя градуировочную кривую, не старайтесь линеаризовать ее. Лучше подойдет парабола 2-го или 3-го порядка. Но при измерениях можно считать ее достаточно прямолинейной и исходя из этого, определить, какой поворот барабана соответствует изменению λ на 5 нм. С таким шагом (не более) нужно будет измерять спектры.

По окончании градуировки нужно для 2÷3-х ширин щелей (входная и выходная устанавливаются одинаковыми) замерить их спектральную ширину, промерить контуры спектральной линии в красной, зеленой и синей областях. Это позволит Вам в дальнейшем определить спектральную ширину щелей, которую Вы будете использовать при регистрации спектров.

7.1.2. Измерение спектров

Эта часть работы начинается с замены ртутной лампы лампой накаливания и юстировки ее положения для наиболее яркого освещения щели.

Спектры, естественно, имеет смысл измерять только в области фоточувствительности кристалла. Поэтому и начинать работу нужно с измерения спектров фотопроводимости и прозрачности кристалла, а не интенсивности падающего света.

Поставив на место измерительную камеру, прежде всего нужно найти оптимальное рабочее положение образца, при котором он (и несущая его рамка) менее всего диафрагирует луч, падающий на неподвижно установленный фотоэлемент.

Найдя это положение, можно выставить рабочие ширины щелей. Они должны быть одинаковы, а ширина – такой, чтобы сигнал был побольше, но мегаомметр не "зашкаливал" и в области максимального сигнала. Знание рабочих ширин щелей позволит Вам при обработке данных определить спектральную ширину щелей в длинно- и коротковолновых участках рабочего диапазона.

Убедитесь, что без освещения сопротивление неизмеримо велико и запишите ток фотоэлемента. Если он будет "плавать", то темновой отсчет придется проверять на каждой точке, перекрывая свет заслонкой у входной щели УМ-2.

Регистрировать нужно одновременно и сопротивление кристалла $\rho_{\text{фото}}(\lambda)$, и сигнал фотоэлемента $I(\lambda)$ во всей спектральной области, где фотосопротивление измеримо. ***Шаг сканирования между точками отсчета не должен превышать 5 нм!***

Измерив спектр фотосигнала, нужно отодвинуть образец и измерить, ***при тех же длинах волн***, интенсивность падающего света I_0 .

7.1.3. Обработка результатов измерений

Вам нужно построить, в зависимости от длин волн, спектры поглощения и фоточувствительности кристалла.

Градуировка шкалы монохроматора проводится обычным способом – интерполяцией полученных данных, положений известных линий ртутного спектра (например, программой Origin). Для интерполяции не следует брать полином выше 3-й степени. Результат интерполяции – коэффициенты интерполяционной кривой и среднеквадратичное отклонение.

Длины волн, при которых производились дальнейшие измерения должны быть определены вычислением по градуировочной кривой (не "на глаз" по нарисованному графику).

Спектр поглощения кристалла в этой работе измерен быть не может, но нам достаточно знать затухание потока излучения при прохождении сквозь кристалл, величину $K = 1 - \frac{I}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0}$.

Оптическую ширину запрещенной зоны можно определить по спектру этой величины. Подробнее о критериях определения ΔE_g см. п. 7.2.3.1 на стр. 29.

Спектр фотопроводимости – отношение измеренной Вами величины $\frac{1}{\rho(\lambda)}$ к интенсивности поглощенного света. Подробнее о критериях определения ΔE_g по фотоэлектронной чувствительности см. п. 7.2.3.2 на стр. 33.

7.1.4. Требования к отчету

Отчет должен содержать:

1. Оптическую схему установки.
2. Градуировочную кривую монохроматора, параметры интерполяционной кривой и ширина щелей, установленных при измерении спектров.
3. Таблицу результатов измерений и их обработки. В том числе – результаты вычисления интенсивности поглощенного света, используемые при вычислении величины фоточувствительности.
4. Спектры поглощения и фоточувствительности образца. На них должны быть отмечены точки на кривых, соответствующие ширине запрещенной зоны и указаны их длины волн и номера точек (по таблице результатов).
5. На одном из спектров д.б. указаны, в единицах длин волн и в энергетических единицах, величины спектральной ширины щели в длинно- и коротковолновой областях.

7.1.5. Контрольные вопросы

- почему спектр величины затухания света K нельзя считать спектром коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$? В чем разница?

- каков механизм возникновения фотопроводимости? Можно ли наблюдать увеличение проводимости при освещении металлов?

- интенсивность поглощенного света можно измерять в энергетических единицах, либо – как число квантов, поглощаемых в единицу времени. Как будут различаться спектры фоточувствительности, отнесенные к поглощаемой энергии, либо – к квантовому потоку?

- как и почему фоточувствительность зависит от длины волны?

7.2. Проводимость и фотопроводимость полупроводников

В твердых телах атомы довольно прочно связаны друг с другом. Например, у Fe, Ti, Ge теплота испарения равна примерно 3,5 эВ/атом, у Si – более 4 эВ/атом¹. Это – энергия связи атомов с их окружением, обусловленная перекрыванием облаков валентных электронов. Вследствие столь существенного перекрывания возникает расщепление их атомных уровней энергии и образование разрешенных энергетических зон шириной (в "классических" полупроводниках, используемых в технике) в несколько эВ.

Существенно, что в каждой зоне количество различных разрешенных квантовых состояний электронов равно N , числу атомов, образовавших эту зону. Согласно принципу Паули² в каждой зоне могут одновременно находиться, с учетом двух возможных ориентаций спина, $2N$ электронов, не более.

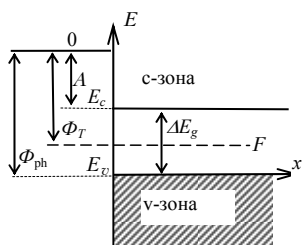


Рис. 7.2.1. Энергетическая диаграмма полупроводника.

В зависимости от химического состава и структуры кристалла, верхние энергетические зоны могут быть заполнены либо частично, либо целиком. В первом случае (см. п. 5.4.2 в пособии [2]) мы получим металл, во втором – полупроводник.

¹ Эти данные в разных источниках несколько различаются, хоть и приводятся с точностью до 3-4 знака.

² Принцип Паули (принцип запрета) — один из фундаментальных принципов квантовой механики, согласно которому два и более тождественных фермиона (частицы с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии.

Энергетическая диаграмма полупроводника может быть изображена как на рис. 7.2.1.

В отсутствие возбуждения и при низкой температуре электроны занимают состояния с минимально возможными энергиями и угловое распределение их скоростей centrosymmetricно. Средняя скорость равна нулю, ток отсутствует.

Если заполненные и свободные электронные состояния, как в металлах, не разделены существенным энергетическим интервалом, то свободные состояния доступны для электронов и при сколь угодно слабом возбуждении. Следовательно, и слабое электрическое поле может увеличить энергию электронов и нарушить симметрию их распределения по скоростям. Возникнет электрический ток.

Если же для возбуждения электронов нужна большая (по сравнению с kT) энергия, то изменить симметричное распределение электронов по скоростям не возможно. Все доступные состояния заняты. Проводимость равна нулю.

Если же мы освободим часть состояний верхней заполненной зоны, называемой *валентной, или v -зоной*, то ситуация изменится. Электрическое поле сможет управлять распределением возникших *дырок* v -зоны, появится отличная от нуля проводимость. В той или иной мере, в ней участвуют все оставшиеся валентные электроны, но свобода их перераспределения по состояниям ограничена малым количеством вакансий, дырок. Поэтому описывать реакцию ансамбля валентных электронов на внешние воздействия удобнее с помощью аппарата, разработанного для описания поведения отдельных частиц (квазичастиц), применяя его к описанию поведения этих *дырок*. Им приписывается, соответственно, положительный заряд, так как они возникают как недостаток отрицательно заряженных электронов в исходно нейтральной системе.

Создать дырки в v -зоне можно, например, возбуждением электронов в ближайшую зону более высоких энергий. Ее называют *зоной проводимости, с-зоной*, или *свободной зоной*. В ней распределение по скоростям малого количества заброшенных туда электронов никак не ограничено принципом Паули, так что они тоже принимают участие в образовании электрического тока.

Таким образом, в полупроводниках в проводимости участвуют не все электроны кристалла, а только электроны, возбужденные в c -зону, и дырки в ансамбле электронов v -зоны. Их называют *носителями заряда* или просто *носителями*.

В реальных полупроводниках концентрации носителей, электронов (n) и дырок (p) (см. раздел 5.7), малы по сравнению с их концентрациями в металлах и могут быть существенно изменены внешними воздействиями. На управлении их концентрацией или распределением по энергиям и скоростям основано действие всех полупроводниковых электронных устройств.

Нас будут интересовать воздействия температуры и освещения.

7.2.1. Величина и температурная зависимость темновой проводимости полупроводников

Полная проводимость – сумма электронной и дырочной:

$$\sigma(T) = \sigma_n(T) + \sigma_p(T) = e(\mu_n(T)n(T) + \mu_p(T)p(T)) \quad (7.2.1)$$

Она зависит не только от концентрации носителей, но и от их подвижностей, $\mu_n(T)$ и $\mu_p(T)$.

7.2.1.1. Подвижность

Подвижность – средняя скорость, набираемая носителями в единичном поле, коэффициент пропорциональности между приложенным полем и средней скоростью их дрейфа,

$$\langle v \rangle = \mu E, \quad \mu = \frac{\langle v \rangle}{E} \left[\frac{cm^2}{B \cdot c} \right]. \quad (7.2.2)$$

Это – средняя скорость носителей в единичном внешнем поле.

В равновесном состоянии средняя скорость носителей равна нулю. В поле это симметричное распределение начинает смещаться по направлению действующей силы. Весь ансамбль начинает дрейфовать со все возрастающей скоростью. Но до бесконечности она возрасти не может. В реальном кристалле всегда имеются нарушения идеальной структуры, рожденные либо колебаниями решетки (см. п. 5.5 в [2]), либо дефектами структуры (п. 5.6.3 в [2]), на которых носители рассеиваются.

Можно считать, что время свободного пробега носителей между столкновениями, τ_n и τ_p , не зависит от набранной скорости и что при столкновении с решеткой носитель полностью теряет эту неравновесную, набранную скорость. Следовательно,

$$\langle v \rangle = \frac{eE}{m^*} \tau, \quad \mu_n = e\tau_n / m_n^* \quad \mu_p = e\tau_p / m_p^*. \quad (7.2.3)$$

Здесь m_n^* и m_p^* - эффективные массы электрона и дырки соответственно (см. п. 5.4.1.6 в [2]).

В (7.2.1) отмечено, что и проводимость, и определяющие ее параметры, – подвижность и концентрации носителей, зависят от температуры. Но зависимость $\mu(T)$ много слабее, чем $n(T)$ и $p(T)$, и не столь однозначна. При разных механизмах рассеяния может различаться и направление изменения. Она растет с температурой, если преобладает рассеяние на заряженных примесях и падает, если основную роль играет рассеяние на фононах, тепловых колебаниях решетки. Обычно это – степенная зависимость, $\mu \approx Const \cdot T^{\mp 3/2}$, но на рассеяние влияет очень много факторов,

так что сколько-нибудь универсальной взаимосвязи быть не может.

В дальнейшем мы, в основном, не будем анализировать и вообще учитывать температурную зависимость подвижности.

7.2.1.2. Концентрация носителей

Статистика носителей рассмотрена в п. 5.7 пособия [2]. В первом приближении можно считать, что для концентрации носителей справедливы выражения

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right), \quad p = N_v \exp\left(\frac{E_v - F}{kT}\right), \quad (7.2.4)$$

полученные для случая, который мы назвали "далеким от вырождения", т.е. когда концентрации носителей в зонах малы для того, чтобы принцип Паули как-либо существенно влиял на их энергетическое распределение. Это приближение оправдано с точностью не хуже 5 %, если и $E_c - F > 3kT$, и $F - E_v > 3kT$.

Величины

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \quad \text{и} \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \quad (7.2.5)$$

в (7.2.4) – **эффективные плотности состояний** соответственно в с- и v-зонах, m_n и m_p – эффективные массы носителей в этих зонах.

Плотности состояний оказываются невелики. Подставив в (7.2.5) универсальные постоянные, получим:

$$N_c \approx 2,51 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_{n,p}}{m_0} \frac{T}{300} \right)^{3/2} \text{ см}^{-3}. \quad (7.2.6)$$

Если справедливо наше предположение, что $E_c - F > 3kT$, и $F - E_v > 3kT$, а эффективные массы $m_{n,p} \approx 0,1m_0$, то концентрация носителей при комнатной температуре (293 К) не превысит $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Энергия Ферми F в (7.2.4) – средняя энергия электронов, проявляющаяся в реакциях обмена электроном с внешней средой или энергия связи электронов. Так, ток термоэлектронной эмиссии (см. п. 5.4.1.7 в [2]) равен

$$j = \frac{4\pi m_0 e k^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(\frac{F}{kT}\right) = AT^2 \cdot \exp\left(\frac{F}{kT}\right). \quad (7.2.7)$$

Здесь энергия Ферми отсчитывается от уровня потенциальной энергии электрона в вакууме, так что работа выхода электронов в вакуум $\Phi = -F$.

В собственных полупроводниках (в которых $n = p$) уровень Ферми находится близ середины запрещенной зоны (п. 5.7.1.3 в [2]). В примесных он, в общем случае, может находиться где угодно. Легирование донорными примесями (см. п.п. 5.6.3.1 и 5.7.2 в [2]) смещает его вверх, акцепторными – вниз. При малой концентрации примесей и высокой температуре можно приблизиться к ситуации $n \approx p$, так что он может стремиться практически к положению в собственном полупроводнике. Кроме того, и в веществах с большой концентрацией примесей уровень Ферми может быть смещен к середине запрещенной зоны при невысоких температурах. Такие полупроводники называют компенсированными, в них концентрации доноров и акцепторов делаются примерно одинаковыми, так что все доноры могут ионизоваться, отдав электроны акцепторам. Носители в зонах при этом, как и в собственных полупроводниках, могут образовываться только при возбуждении зона-зона.

В собственных или компенсированных полупроводниках концентрации носителей оказываются крайне малыми. Так, в Si ширина запрещенной зоны равна примерно 1,12 эВ и если уровень Ферми находится в середине зоны, то экспонента в (7.2.4) равна при комнатной температуре примерно 10^{-10} . следовательно, легированием можно изменять концентрации носителей в невырожденных полупроводниках на много порядков!

Из (7.2.4) можно получить так называемый **закон действующих масс** – произведение концентраций обоих типов носителей не зависит от положения уровня Ферми, а только от ширины зоны и температуры:

$$np = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) = 4 \frac{(2\pi kT)^3}{(2\pi\hbar)^6} (m_n m_p)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right) \quad (7.2.8)$$

7.2.1.3. Величина темновой проводимости

Оценим по порядку величины электронную проводимость для собственного (чистого) Ge, при комнатной температуре, $T = 293K$. Необходимые для этого величины: $m_n^* \cong 0,2m_0$, $\mu_n \cong 1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, $\Delta E_g \cong 0,69 \text{ эВ}$.

Подвижность дырок меньше, чем подвижность электронов, но эффективная масса больше. Поскольку нас интересует только оценка порядка величины, будем считать, что проводимость дырок такая же, как и электронов, а полная – вдвое больше электронной.

$$\begin{aligned} \sigma_n &= e\mu_n n = e\mu_n N_c \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \approx \\ &\approx e\mu_n \cdot 2,51 \cdot 10^{19} \left(\frac{Tm_{n,p}}{300m_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right) \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ 1/Ом}\cdot\text{см} \quad (7.2.9) \end{aligned}$$

Полная проводимость собственного Ge оказалась равной примерно 10^{-3} (Ом·см)⁻¹. Это на 7-8 порядков меньше, чем у конструкционных металлов.

Если Ge легировать мелкими (с малой энергией ионизации) донорами концентрацией $N_d \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, то проводимость возрастет в 20000 раз! А это всего $2 \cdot 10^{-6}$ от концентрации собственных атомов, т.е. такое вещество по общим химическим меркам следует считать очень чистым.

В Si, GaAs запрещенные зоны еще шире (1,12 и 1,4 эВ), так что можно считать, что эти полупроводники могут обладать только примесной проводимостью. Собственная пренебрежимо мала. А примесная – обязательно однополярна, см. **закон действующих масс**, соотношение (7.2.8), и уровень Ферми при этом должен находиться близ какой-либо зоны. Разность энергий Ферми и работ выхода электронов из одинаковых полупроводников, но с разными типами проводимости – порядка ширины запрещенной зоны.

7.2.1.4. Температурная зависимость темновой проводимости

В неплохом приближении можно считать, что температурная зависимость подвижности носителей много слабее, чем зависимость их концентрации. Так что будем считать, что зависимости концентраций и проводимости примерно одинаковы.

Статистика носителей рассмотрена в п. 5.7 пособия [2], где показано, что в общем случае концентрацию (в электронном по-

лупроводнике) можно описать кривой типа изображенной на рис. 7.2.2. В дырочном так же будет изменяться концентрация дырок.

При низких температурах концентрация электронов определяется ионизацией доноров:

$$n \sim T^{3/4} \exp\left(-\frac{J}{2kT}\right).$$

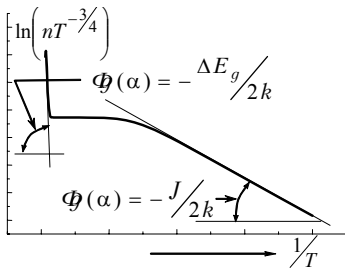


Рис. 7.2.2. Температурная зависимость концентрации электронов в примесном полупроводнике.

На рис. 7.2.2 это – прямолинейный участок с наклоном $J/2k$. Здесь J - потенциал их ионизации, расстояние до дна зоны проводимости.

При высоких температурах можно считать, что все доноры уже ионизованы и больше не могут повлиять на концентрацию. Здесь она определяется уже перебросами зона-зона, с энергией активации в половину ширины запрещенной зоны, и практически равна концентрации в собственном полупроводнике (см. соотношение (7.2.8):

$$n \sim T^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{2kT}\right).$$

Тоже экспоненциальная зависимость, но гораздо круче, с наклоном $\Delta E_g / 2k$.

В некоторой промежуточной температурной области доноры уже будут ионизованы, а межзонные перебросы – пренебрежимо малы. Здесь концентрация вообще не будет зависеть от температуры.

В частично компенсированном полупроводнике, в котором присутствуют примеси и донорного, и акцепторного типа (в разных концентрациях), при относительно высоких температурах зависимость будет такой же. При самых низких – экспоненциальная с наклоном J/k , где J – потенциал ионизации доминирующей примеси, а с повышением температуры поведение будет зависеть от соотношения концентраций доноров и акцепторов. Подробнее см. п. 5.7.2.3 пособия [2].

Если все же учесть температурную зависимость подвижности, то получим кривую, очень похожую на рис. 7.2.2, но с ростом температуры она все больше будет отклоняться вниз.

7.2.2. Фотопроводимость

Поскольку мы теперь знаем, от чего зависит проводимость и какими параметрами ее можно характеризовать, рассмотрим отдельно механизмы влияния освещения на эти параметры, – подвижность и концентрацию носителей. В конце этого раздела обсудим возможные особенности спектров фотопроводимости.

В общем случае *внутренний фотоэлектрический эффект*, изменение проводимости при освещении, может возникать по разным причинам, в том числе – за счет перезарядки (фотоионизации) примесей, генерации нейтральных возбуждений, – экситонов, с последующей их авто- или термоионизацией, и т.д. Но мы будем рассматривать только один процесс, – возбуждение светом электронов v -зоны в c -зону. Естественно, это может происходить только под действием света с энергией квантов $h\nu \geq \Delta E_g = E_c - E_v$. Эту спектральную область поглощения и

фотопроводимость в ней называют *собственной*, в отличие от *примесной*, при $h\nu < \Delta E_g$.

Здесь образуются сразу два носителя, электрон в с-зоне и дырка в v-зоне. Их концентрации увеличиваются по сравнению с равновесными, так что эти генерированные светом носители называют *неравновесными*.

При выключении освещения система будет релаксировать к равновесному состоянию, т.е. и к равновесным концентрациям. А это может произойти только в результате рекомбинации электронов с дырками. Если такой процесс вообще возможен, то он, естественно, идет всегда, если носители в полупроводнике имеются. И в темноте, и при освещении. Темновая концентрация определяется равенством скоростей термогенерации и рекомбинации, это – динамическое равновесие. Для его описания полезно ввести понятие *времени жизни* носителей в зонах до их рекомбинации, или *времени рекомбинации* τ_r .

Освещением мы добавляем к термическому еще один процесс генерации. Но рост концентраций приведет и к росту темпа рекомбинации. При неизменном τ_r он пропорционален концентрации. Так что освещение только в начальный момент времени увеличивает концентрацию носителей, а затем, через время порядка нескольких τ_r , ситуация стабилизируется. Концентрации возрастут на столько, сколько свет генерирует за время τ_r .

Обычно τ_r тоже зависит от концентраций, но не всегда.

7.2.2.1. Подвижность неравновесных носителей

При достаточно большой энергии квантов свет может генерировать носители с очень большой, по сравнению с kT , кинетической энергией. В этом смысле они отличаются от термически равновесных носителей и энергетическим распределением. Их называют “горячими” (кинетическая энергия соответствует очень

большим kT). Подвижность, конечно, зависит от энергии, но иначе как в специально поставленном эксперименте, особых кинетических свойств этих электронов не наблюдается.

Дело в том, что за время порядка 10^{-11} с они "термализуются", т.е. за счет столкновений с решеткой теряют избыточную энергию и принимают распределение, диктуемое температурой решетки. Время жизни носителей в зоне, τ_r , обычно на несколько порядков больше времени термализации.

Поэтому во всех случаях, когда мы измеряем фотосигналы аппаратурой, не обладающей фемтосекундным временным разрешением, мы просто не успеваем заметить особенностей поведения горячих электронов. Так что термин "неравновесные носители" мы будем понимать только как характеристику их концентрации, а по кинетическим свойствам неравновесные носители неотличимы от равновесных. Они имеют ту же эффективную массу, то же время свободного пробега τ_p и то же время жизни в зоне.

7.2.2.2. Концентрация фотогенерированных неравновесных носителей

Итак, освещение полупроводника может увеличить его проводимость за счет фотогенерации неравновесных носителей. Но с увеличением концентрации растет и темп рекомбинации, так что через какое-то время концентрация достигнет такой величины, что темпы генерации и рекомбинации сравняются. Установится новое равновесное состояние, в котором кроме термической присутствует и фотогенерация носителей.

Весь процесс может быть изображен так, как показано на рис. 7.2.3. При фотогенерации образуются горячие носители, с энергиями E_n и E_p соответственно. Затем они за малое время термализуются (волнистые стрелки) и, наконец, рекомбинируют. На рис. 7.2.3. показан только один из возможных фотопереходов.

Полный темп фотогенерации – интеграл по всем переходам, удовлетворяющим условию $E_n - E_p = h\nu$

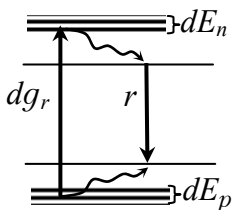


Рис. 7.2.3. Переходы между зонами и рекомбинация.

При выключении освещения генерация прекращается, а рекомбинация остается. Концентрации начинают убывать с характерным временем затухания τ_r . Осциллограмма фотопроводимости $\delta\sigma$ должна выглядеть примерно так, как показано на рис. 7.2.4. Форма фронтов импульса позволяет определить время установления равновесия, величину τ_r .

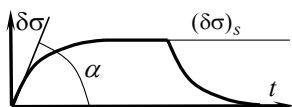


Рис. 7.2.4. Фотопроводимость как функция времени при прерывистом освещении.

При непрерывном освещении мы можем измерить только стационарное значение $(\delta\sigma)_s$. По аналогии с равновесной проводимостью, ее следует рассматривать как сумму электронной и дырочной:

$$\delta\sigma = \delta\sigma_n + \delta\sigma_p = e(\mu_n \delta n + \mu_p \delta p), \quad (7.2.10)$$

где δn , δp – концентрации неравновесных носителей. В общем случае они не равны, т.к. может происходить перезарядка примесей, захватывающих преимущественно один из носителей. Следовательно, и времена жизни тогда различны, будем обозначать

их τ_{nr} и τ_{pr} соответственно. Время затухания фотопроводимости, $\tau_{\phi n}$, зависит и от τ_{nr} и τ_{pr} , и от концентраций δn , δp .

Поскольку стационарная концентрация равна числу носителей, генерируемых за время жизни, получаем:

$$(\delta\sigma)_s = eg(\mu_n\tau_{nr} + \mu_p\tau_{pr}) \quad (7.2.11)$$

Темп генерации g при собственном поглощении, очевидно, пропорционален плотности поглощенной энергии. Ослабление потока фотонов в пространстве дает закон Бугера-Ламберта:

$$I(x) = I_0 \exp[-\alpha(\omega)x]. \quad (7.2.12)$$

Здесь $\alpha(\omega)$ - коэффициент поглощения. В области собственного поглощения можно считать $\alpha > 10^2 \text{ см}^{-1}$.

Плотность поглощаемой энергии:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha(\omega)I_0 \exp[-\alpha(\omega)x] = -\alpha(\omega)I(x). \quad (7.2.13)$$

Но нужно еще учитывать, что, во-первых, темп генерации определяется все-таки не поглощенной энергией, а количеством поглощенных квантов. Во-вторых, не каждый поглощенный квант приведет к генерации электронно-дырочной пары. Поэтому нужно ввести дополнительный коэффициент $\nu(\omega) \leq 1^3$, зависящий от ω и называемый **коэффициент фотозлектрического поглощения**.

Итого, темп генерации электронно-дырочных пар:

³. Для того, чтобы выполнялось $\nu(\omega) > 1$, необходимо, чтобы энергия фотона в несколько раз превышала ширину зоны. Например, в кремнии $\sim 3\Delta E$. Такие ситуации возможны, но они выходят за рамки нашего рассмотрения

$$g(\omega, x) = v(\omega)\alpha(\omega)I(x) = v(\omega)\alpha(\omega)I_0 e^{-\alpha(\omega)x} \quad (7.2.14)$$

7.2.2.3. Распределение фотогенерированных носителей по глубине.

В момент рождения носители экспоненциально распределены по глубине. Затем это облако расплывается за счет диффузии. Обычно время рассеяния импульса много меньше, чем время жизни носителя в зоне, $\tau_p \ll \tau_r$. Следовательно, носитель будет двигаться диффузионно и за время τ_r в среднем уйдет от места зарождения на расстояние $l = \sqrt{D\tau_r}$. Коэффициент диффузии D можно найти по соотношению Эйнштейна:

$$D = \mu kT / e .$$

При $\mu \approx 1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и комнатной температуре, $kT \approx 0,025 \text{ эВ}$, получим $D \approx 25 \text{ см}^2/\text{с}$.

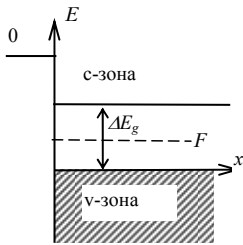


Рис. 7.2.5. Энергетическая схема полупроводника.

Время жизни носителей варьируется для разных веществ в очень широком диапазоне, но обычно оно больше, чем $\tau_r \approx 10^{-8} \text{ с}$. В этом случае получим диффузионную длину $l \approx 5 \text{ мкм}$, что сравнимо или больше глубины проникновения света. В области собственного поглощения коэффициент поглощения составляет $10^2 \div 10^6 \text{ см}^{-1}$, т.е. свет затухает в e раз на глубине $100 \div 0,01 \text{ мкм}$.

7.2.2.4. Спектр фотопроводимости

В полупроводнике, энергетическая схема которого изображена на рис. 7.2.5, можно было бы ожидать, что спектр фотопроводимости толстого образца – ступенчатая функция. При $h\nu < \Delta E_g$ свет не поглощается и фотопроводимости нет, а при $h\nu \geq \Delta E_g$ поглощается весь свет. Если при этом каждый поглощенный квант образует одну пару носителей, то квантовая эффективность будет в этой области неизменна, а энергетическая – линейно спадать в коротковолновую область⁴. Но реальные зависимости выглядят иначе, см. спектры для соединений Ga на рис. 7.2.6.

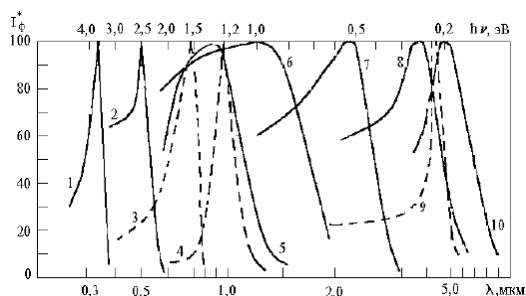


Рис. 7.2.6. Спектральное распределение фототока I_{ϕ}^* в области собственного поглощения, произвольные единицы;

Спектры: 1–ZnS; 2–CdS; 3– CdSe; 4– GaAs; 5– Si; 6– Ge; 7– PbS; 8– PbTe; 9– InSb (5K); 10 – PbSe.

Все спектры, кроме InSb, сняты при 90К.

⁴ Квантовая чувствительность фотосопротивления – отношение проводимости к числу квантов, поглощаемых в единицу времени, энергетическая чувствительность – отношение проводимости к мощности поглощенного света.

Имеются два принципиальных различия между реальным и идеальным спектрами:

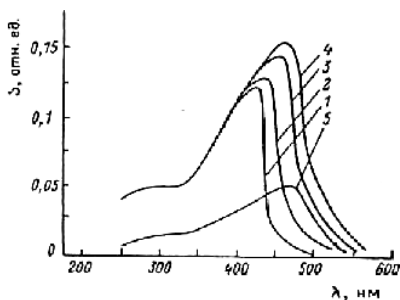
- плавный рост вместо ступеньки в длинноволновой и
- быстрый спад в коротковолновой области фоточувствительности.

Длинноволновый край области фоточувствительности.

Основная причина уширения длинноволнового края спектра фоточувствительности – неоднородность реальных кристаллов.

Энергетическая структура полупроводника и, в том числе, ширина запрещенной зоны ΔE_g , зависят от структуры кристалла.

Но даже при нулевой температуре ионы колеблются относительно их равновесных, идеальных положений. Кристалл не может быть структурно идеален. В нем обязательно есть области повышенной и пониженной плотности расположения ионов. Эти области не стабильны, но стабильно распределение плотностей в кристалле и амплитуда флуктуаций. Она, естественно, зависит от температуры. С ростом температуры увеличиваются и амплитуды колебаний атомов, и, из-за ангармоничности межатомного взаимодействия, средние расстояния между атомами, что проявляется как тепловое расширение.



*Рис. 7.2.7. Спектральные характеристики фотодиода на основе GaP при различных температурах $T^{\circ}\text{C}$:
1 - -190; 2 - 20; 3 - 200; 4 - 300; 5 - 320*

Следовательно, от температуры должны зависеть и положение, и крутизна длинноволнового фронта фоточувствительности. На рис. 7.2.7. показан пример такой зависимости.

Кроме того, в припороговой области существенно изменяется коэффициент фотоэлектрического поглощения $\nu(\omega)$ (см. выражение (7.2.14)), увеличиваясь при продвижении в коротковолновую сторону. При $h\nu = \Delta E_g$ энергии фотона хватает только на преодоление запрещенной зоны. Кинетические энергии генерированных электрона и дырки равны нулю, так что у них крайне мала вероятность разделиться и стать независимыми носителями заряда. С увеличением разности $h\nu - \Delta E_g = E_{kn} + E_{kp}$ эта вероятность растет.

Наконец, третий фактор – экситонное⁵ поглощение. Экситоны, связанные состояния электрона и дырки, имеют энергию несколько меньше ширины запрещенной зоны. Но энергия связи невелика, обычно – меньше kT при комнатной температуре. Поэтому экситон может получить от решетки энергию, достаточную для его "ионизации", развала на пару носителей. В результате существует конечная вероятность генерации носителей при поглощении света в области $h\nu < \Delta E_g$.

Спад чувствительности в коротковолновой области.

Концентрация фотоносителей пропорциональна их времени жизни, которое ограничивается рекомбинацией. Как правило, в широкозонных полупроводниках рекомбинация происходит не напрямую, при столкновении электрона и дырки, а через локальные центры дефектов кристалла или химических примесей. Дефектный центр захватывает один носитель, затем – другой. Цен-

⁵ Экситоны – нейтральные возбуждения кристалла. В практически важных полупроводниках – экситоны Ванье-Мотта, водородоподобная пара носителей, электрона и дырки.

тры, на которых эти два последовательных процесса происходят наиболее эффективно, определяют время жизни носителей, темп их рекомбинации и называются *центрами рекомбинации*.

Но самый принципиальный дефект кристалла – поверхность. И на поверхности концентрация центров рекомбинации обычно очень велика. На идеально гладкой поверхности существуют состояния, образованные самим фактом обрыва периодического потенциального поля кристалла⁶. Кроме того, обычно поверхность имеет огромное количество различных дефектов структуры, – ступеньки, вакансии, адсорбированные атомы...

Поэтому можно считать, что, достигнув поверхности, носитель будет захвачен каким-либо локальным центром и рекомбинирует существенно быстрее, чем в объеме. Вероятность же достигнуть поверхности больше в том случае, если весь свет будет поглощен на малой глубине, т.е. при больших коэффициентах поглощения. Это и определяет спад fotocувствительности в коротковолновой области, поскольку с ростом $h\nu$ растет коэффициент поглощения вещества, т.к. увеличивается число состояний в зонах, между которыми возможен оптический переход.

7.2.3. *Определение ширины запрещенной зоны по спектрам поглощения и фотопроводимости*

7.2.3.1. *Определение по границе поглощения*

В идеальном кристалле и без учета экситонных эффектов граница поглощения должна иметь хорошо определенное значение. Поглощение на межзонных переходах начинается с $h\nu = \Delta E_g$ и затем возрастает, обычно – по степенному закону,

⁶ Их называют *уровни Тамма*. И.Е.Тамм показал, что в каждой запрещенной зоне на поверхности существуют локальные уровни. Их поверхностная плотность порядка плотности элементарных ячеек.

пропорционально $(h\nu - \Delta E_g)^n$, где n зависит от типа вещества и особенностей его электронного строения. Величину ΔE_g при этом можно определить экстраполяцией поглощения к нулю

Реальные спектры поглощения выглядят несколько сложнее.

Как пример, на рис. 7.2.8 показаны спектры поглощения кремния и германия при 2-х разных температурах, в логарифмическом и полулогарифмическом масштабах.

Здесь отметим три особенности:

- ширина запрещенной зоны существенно зависит от температуры, что приводит к сдвигу спектров;

- в довольно широкой области близ порога коэффициент поглощения мал, не превышает 10^3 1/см, затем – более быстрый рост;

- длинноволновый край поглощения не аппроксимируется ни степенной функцией (см. спектр кремния), ни экспоненциальной (спектр германия).

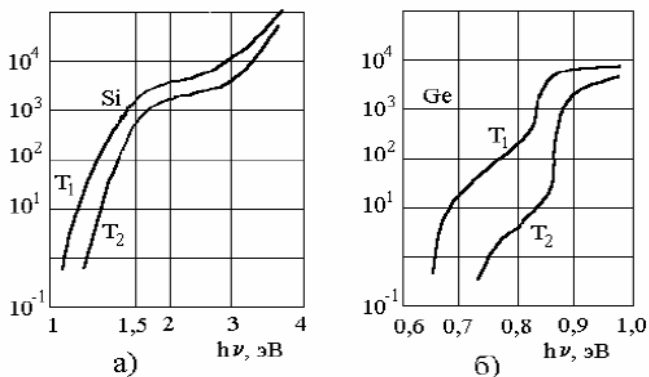


Рис. 7.2.8. Спектры поглощения Si (а) и Ge (б), $T_1=300K$, $T_2=77K$.

Здесь трудно найти очевидный критерий, позволяющий с хорошей точностью определить ΔE_g . Дело в том, что германий и кремний – так называемые *многодолинные, непрямозонные* полупроводники. В них электроны в состояниях близ экстремумов зон имеют разные импульсы и потому поглощение возможно только при взаимодействии трех частиц, – электрона, фотона и фонона. Прямые переходы, двухчастичные, начинаются довольно далеко от края (области быстрого роста поглощения).

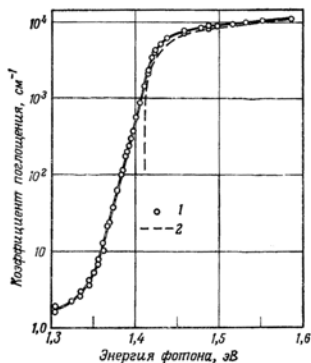


Рис. 7.2.9. Край поглощения GaAs при комнатной температуре, эксперимент – точки, аппроксимация межзонного поглощения – штриховая линия.

В прямозонных полупроводниках, к которым относится и арсенид галлия и CdS, край поглощения выглядит иначе, см. рис. 7.2.9. Здесь виден чисто экспоненциальный рост на три порядка, обусловленный экситонным поглощением. За ним следует более медленный рост. На рис. 7.2.9 показана также кривая, аппроксимирующая межзонное поглощение, которая резко обрывается при $h\nu \approx \Delta E_g$.

В линейном масштабе этот край будет выглядеть примерно так, как показано на рис. 7.2.10. Экстраполяция к нулю линейного участка с хорошей точностью дает величину ΔE_g .

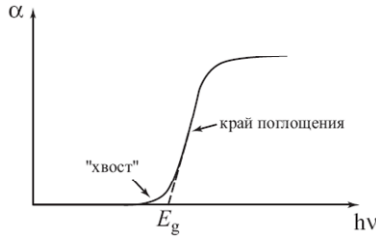


Рис. 7.2.10. Форма края поглощения GaAs в линейном масштабе.

В нашей работе мы не можем воспользоваться таким графиком. Измерение коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ – задача трудная и требует сложного оборудования для измерения коэффициента отражения $R(\omega)$. Мы можем измерить только пропускание, прозрачность образца как отношение интенсивностей прошедшего $I(\omega)$ и падающего $I_0(\omega)$ света :

$$T(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} = (1 - R(\omega))^2 \exp(-\alpha(\omega)d). \quad (7.2.15)$$

Доля поглощенного света может быть оценена как разность

$$K = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} = \frac{I_0 - I}{I_0}. \quad (7.2.16)$$

График этой функции выглядит примерно так, как показано на рис. 7.2.11. Здесь не учтено отражение, быстро изменяющееся на краю собственного поглощения. Поэтому спектр на рис. 7.2.11 только качественно характеризует спектр $\alpha(\omega)$.

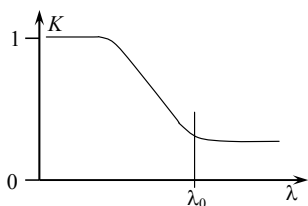


Рис. 7.2.11. Зависимость поглощения от длины волны при измерении доли излучения, прошедшего через кристалл К.

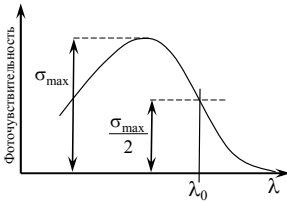
Но оценить ширину запрещенной зоны можно по началу роста поглощения. Можно считать (хоть и весьма приближенно), что $\alpha(\omega) \approx 100$ 1/см при $h\nu = \Delta E_g$. В образце толщиной несколько десятков микрон при этом будет поглощено примерно 10% излучения. По этому признаку можно найти λ_0 , границу поглощения, и величину $\Delta E_g = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \approx \frac{1240}{\lambda_0}$, где λ_0 измеряется в нанометрах, а ΔE_g – в электронвольтах.

7.2.3.2. Определение по границе фотопроводимости

Спектр фоточувствительности кристалла, определенный как **отношение проводимости к интенсивности поглощенного света**, выглядит примерно так, как показано на рис. 7.2.12. В этом спектре, как и в спектре поглощения, нет четко выраженной особенности при $h\nu = \Delta E_g$. Причины формирования такого размытого спектра рассмотрены выше, в разд. 7.2.2.4, на стр. 26.

Общепринят способ определения ΔE_g по длине волны, при которой чувствительность достигает половины максимальной величины.

Рис. 7.2.12. Спектр
фоточувствительности.



В нашей работе для построения такого спектра можно считать, что спектральная чувствительность фотоприемника, фотоэлемента, постоянна во всей рабочей спектральной области. Тогда интенсивность падающего света пропорциональна величине I_0 , а поглощенного – величине $I_0 - I$. Это справедливо, если в длинноволновой области $I_0 - I \Rightarrow 0$.

Но обратите внимание на то, что и в области прозрачности образца, при $h\nu \ll \Delta E_g$, в спектре поглощения величина $I_0 - I \neq 0$. Вам нужно найти объяснение этому факту и учесть его при определении интенсивности поглощенного света в области частичной прозрачности образца.

ЛИТЕРАТУРА

1 Пособие "Основы оптических измерений",
А.А.Заглубский, Н.М.Цыганенко, А.П.Чернова, СПб., 2007.

2 Пособие "Структура и электронные свойства твердых тел"
А.А.Заглубский, А.П.Чернова, СПб., 2007.

3 Пособие "Спектральные приборы" А.А.Заглубский,
Н.М.Цыганенко, А.П.Чернова СПб., 2007