

О.О. Коротченко, О.Я. Оліх, І.В. Островський

Лабораторний практикум
“ФІЗИКА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ”
для студентів фізичного факультету

ЗМІСТ

Вживані позначення.....	3
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1	
Вимірювання питомого електроопору та визначення знаку носіїв заряду в напівпровідниках.....	4
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2	
Визначення параметрів напівпровідників методом фотопровідності.....	12
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3	
Визначення дифузійної довжини неосновних носіїв заряду в напівпровідниках.....	19
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4	
Визначення параметрів напівпровідників за спектрами оптичного поглинання.....	31
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5	
Акустолюмінесценція шаруватих структур.....	42
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6	
Визначення часу життя неосновних носіїв заряду в напівпровідниках за допомогою методу поверхневої фотоелектричної напруги.....	51
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7.	
Порівнювальні дослідження спектрів фотолюмінесценції в напівпровідниках з дефектами структури.....	61
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №8	
Визначення ефективної маси вільних носіїв заряду в напівпровідниках методом термо-ерс. Термоелектричний холодильник.....	69
ЛІТЕРАТУРА	80

ВЖИВАНІ ПОЗНАЧЕННЯ

e – елементарний заряд, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл ;

k – стала Больцмана, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К = $8.625 \cdot 10^{-5}$ еВ/К ;

m_0 – маса спокою електрона, $m_0 = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг ;

h – стала Планка, $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с ;

ε_0 – діелектрична стала, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м ;

ε – діелектрична проникність матеріалу;

T – абсолютна температура;

E_C – енергія дна зони провідності;

E_V – енергія стелі валентної зони;

ΔE_g – ширина забороненої зони;

E_F – енергія рівня Фермі;

n – концентрація вільних електронів;

p – концентрація вільних дірок;

μ_n – рухливість електронів;

μ_p – рухливість дірок;

m_n^* – ефективна маса вільних електронів;

m_p^* – ефективна маса вільних дірок.

Лабораторна робота №1.

**ВИМІРЮВАННЯ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРООПОРУ ТА
ВИЗНАЧЕННЯ ЗНАКУ НОСІВ ЗАРЯДУ В
НАПІВПРОВІДНИКАХ**

1. Теоретичні відомості.

Як відомо, в напівпровідниках можливі два механізми провідності: електронний, обумовлений рухом вільних електронів, і дірковий, пов'язаний з рухом зв'язаних електронів по валентним зв'язкам. В таких матеріалах питома електрична провідність σ і питомий електричний опір ρ (кількісні характеристики провідності) описуються співвідношенням

$$\sigma = \rho^{-1} = e n \mu_n + e p \mu_p. \quad (1)$$

1.1. Концентрація носіїв заряду в напівпровіднику

Загальний випадок

В загальному випадку концентрація електронів у зоні провідності n описується виразом

$$n = N_C F_{1/2}(\eta), \quad (2)$$

де N_C – ефективна густина станів електронів біля дна зони провідності, $N_C = 2 \left(\frac{2 \pi m_{dn}^*}{h^2} kT \right)^{3/2} = 2.5 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_{dn}^*}{m_0} \frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{3/2} \text{ см}^{-3}$ (m_{dn}^* –

ефективна маса для густини станів електронів); $F_{1/2}$ – інтеграл Фермі порядку $1/2$, $F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1 + \exp(\varepsilon - \eta)}$; ($\eta = (E_F - E_c)/kT$).

Для концентрації дірок у валентній зоні справедлива формула

$$p = N_V F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i), \quad (3)$$

де величина N_V є ефективною густиною станів у валентній зоні, $N_V = 2 \left(2 \pi m_{dp}^* h^{-2} kT \right)^{3/2}$ (m_{dp}^* – ефективна маса густини станів у валентній зоні); $\varepsilon_i = (E_c - E_v)/kT$.

Невироджений напівпровідник у стані рівноваги

Прийнято вважати, що напівпровідник є невиродженим, якщо $(E_V + kT) < E_F < (E_C - kT)$. Якщо ж $n > N_C$ або $p > N_V$ (тобто кількість носіїв заряду перевищує число місць для них біля границь зон), то напівпровідник буде виродженим.

У невиродженому напівпровіднику вільні носії заряду підпорядковуються статистиці Больцмана і формули (2) та (3) спрощуються:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (4)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right). \quad (5)$$

У випадку невиродженого власного напівпровідника (у якому провідність виникає внаслідок іонізації атомів основної речовини) для концентрацій вільних носіїв справедливе співвідношення

$$n_i = p_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{2kT}\right). \quad (6)$$

Положення ж рівня Фермі в цьому випадку описується виразом

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_V) + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{m_{dp}^*}{m_{dn}^*}\right). \quad (7)$$

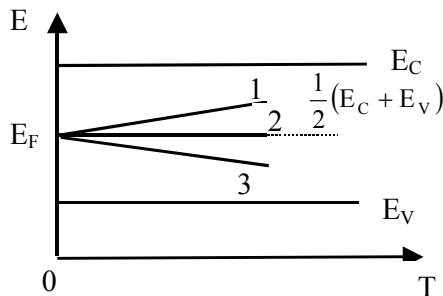


Рис.1. Температурна залежність рівня Фермі у власному напівпровіднику.

- 1 — $m_{dn}^* < m_{dp}^*$; 2 — $m_{dn}^* = m_{dp}^*$;
3 — $m_{dn}^* > m_{dp}^*$.

Як видно з формули (7), E_F залежить від температури. Графік цієї залежності наведено на рис.1.

В домішковому напівпровіднику концентрації вільних носіїв заряду описуються формулами (4) та (5), причому при тепловій рівновазі

$$n \cdot p = n_i^2. \quad (8)$$

Розглянемо для визначеності електронний напівпровідник, що містить донорні домішки з концентра-

цією N_D . Концентрація електронів і положення рівня Фермі в цьому випадку наближено описуються виразами (9) і (10):

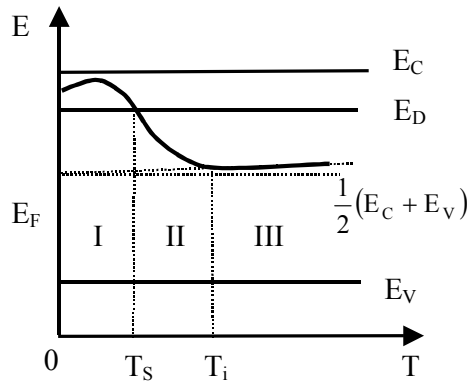
$$n = \frac{2 N_D}{1 + \sqrt{1 + 4 \beta N_C^{-1} N_D \exp\left(\frac{E_C - E_D}{kT}\right)}}, \quad (9)$$

$$E_F = E_C - kT \ln \left[\frac{N_C}{2 N_D} + \sqrt{\left(\frac{N_C}{2 N_D}\right)^2 + \beta \frac{N_C}{N_D} \exp\left(\frac{E_C - E_D}{kT}\right)} \right], \quad (10)$$

де E_D і β – енергетичне положення і фактор виродження домішкового рівня, відповідно.

Температурна залежність F показана на рис.2. Область I на рис.2. називається областю слабкої іонізації домішки. В цьому температурному діапазоні практично всі електрони в зоні провідності виникають за рахунок переходу з донорного рівня; при збільшенні температури частка іонізованих дефектів збільшується і n зростає:

$$n = \sqrt{\beta^{-1} N_C N_D \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2kT}\right)}. \quad \text{При } T = T_s = \frac{E_C - E_D}{k \ln(N_C/N_D)} \text{ почи-$$



нається область виснаження домішки (або область насичення) – область II на рис.2. При цьому всі донори іонізовані (повна іонізація відбувається, коли рівень Фермі на декілька kT нижче E_D), кількість вільних електронів за рахунок переходу з валентної зони незначна. Тому у цьому випадку при зміні температури n залишається

Рис.2. Зміна положення рівня Фермі з температурою для електронного напівпровідника ($m_{dn}^* < m_{dp}^*$).

майже сталим, $n = N_D$. При подальшому підвищенні температури кількість іонізованих атомів основної речовини поступово зростає і при $T > T_i = \frac{E_c - E_v}{k \ln(N_c N_v N_D^{-2})}$ має місце область власної провідності (область III на рис.2). При цьому концентрація електронів описується виразом (6).

Для напівпровідника, легованого акцепторною домішкою, температурна поведінка ρ повністю аналогічна розглянутій вище поведінці n в електронному напівпровіднику.

2. Методика вимірювань

2.1. Зондові методи вимірювання питомого опору

Багато методів визначення ρ базуються на вимірюванні електричних потенціалів на певній ділянці зразка, через який проходить електричний струм. При використанні зондових методів різниця напруг визначається за допомогою електродів у вигляді металевих голочок (зондів), які перебувають у безпосередньому контакті з напівпровідниковим зразком. Особливістю даних методик є те, що силові лінії електричного поля непаралельні і розподілені неоднорідно по перерізу зразка; це викликає необхідність теоретично розраховувати розподіл електричного потенціалу в зразку і знаходити взаємозв'язок ρ з величинами, що вимірюються на експерименті – силою струму та напругою.

Двезондовий метод

Двезондовий метод історично був одним з перших методів визначення ρ . Цей метод використовується для дослідження напівпровідникових зразків правильної прямокутної форми. Принципову схему вимірювання наведено на рис.3. На торцевих гранях зразка створюють омичні металеві контакти, через які вздовж зразка пропускають електричний струм. До відшліфованої бічної поверхні зразка притискають два зонди. Зонди, як правило, виготовляють з карбіду вольфраму (матеріал зонду не повинен хімічно реагувати з напівпровідниковим матеріалом). Питомий опір зразка розраховують за

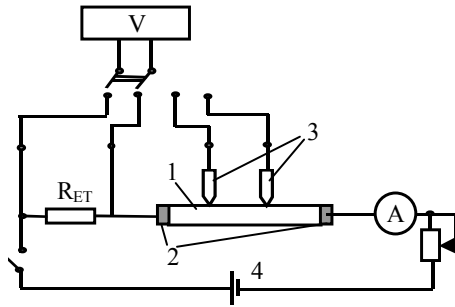


Рис.3. Схема вимірювання питомого опору напівпровідника двозондовим методом. 1 – зразок; 2 – металеві контакти; 3 – зонди; 4 – еталонний опір; 5 – джерело постійної напруги.

досліджуванім зразком. В останньому випадку:

$$\rho = R_{\text{ET}} \frac{U_x S}{U_{\text{ET}} l}. \quad (12)$$

Для того, щоб позбутися впливу опору контактів на результати вимірів та уникнути процесів інжекції носіїв заряду із зондів, необхідно гранично зменшити струм, який проходить через зонди. З цією метою використовують вольтметри з високим вхідним опором (10^8 Ом і більше) або для вимірювання U_x застосовують компенсаційні методи.

Під час вимірів внаслідок ефекту Пельтьє може виникнути градієнт температури вздовж зразка, що, в свою чергу, може спричинити появу повздовжньої термо-ерс. Для виключення її впливу, вимірювання напруги між зондами проводять при двох протилежних напрямках струму і отримані значення усереднюють.

Перевагами даного методу є простота та невелика похибка вимірювань (порядку 1%). Водночас, вимірювання пов'язані зі значними витратами часу, головним чином викликаних необхідністю створення омичних контактів та виготовлення зразків правильної форми (несталість геометричних розмірів зразка спричинює відхилення форми

формулою:

$$\rho = \frac{U_x S}{I l}, \quad (11)$$

де U_x – різниця напруг між зондами, l – відстань між зондами; S – площа поперечного перерізу зразка, I – сила струму, що протікає через зразок. Струм I можна визначити або за допомогою міліамперметра, або вимірюючи падіння напруги U_{ET} на еталонному опорі R_{ET} , розташованому послідовно з

еквіпотенціальних поверхонь від площин, паралельних торцевим граням зразка, та виникнення систематичної похибки).

Чотирьохзондовий метод

Чотирьохзондовий метод вимірювання питомого опору напівпровідників є найпоширенішим. Крім високої точності, перевагами цього методу є відсутність необхідності створення омичних контактів на зразку, а також можливість дослідження зразків різноманітної форми і розмірів (необхідно лише, щоб у зразка існувала плоска поверхня, розміри якої перевищували лінійні розміри системи зондів).

В цьому методі на плоскій відшліфованій поверхні зразка вздовж прямої розміщують чотири жорстко закріплених та електрично ізольованих зонди (рис.4), відстані між якими d_1 , d_2 та d_3 . Через два зовнішні зонди пропускають постійний струм силою I , а між двома внутрішніми вимірюють різницю потенціалів U_{23} . Припущення, на яких базується даний метод, наступні: 1) Зонди розташовані на плоскій поверхні однорідного ізотропного зразка напівнескінченного об'єму; 2) зонди контактують з поверхнею в точках, розташованих вздовж прямої, причому границя контакту напівсферична і за розмірами значно менша ніж відстань між зондами; 3) інжекція носіїв заряду в об'єм зразка відсутня.

Розглянемо окремий точковий зонд, який знаходиться у контакті

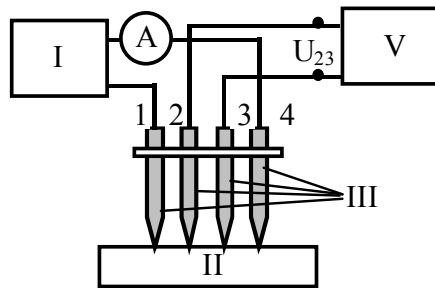


Рис.4. Схема вимірювання питомого опору напівпровідника чотирьохзондовим методом. I – джерело струму; II – зразок; III – зонди.

з плоскою поверхнею напівпровідникового зразка напівнескінченного об'єму. При проходженні через зонд струму силою I в напівпровіднику виникає сферично симетричне електричне поле. Розв'язавши рівняння Лапласа можна отримати:

$$\varphi = \frac{I\rho}{2\pi r}, \quad (13)$$

де φ – потенціал поля в то-

чці, розташованій на відстані r від зонду. Згідно принципу суперпозиції електричні потенціали в точках розташування внутрішніх зондів (відповідно φ_2 і φ_3):

$$\varphi_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2 + d_3} \right), \quad (14)$$

$$\varphi_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{d_1 + d_2} - \frac{1}{d_3} \right). \quad (15)$$

У формулах (14) та (15) враховано, що потенціал буде додатнім для струму, що тече у зразок (зонд 1) і буде мати протилежний знак, коли струм витікає зі зразка (зонд 4). Таким чином

$$U_{23} = \varphi_2 - \varphi_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_3} - \frac{1}{d_1 + d_2} - \frac{1}{d_2 + d_3} \right),$$

$$\rho = 2\pi \frac{U_{23}}{I} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_3} - \frac{1}{d_1 + d_2} - \frac{1}{d_2 + d_3} \right)^{-1}. \quad (16)$$

Якщо відстані між зондами однакові: $d_1 = d_2 = d_3 = d$, то формула (16) спрощується:

$$\rho = 2\pi \frac{U_{23}}{I} d. \quad (17)$$

Чотирьохзондовий метод можна використовувати і для вимірювання ρ в зразках обмежених розмірів, коли зонди розміщуються поблизу границі напівпровідника з металом чи ізолятором, або коли зразок є тонкою пластиною. В цих випадках формула (17) матиме вигляд:

$$\rho = \frac{2\pi U_{23} d}{I} f_i(L/d), \quad (18)$$

де f_i – корегуюча функція, вигляд якої залежить від місця розташування зондів; L – відстань від зондів до границі зразка (або товщина зразка, якщо зразок – пластина). Вигляд f_i можна отримати, використовуючи метод зображень. Так, у випадку, коли:

а) лінія дотику зондів перпендикулярна провідній границі,

$$f_i(x) = \left[1 + (2 + 2x)^{-1} - (5 + 2x)^{-1} - (1 + 2x)^{-1} + (4 + 2x)^{-1} \right]^{-1};$$

б) лінія дотику зондів перпендикулярна ізолюючій границі,

$$f_i(x) = \left[1 + (1 + 2x)^{-1} - (2 + 2x)^{-1} - (4 + 2x)^{-1} + (5 + 2x)^{-1} \right]^{-1};$$

в) лінія дотику зондів паралельна провідній границі,

$$f_i(x) = \left[1 - 2(1 + 4x^2)^{-1/2} + (1 + x^2)^{-1/2} \right]^{-1};$$

г) лінія дотику зондів паралельна ізолюючій границі,

$$f_i(x) = \left[1 + 2(1 + 4x^2)^{-1/2} + (1 + x^2)^{-1/2} \right]^{-1};$$

д) напівпровідниковий зразок є тонкою пластиною, розміщеною на провідній підложці,

$$f_i(x) = \left\{ 1 + 4 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \left[(1 + 4k^2 x^2)^{-1/2} - (4 + 4k^2 x^2)^{-1/2} \right] \right\}^{-1};$$

е) напівпровідниковий зразок є тонкою пластиною з двома ізолюючими границями,

$$f_i(x) = \left\{ 1 + 4 \sum_{k=1}^{\infty} \left[(1 + 4k^2 x^2)^{-1/2} - (4 + 4k^2 x^2)^{-1/2} \right] \right\}^{-1}.$$

Лінійне розташування зондів на поверхні напівпровідника не є єдино можливим. Можна, наприклад, використовувати систему чотирьох зондів, розміщених у вершинах квадрату. В цьому випадку струм пропускають через зонди, які утворюють одну зі сторін квадрату, а різницю напруг вимірюють між іншою парою. В цьому випадку $\rho = 2\pi U_{23} d \left[(2 - \sqrt{2}) \Gamma \right]^{-1}$. Якщо проводити виміри, послідовно пропускаючи струм через кожну пару сусідніх зондів, і отримані результати усереднити, то це забезпечить зменшення випадкових похибок вдвічі.

2.2. Визначення знаку носіїв заряду методом термозонду

Якщо на поверхні напівпровідника розташувати два точкових зонди з різною температурою, то між ними з'явиться різниця потенціалів, викликана термоелектричним ефектом. Величина і знак тер-

мо-ерс залежать від знаку носіїв заряду, зміни їх концентрації зі зміною температури і різниці температур зондів. Так, якщо напівпровідник n-типу, то місце контакту гарячого зонду заряджається додатньо по відношенню до холодного зонду. Якщо обидва зонди розташовані на p-області, то гарячий зонд заряджається від'ємно. Таким чином, вимірюючи напругу між двома зондами, які мають різну температуру, можна досить просто визначити тип основних носіїв заряду.

2.3. Порядок виконання роботи

1. Зібрати вимірвальну установку згідно схеми на рис.3.
2. Визначити питомий опір зразків Ge двозондовим методом. Виміри провести, змінюючи силу струму I від 0 до 2 мА з кроком 0.2 мА. При кожному значенні I дослід провести при прямому і зворотньому напрямках струму. При розрахунках вважати $S = 2 \text{ мм}^2$, $l = 2.25 \text{ мм}$.
3. На одному зі зразків вивчити вплив крайових ефектів, вимірюючи ρ при різних положеннях зондів відносно границі зразка.
4. За допомогою методу термозонду визначити знак основних носіїв заряду досліджених зразків.

Лабораторна робота №2.

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ МЕТОДОМ ФОТОПРОВІДНОСТІ

1. Теоретичні відомості.

Фотопровідністю твердих тіл називають зміну їх провідності під дією світла. Це явище обумовлене поглинанням фотонів, що спричинює збудження носіїв заряду (електронів та дірок) з непровідного основного стану в стан з більш високою енергією, де вони стають вільними і дають внесок в електропровідність речовини.

1.1. Електронні переходи при поглинанні світла

При поглинанні світла напівпровідниками можуть виникати три характерні типи електронних переходів, які приводять до появи фотопровідності – рис.1.а. Перехід 1 відповідає поглинанню світла са-

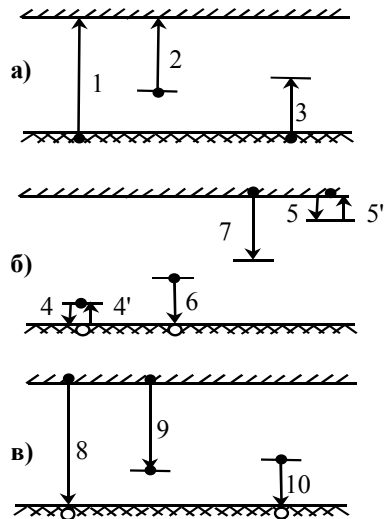


Рис.1. Процеси генерації (а), прилипання, захоплення (б) та рекомбінації (б, в) носіїв, що виникають при поглинанні світла.

за ширину забороненої зони. Перехід типу 2 на рис.1.а відповідає

ними атомами кристалу, що призводить до утворення вільного електрону та вільної дірки, тобто утворенню носіїв заряду обох знаків. Таку фотопровідність називають *власною*. Зрозуміло, що вона має місце при умові, що енергія фотонів перевищує ширину забороненої зони напівпровідника. Обернений процес є прямою рекомбінацією електрона та дірки (перехід 8 на рис.1.в). Така рекомбінація обмежує величину спостережуваного ефекту фотопровідності.

При наявності домішок або дефектів кристалічної ґратки іншого типу фотопровідність може виникати і при енергії квантів освітлення $h\nu$, меншій

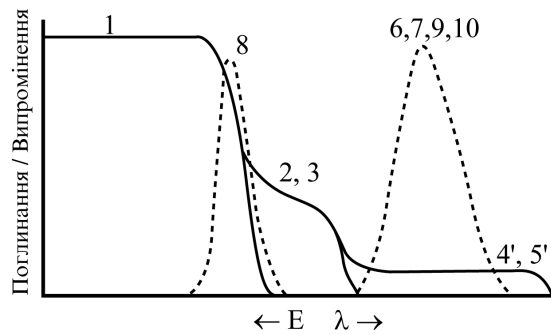


Рис.2. Спектри поглинання (суцільні лінії) та випромінювання (пунктир) напівпровідника. Пронумеровані ділянки спектрів відповідають електронним переходам на рис.1

збудженню електронів, локалізованих на дефектах, у зону провідності. При цьому утворюється вільний електрон і дірка, зв'язана з відповідним локальним центром. Якщо, навпаки, стає можливим оптичне збудження електрону з валентної зони на незайнятий локальний рівень у забороненій зоні (перехід типу 3 на рис.1.а), це призводить до утворення вільної дірки і зв'язаного електрону. Обидва процеси ведуть до збільшення концентрації носіїв одного типу і появи фотопровідності, яку називають *домішковою*.

Оптична генерація носіїв заряду обов'язково супроводжується поглинанням світла. Ідеалізовані спектри поглинання наведено на рис.2. Вони свідчать, що поглинання зменшується поблизу мінімального значення енергії, необхідної для здійснення переходу. У випадку переходу 1 на рис.1, ця мінімальна енергія визначається шириною забороненої зони, а відповідна довжина хвилі називається *краєм оптичного поглинання* напівпровідника. Саме поглинання такого типу отримало назву *власного*. Переходи 2 і 3 (рис.1.а) призводять до появи характерних особливостей в спектрі поглинання (2, 3 та 4', 5' на рис.2) і називаються *домішковим поглинанням*.

Темпом оптичної генерації носіїв заряду G називається кількість носіїв заряду, що з'явилась в одиниці об'єму напівпровідника за одиницю часу внаслідок поглинання світла. Темп оптичної генерації пов'язаний з коефіцієнтом поглинання світла α :

$$G(h\nu) = \beta(h\nu) \cdot \alpha(h\nu) \cdot I, \quad (1)$$

де $\beta(h\nu)$ – квантовий вихід фотоефекту, а I – інтенсивність світлової хвилі.

Зміна провідності напівпровідника при освітленні обумовлена зміною концентрації носіїв та зміною їх рухливості. Однак, у більшості випадків рухливість носіїв залишається незмінною і фотопровідність $\Delta\sigma$ можна представити у вигляді

$$\Delta\sigma = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p), \quad (2)$$

де Δn та Δp – зміни концентрації вільних електронів та дірок при освітленні. Врахуємо зміну концентрації вільних носіїв у часі

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{1}{e} \operatorname{div} j_p - \frac{\Delta p}{\tau_p}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n + \frac{1}{e} \operatorname{div} j_n - \frac{\Delta n}{\tau_n}, \quad (3.2)$$

де G_n і G_p – темпи оптичної генерації електронів і дірок, j_n і j_p – електронна та діркова компоненти густини струму, τ_n і τ_p – часи життя електронів та дірок. Розглянемо випадок, коли: а) генерація однорідна, $G_n = G_p = G$; б) струм у напівпровіднику відсутній. Перетворюючи вирази (3.1) і (3.2), у такому наближенні отримаємо

$$\frac{\partial \Delta \sigma}{\partial t} = e(\mu_n + \mu_p)G - \frac{\Delta \sigma}{\tau_{rf}}. \quad (4)$$

У стаціонарному стані похідна ліворуч дорівнює нулю і остаточно

$$\Delta \sigma = e(\mu_n + \mu_p)G \tau_{rf}. \quad (5)$$

У виразах (4) та (5) введений час релаксації фотопровідності

$$\tau_{rf} = \frac{\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p}{\frac{\mu_n}{\tau_n} \Delta n + \frac{\mu_p}{\tau_p} \Delta p}, \quad (6)$$

який визначається величинами τ_n і τ_p , що, у свою чергу, залежать від особливостей рекомбінації електронів і дірок та ефектів прилипання і захоплення носіїв заряду. Ці процеси ілюструються на рис.1.в і 1.б.

Центри, що захоплюють носії, можна поділити на дві групи:

центри прилипання (захоплений носій має більшу ймовірність знов перейти у вільний стан внаслідок теплового збудження, ніж рекомбінувати з носієм протилежного знаку);

центри рекомбінації (захоплений на центрі носій має більшу ймовірність рекомбінувати з носієм протилежного знаку, ніж знов збудитись у вільний стані).

На рис.1.б зображені процеси прилипання і теплового збудження електронів при наявності електронних пасток (переходи 5 і 5'), дірок при наявності діркових пасток (електронні переходи 4 і 4'), а також процеси захоплення електрона (електронний перехід 7) і дірки

(електронний перехід 6) центрами рекомбінації. Різниця між центрами прилипання і центрами рекомбінації визначається співвідношенням імовірностей теплового збудження і рекомбінації, тобто умовами кінетики, а не природою самих центрів. Центр, який є центром рекомбінації, при певних інтенсивності світла та температурі, або в інших умовах, може поводитись як центр прилипання. Якщо процеси захоплення, відповідні переходам 6 та 7, супроводжуються випромінюванням фотонів, то спостерігається люмінесценція, типове розташування якої відносно спектру поглинання зображено на рис.2.

Зосередимося на аналізі фотопровідності, пов'язаної з електронними переходами між однією з зон (провідності або валентною) і локальними рівнями, тобто на домішковій фотопровідності.

1.2. Домішкова фотопровідність

Оскільки для прямого фотозбудження носіїв з центру, якому відповідає енергетичний рівень, що лежить в забороненій зоні, необхідна менша енергія, ніж для збудження через заборонену зону, то наявність дефектів кристала призводить до розширення фоточутливості в бік менших енергій (великих довжин хвиль) – смуги 2 та 3 на рис.2. Чисельними дослідженнями підтверджена відповідність між довгохвильовою границею області спектральної фоточутливості та енергією іонізації відповідних домішкових центрів. Тим самим можна сказати, що дослідження спектрів фотопровідності дозволяє вивчати дефекти кристалічної ґратки та, зокрема, оцінювати положення в забороненій зоні відповідних дефектам енергетичних рівнів.

1.3. Залежність фотоструму від інтенсивності світла

Як правило, при збільшенні інтенсивності світла чи зниженні температури квазірівень Фермі для електронів у фотопровіднику зміщується вгору так, що рівні, які діяли як рівні прилипання для електронів, стають рівнями рекомбінації. Це призводить до зменшення фоточутливості при зростанні інтенсивності світла. Нехай $\Delta\sigma \sim I^k$, де k – деяке число. Тоді зрозуміло, що залежність $\Delta\sigma$ від I у напівлогарифмічному масштабі змінює нахил при деякому значенні I_0 . Як відомо, для електронного напівпровідника у випадку сфери-

чних ізоенергетичних поверхонь

$$n = N \exp(-E_{Fn}/kT), \quad (7)$$

де $N = 2(2\pi m^*kT/h^2)^{3/2}$ – ефективна густина станів у зоні провідності; E_{Fn} – положення квазірівня Фермі відносно дна зони провідності. Спираючись на формулу (7) можна обчислити положення квазірівня Фермі у вказаній точці зміни нахилу і тим самим визначити положення рівнів прилипання E_t :

$$E_t = kT \ln(e\mu_n N/\sigma_0), \quad (8)$$

де σ_0 – провідність зразка в точці зміни нахилу залежності $\Delta\sigma = \Delta\sigma(I)$. Якщо перетворення рівнів прилипання для електронів в рівні рекомбінації зазвичай приводить до зменшення чутливості, то перетворення рівнів прилипання для дірок у рівні рекомбінації часто веде до збільшення чутливості. У цьому випадку можна визначити енергетичне положення рівнів прилипання для дірок.

2. Методика вимірювань

2.1. Експериментальна установка

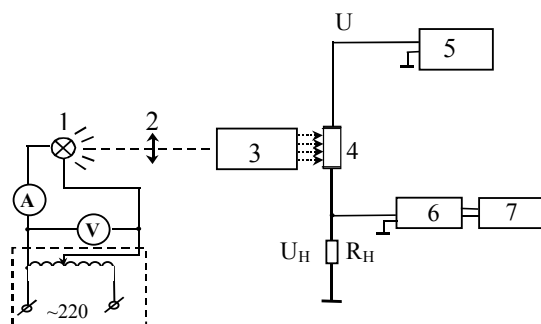


Рис.3. Блок-схема експериментальної установки для дослідження фотопровідності. 1 – лампа; 2 – лінза; 3 – монохроматор; 4 – зразок; 5 – джерело напруги; 6 – вольтметр; 7 – самописець.

В роботі вивчається фотопровідність монокристала GaAs з домішкою Сг. Для створення струму у зразок вплавлені індієві омичні електроди. Площа електродів $S = 3.5 \times 0.8 \text{ мм}^2$, відстань між ними $L = 4.2 \text{ мм}$.

Блок-схема експериментальної установки представлена

на рис.3. Світло від лампи 1 фокусується на вхідній щілині монохроматора 3 за допомогою лінзи 2 і потрапляє на зразок 4, який підключений до джерела напруги 5. Фотострум викликає падіння напруги на опорі навантаження R_H , який увімкнено послідовно зі зразком. Ця напруга вимірюється вольтметром 6. Для запису спектру фотопровідності використовується самописець 7. Яскравість світіння лампи змінюється джерелом живлення. Вимірюючи вольтметром падіння напруги U_H на опорі R_H , можна обчислити провідність зразка σ_0 . Дійсно, $U_H = i R_H$, де i – струм у колі "зразок - опір навантаження". У випадку, коли опір R_H , значно менший, ніж вхідний опір вольтметра (величина порядку 30 МОм),

$$i = U / (R_H + R_0), \quad (9)$$

де U – напруга джерела, R_0 – опір зразка. Обираючи $R_H \ll R_0$, отримаємо:

$$i \approx U / R_0 \quad \text{та} \quad U_H = (U R_H) / R_0. \quad (10)$$

Користуючись співвідношенням $R_0 = \rho_0 (L/S) = L / (\sigma_0 S)$, остаточно отримуємо

$$\sigma_0 = \frac{U_H L}{U R_H S}. \quad (11)$$

При освітленні провідність зразка σ_0 змінюється, що у вимірах реєструється за зміною напруги U_H . Виміри U_H дозволяють за допомогою формули (11) визначити відповідне значення σ_0 .

2.2. Порядок виконання роботи

1. Записати спектр фотопровідності GaAs:Cr при кімнатній температурі.
2. За спектральним положенням максимуму смуги домішкової фотопровідності оцінити енергетичне положення в забороненій зоні домішкового центру.
3. Зняти залежність фотоструму від інтенсивності світла I . Оцінити енергетичне положення домішкового центру за формулою (8). В розрахунках використати значення параметрів для GaAs: $\mu_n = 8.5 \times 10^3 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$, $m^* = 0.06 m_0$.

Лабораторна робота №3.

ВИЗНАЧЕННЯ ДИФУЗІЙНОЇ ДОВЖИНИ НЕОСНОВНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

1. Теоретичні відомості.

Довжина дифузійного зміщення L_d та час життя τ неосновних носіїв заряду є одними з основних характеристик напівпровідника. Знання цих величин необхідне для розуміння електронних процесів, які відбуваються в напівпровідниках.

1.1. Рівняння неперервності

Розглянемо напівпровідник, в якому за рахунок дії якихось зовнішніх збурюючих факторів концентрації носіїв заряду відрізняються від рівноважних. В цьому випадку концентрації вільних електронів і дірок є функціями просторових координат і часу, тобто $n = n(x, y, z, t)$, $p = p(x, y, z, t)$. Зміна кількості електронів в елементарному об'ємі dV за час dt дорівнює:

$$\Delta n = n(x, y, z, t + dt)dV - n(x, y, z, t)dV = \frac{\partial n}{\partial t} dV dt. \quad (1)$$

Ця зміна відбувається в результаті процесів генерації, рекомбінації, дифузії та дрейфу носіїв заряду.

Генерація включає в себе всі механізми, завдяки яким електрони, що знаходилися у валентній зоні, на локальних рівнях домішок чи на рівнях прилипання переводяться в зону провідності. Ці механізми можна розділити на теплові процеси та процеси, пов'язані із зовнішніми впливами. До останніх відносяться, наприклад, електронні переходи, викликані освітленням напівпровідника чи опроміненням його частинками. Швидкість генерації, тобто кількість електронів, які генеруються в одиниці об'єму за одиницю часу, можна записати у вигляді суми двох доданків G_0 і G , де G_0 – швидкість генераційних переходів в умовах теплової рівноваги, а G пов'язана зі всіма іншими процесами.

Рекомбінація – це процес, зворотній до генерації. Її швидкість також можна представити у вигляді двох доданків R_0 і R . Причому, якщо τ_n – час життя нерівноважних електронів, а їх концентрація

$\Delta n = n - n_0$, (де n_0 – концентрація електронів в рівноважних умовах), то $R = \frac{\Delta n}{\tau_n} = \frac{n - n_0}{\tau_n}$.

Зміна кількості електронів в одиниці об'єму за одиницю часу за рахунок процесів дифузії та дрейфу описується виразом $(-\text{div } \vec{I}_n)$, де \vec{I}_n – потік електронів. Таким чином

$$\frac{\partial n}{\partial t} dV dt = (G_0 + G) dV dt - \left(R_0 + \frac{n - n_0}{\tau_n} \right) dV dt - \text{div } \vec{I}_n dV dt. \quad (2)$$

Враховуючи, що в умовах теплової рівноваги $R_0 = G_0$, а також, що потік електронів зв'язаний з густиною струму співвідношенням $\vec{j}_n = -e \vec{I}_n$ то рівняння неперервності можна записати у вигляді

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G + \frac{1}{e} \text{div } \vec{j}_n - \frac{n - n_0}{\tau_n}. \quad (3)$$

Аналогічно для дірок

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \frac{1}{e} \text{div } \vec{j}_p - \frac{p - p_0}{\tau_p}, \quad (4)$$

В рівнянні (4) враховано, що $\vec{j}_p = e \vec{I}_p$.

Повний струм і електронів, і дірок складається з дифузійного і дрейфового струмів. Дифузійний пов'язаний з різницею концентрацій носіїв заряду в різних частинах зразка

$$\begin{aligned} \vec{j}_{n, \text{диф}} &= e D_n \text{grad } n, \\ \vec{j}_{p, \text{диф}} &= -e D_p \text{grad } p, \end{aligned} \quad (5)$$

де D_n і D_p – коефіцієнти дифузії електронів і дірок, відповідно.

Дрейфовий струм виникає за рахунок руху носіїв заряду в електричному полі \vec{E} :

$$\begin{aligned} \vec{j}_{n, \text{др}} &= e n \mu_n \vec{E}, \\ \vec{j}_{p, \text{др}} &= e p \mu_p \vec{E}. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким чином, вирази для повних струмів мають вигляд

$$\vec{j}_n = \vec{j}_{n, \text{др}} + \vec{j}_{n, \text{диф}} = e n \mu_n \vec{E} + e D_n \text{grad } n, \quad (7.a)$$

$$\vec{j}_p = \vec{j}_{p, \text{др}} + \vec{j}_{p, \text{диф}} = e p \mu_p \vec{E} - e D_p \text{grad } p. \quad (7.б)$$

1.2. Рух основних носіїв заряду в умовах монополярної генерації

Розглянемо поширення нерівноважних носіїв заряду у випадку монополярної генерації, коли додаткові вільні носії виникають лише завдяки звільненню з домішкових рівнів.

Нехай частина досить довгого однорідного напівпровідникового зразка довжиною L і шириною b ($b \ll L$), для визначеності n -типу, освітлюється світловим штрихом товщиною L_0 ($L_0 \ll L, b$) – див. рис.1. Будемо вважати, що поперечні розміри зразка значно менші його довжини. Припустимо також, що довжина світлової хвилі вибрана таким чином, що нерівноважні електрони створюються лише внаслідок іонізації донорних рівнів. В освітленій частині має місце рівномірна по товщині зразка генерація електронів, їх концентрація в зоні провідності $n = n_0 + \Delta n$ буде більшою, ніж концентрація n_0 в неосвітленій частині. Як наслідок, електрони будуть дифундувати в неосвітлену частину. При цьому в темній частині за рахунок надходження надлишкових електронів виникне об'ємний від'ємний заряд, а в освітленій – додатній, обумовлений позитивно зарядженими іонами донорної домішки. Це, в свою чергу, призведе до появи електричного поля з напруженістю $\vec{E}_{\text{СТ}}$, напрям якого перешкоджатиме дифузії нерівноважних електронів. При обраній геометрії досліду поширення носіїв можна розглядати

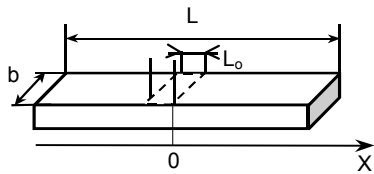


Рис.1.

рана таким чином, що нерівноважні електрони створюються лише внаслідок іонізації донорних рівнів. В освітленій частині має місце рівномірна по товщині зразка генерація електронів, їх концентрація в зоні провідності $n = n_0 + \Delta n$ буде більшою, ніж концентрація n_0 в неосвітленій частині. Як наслідок, електрони будуть дифундувати в неосвітлену частину. При цьому в темній частині за рахунок надходження надлишкових електронів виникне об'ємний від'ємний заряд, а в освітленій – додатній, обумовлений позитивно зарядженими іонами донорної домішки. Це, в свою чергу, призведе до появи електричного поля з напруженістю $\vec{E}_{\text{СТ}}$, напрям якого перешкоджатиме дифузії нерівноважних електронів. При обраній геометрії досліду поширення носіїв можна розглядати

як одномірну задачу. Тоді для повного струму, використовуючи рівняння (7.а), можемо записати

$$j_n = en\mu_n E_{cr} + eD_n \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (8)$$

Оскільки в стаціонарному стані $j = 0$, то

$$E_{cr} = -\frac{D_n}{n\mu_n} \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (9)$$

Припустимо, що рівень збудження малий, тобто $\Delta n \ll n_0$. Скориставшись співвідношенням Ейнштейна $(D_n/\mu_n) = (kT/e)$, а також врахувавши, що для однорідного напівпровідника $\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial(n_0 + \Delta n)}{\partial x} = \frac{\partial(\Delta n)}{\partial x}$, з рівняння (9) отримаємо

$$E_{cr} = -\frac{kT}{e(n_0 + \Delta n)} \frac{\partial(\Delta n)}{\partial x} \approx -\frac{kT}{en_0} \frac{\partial(\Delta n)}{\partial x}. \quad (10)$$

Напруженість електричного поля можна визначити, скориставшись рівнянням Пуассона $\frac{\partial E_{cr}}{\partial x} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \Delta n$, де $(-e\Delta n)$ – об'ємний заряд в неосвітленій частині зразка. Таким чином, диференціюючи рівняння (10), отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{cr}}{\partial x} &= -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \Delta n = -\frac{kT}{en_0} \frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial x^2} - \frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 \epsilon kT} \Delta n &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Загальний розв'язок рівняння (11) має вигляд

$$\Delta n = C_1 \exp(\beta x) + C_2 \exp(-\beta x),$$

де C_1 і C_2 – сталі, які визначаються з граничних умов; β – корінь характеристичного рівняння, $\beta = \sqrt{e^2 n_0 / \epsilon_0 \epsilon kT}$. Величину

$L_{ек} = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon kT / e^2 n_0}$ називають радіусом (довжиною) екранування або дебаївським радіусом. Для неосвітленої частини напівпровідни-

ка при $x > 0$, де концентрація електронів зменшується при віддаленні від освітленої частини. має зміст лише доданок з від'ємним показником ступеня, тобто

$$\Delta n(x) = \Delta n(0) \exp(-x/L_{ек}). \quad (12)$$

Величина $L_{ек}$ залежить від концентрації основних носіїв, тому її значення може варіюватися в широких межах. Для таких напівпровідників, як Ge та Si, $L_{ек} \approx (10^{-4} \div 10^{-6})$ см. Тобто в цих напівпровідниках нерівноважні носії при монополярній генерації дифундують в глибину матеріалу на досить незначні відстані.

1.3. Рух неосновних носіїв заряду

Розглянемо ситуацію, подібну до викладеної в пункті 1.2, тобто освітлення напівпровідника n-типу вузьким світловим штрихом. Вмістимо зразок в зовнішнє електричне поле з напруженістю E , що паралельне осі OX . Оберемо довжину хвилі освітлення такою, щоб енергія квантів перевищувала ширину забороненої зони зразка. Нехай при цьому у всьому об'ємі освітленої вузької частини зразка відбувається рівномірна генерація нерівноважних електронів та дірок, які утворюються в однаковій кількості ($\Delta n = \Delta p$). Нехай інтенсивність світла невелика, так що в освітлюваній області концентрація основних носіїв заряду велика порівняно з надлишковими концентраціями нерівноважних електронів і дірок: $n_0 \gg \Delta n, \Delta p$. При цьому повна концентрація дірок ($p = p_0 + \Delta p$) в освітленій частині зразка буде значно більша, ніж їх концентрація p_0 в неосвітленій частині. Завдяки наявності значного градієнту концентрації дірок виникає їх дифузія. В неосвітленій частині зразка, куди продифундують дірки, з'явиться об'ємний додатний заряд і електронейтральність зразка порушиться. Цей об'ємний заряд створює статичне електричне поле, яке викликає перерозподіл носіїв заряду, так що в цю область з освітленої частини зразка на протязі максвелівського часу релаксації τ_m (для германію $\tau_m \approx 10^{-12}$ с) перемістяться електрони і заряд надлишкових дірок компенсується. Про повну компенсацію об'ємного заряду можна говорити в тому випадку, якщо число надлишкових еле-

ктронів буде рівним числу надлишкових дірок в будь-якій точці зразка.

Таким чином, надлишкові неосновні носії заряду – дірки, дифундуючи у глибину електронного напівпровідника, захоплюють з собою рівну кількість основних носіїв заряду – електронів, так що об’ємний заряд не створюється, а дифузія неосновних носіїв заряду відбувається як дифузія незаряджених частинок. Просуваючись всередину напівпровідника, надлишкові дірки та електрони рекомбінують і їх концентрація з відстанню зменшується.

Якщо до такого напівпровідника прикласти зовнішнє однорідне електричне поле з напруженістю E , то надлишкові носії заряду будуть дрейфувати в цьому полі зі швидкістю неосновних носіїв заряду таким чином, що умова електронейтральності буде виконуватись. При прискорюючому напрямі поля дірки зтягують за собою електрони. Якщо поле сповільнює рух дірок, то відбувається відповідний перерозподіл основних носіїв заряду. Таким чином, і у зовнішньому електричному полі надлишкові носії заряду дрейфують як незаряджені частинки, не створюючи об’ємного заряду.

Розподіл концентрації надлишкових дірок (Δp) можна знайти, розв’язуючи рівняння неперервності (4), де вектор густини струму описується виразом (7.6). Знайдемо розв’язок рівняння (4) в одномірному випадку для стаціонарного режиму (коли Δp не залежить від часу, тобто $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial(\Delta p)}{\partial t} = 0$), для неосвітленої частини зразка (де

$G = 0$). Оскільки $p \approx \Delta p \gg p_0$, $\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial(\Delta p)}{\partial x}$, то вираз (7.6) для густини діркового струму набуде вигляду: $j_p(x) = e \Delta p \mu_p E - e D_p \frac{d(\Delta p)}{dx}$.

Після підстановки його в рівняння (4), отримаємо:

$$D_p \frac{d^2(\Delta p)}{dx^2} - \mu_p E \frac{d(\Delta p)}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0. \quad (13)$$

В рівнянні (13) вважається, що зовнішнє електричне поле однорідне ($E \neq E(x)$), а величини D_p , μ_p і τ_p не залежать від E .

Поділивши обидві частини рівняння (13) на D_p та позначивши $L_d = \sqrt{D_p \tau_p}$, $L_E = \tau_p \mu_p E$ отримаємо рівняння:

$$\frac{d^2(\Delta p)}{dx^2} - \frac{L_E}{L_d^2} \frac{d(\Delta p)}{dx} - \frac{\Delta p}{L_d^2} = 0. \quad (14)$$

Загальним розв'язком цього рівняння є:

$$\Delta p = A_1 \exp(a_1 x) + A_2 \exp(-a_2 x),$$

де сталі A_1 та A_2 визначаються з граничних умов:

$$\Delta p|_{x=0} = \Delta p|_{x=-L_0} = \Delta p(0) \text{ і } \Delta p \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow \pm\infty,$$

а постійні a_1 і a_2 є коренями характеристичного рівняння

$$a^2 - \frac{L_E}{L_d^2} a - \frac{1}{L_d^2} = 0.$$

Тобто,

$$a_{1,2} = \frac{L_E \pm \sqrt{L_E^2 + 4L_d^2}}{2L_d^2}. \quad (15)$$

Враховуючи зменшення концентрації неосновних носіїв заряду при віддаленні від освітленої області зразка, для $\Delta p(x)$ отримуємо наступні розв'язки:

при $x \geq 0$:

$$\Delta p(x) = C_1 \exp(-x/L_1), \quad L_1 = \frac{2L_d}{\sqrt{L_E^2 + 4L_d^2} - L_E}; \quad (16)$$

при $x \leq -L_0$:

$$\Delta p(x) = C_2 \exp(-x/L_2), \quad L_2 = \frac{2L_d}{\sqrt{L_E^2 + 4L_d^2} + L_E}. \quad (17)$$

Таким чином, в області тіні по обидва боки від освітленої частини концентрація неосновних носіїв спадає за експоненціальним законом зі сталими спаду L_1 і L_2 , які називаються довжинами затягування. У відсутності електричного поля (коли $E = 0$, і отже $L_E = 0$) відбувається лише дифузія носіїв заряду. При цьому концентрація

надлишкових носіїв буде симетричною функцією по обидва боки від освітленої частини зразка і описуватиметься виразом

$$\Delta p(x) = \Delta p(0) \exp(-x/L_d). \quad (18)$$

Величина $L_d = \sqrt{D_p \tau_p}$ називається дифузійною довжиною неосновних носіїв заряду і є середньою відстанню, на яку нерівноважні носії заряду зміщуються за час життя. При наявності електричного поля довжини затягування L_1 і L_2 відрізняються від дифузійної довжини L_d . В залежності від напрямку електричного поля вони можуть бути

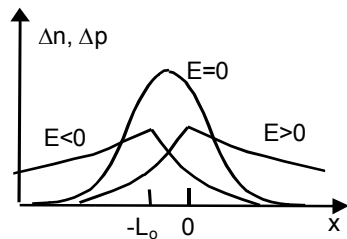


Рис.2. Розподіл нерівноважних носіїв заряду при відсутності ($E=0$) та при наявності електричного поля

більше або менше L_d . На рис.2 зображено розподіл нерівноважних носіїв заряду при відсутності та при наявності електричного поля. Оскільки при розв'язку задачі вважалось, що виконується умова електронейтральності, то цей розподіл носіїв заряду справедливий одночасно як для нерівноважних електронів, так і для нерівноважних дірок.

Отриманий вище розв'язок справедливий у тому випадку, коли світло поглинається слабо, величина α^{-1} (α – коефіцієнт поглинання світла) більша за товщину зразка або співрозмірна з нею. Якщо ж світло поглинається в тонкому приповерхневому шарі, і, отже, носії генеруються лише там, а не у всьому об'ємі освітленої частини, то нерівноважні носії будуть дифундувати у всіх радіальних напрямках. При відсутності зовнішнього електричного поля рівняння неперервності в циліндричній системі координат матиме вигляд

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Delta p}{\partial r} \right) - \frac{\Delta p}{D_p \tau_p} = 0,$$

або

$$\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta p}{\partial r} - \frac{\Delta p}{L_d^2} = 0, \quad (19)$$

де r – відстань від освітленої ділянки.

Розв'язком цього рівняння є функція Ханкеля першого роду нульового порядку:

$$\Delta p(r) = \Delta p_0 i H_0^{(1)}\left(\frac{i r}{L_d}\right), \quad (20)$$

де i – уявна одиниця. Врахування скінчених розмірів зразка і освітленої області показує, що розв'язок (20) справедливий при $5L_0 < r < b/4$.

2. Методика вимірювань

2.1. Метод рухомого світлового зонду

В даній роботі для визначення дифузійної довжини та часу життя неосновних носіїв заряду використовується метод рухомого світлового зонду з точковим реєструючим контактом. Суть методу полягає в наступному. Плоска поверхня досліджуваного зразка освітлюється вузькою довгою смугою світла – світловим зондом – з енергією фотонів більшою ширини забороненої зони. На деякій відстані від світлового зонду знаходиться точковий металевий колекторний контакт. При контакті металу з напівпровідником у випадку, коли рівні Фермі в цих матеріалах не співпадають, між ними виникає кон-

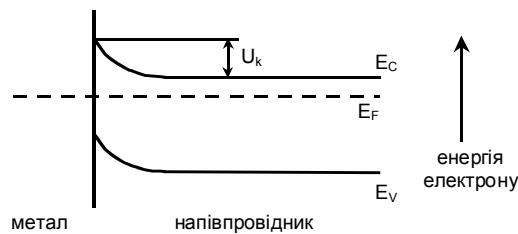


Рис.3. Схема енергетичних зон при контакті метал – електронний напівпровідник за умови $\Phi_M > \Phi_n$

тактна різниця потенціалів U_k . У випадку, коли робота виходу електрону з металу Φ_M більша за роботу виходу з напівпровідника Φ_n , метал заряджається негативно, а напівпровідник – позитивно. При цьому біля поверхні контакту матиме

місце вигин зон, подібний до зображеного на рис.3. Коли в область поблизу колектора дифундують нерівноважні носії, то завдяки енергетичному бар'єру відбувається розділення заряду. А саме, електронам наявність бар'єру перешкоджає переходити в метал, тоді як дірки, навпаки, втягуються в метал, зменшуючи його заряд. При цьому зменшення U_k пропорційне концентрації надлишкових дірок в точці розташування металевго контакту. Якщо неосновними носіями заряду є дірки, то слід використовувати контакт з металу, для якого $\Phi_m < \Phi_n$, або формувати запірний шар за рахунок прикладання до контакту постійної напруги.

Для того, щоб виділити ту частину колекторної напруги, яка викликана нерівноважними носіями заряду застосовується модульоване освітлення. Частота переривання вибирається таким чином, щоб тривалість світлового імпульсу значно перевищувала час життя нерівноважних носіїв заряду, а між імпульсами їх концентрація встигала досягти свого рівноважного значення.

Таким чином, розміщуючи контакт на різних відстанях від освітленої області можна виміряти розподіл нерівноважних носіїв заряду. З аналізу отриманої залежності визначається дифузійна довжина. Так, у випадку експоненціальної залежності Δp експериментально визначена залежність напруги на колекторі U буде мати вигляд

$$U(r) = U_0 \exp(-r/L), \quad (21)$$

де $L = L_d$ у відсутності зовнішнього поля і $L = L_1$ або $L = L_2$ при його наявності, r – відстань від освітленої області. Побудувавши залежність $U(r)$ в логарифмічному масштабі можна отримати пряму лінію, за нахилом якої визначається L :

$$\ln[U(r)] = \ln(U_0) - r/L. \quad (22)$$

У випадку сильного поглинання світла, коли залежність $\Delta p(r)$ описується формулою (20), процедура для знаходження L_d наступна. Будують систему однопараметричних кривих, що описуються функцією $f(r) = \ln \left[i N_0^{(1)}(ir/C) \right]$ і відрізняються значенням параметра C і порівнюють розраховані криві з експериментально отриманою

залежністю $\ln[U(r)]$. Параметр тієї теоретичної кривої, яка суміється з експериментальною і буде дорівнювати дифузійній довжині. Як правило, досить точного суміщення кривих необхідно досягати лише в області $5L_0 < r < b/4$. Однозначне визначення L_d можливе завдяки тому, що кут нахилу теоретичних кривих залежить від L_d :

$$\frac{\partial}{\partial r} \ln[\Delta p(r)] = \frac{1}{L_d} \frac{H_1^{(1)}(ir/L_d)}{H_0^{(1)}(ir/L_d)}. \quad (23)$$

При використанні даного методу необхідно пам'ятати, що якщо діаметр металевго зонду співрозмірний з довжиною дифузії носіїв заряду, то виміри стають неможливими.

2.2. Експериментальна установка

Схема вимірювальної установки для визначення дифузійної довжини L_d наведена на рис.4. Джерелом світла є лампа розжарювання, світло якої фокусується за допомогою простої оптичної системи (лінза і діафрагма) і модулюється механічним модулятором. Світловий штрих перетинає всю верхню частину зразка. Напівпровідниковий зразок закріплюють в кристалотримачі, який за допомогою маніпулятора може переміщуватися відносно світлового зонду. Металевий колектор розміщують в будь-якій точці зразка і він переміщується разом з ним.

Сигнал змінної електричної напруги (з частотою, рівною частоті модуляції світла), який виникає при освітленні зразка, реєструється

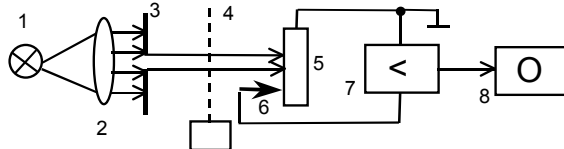


Рис.4. Схема вимірювальної установки.

1 - лампа розжарення; 2 - лінза; 3 - діафрагма; 4 - модулятор; 5 - зразок; 6 - колектор; 7 - підсилювач; 8 - осцилограф.

колектором. Надалі він підсилюється резонансним підсилювачем і вимірюється за допомогою осцилографа.

Для Ge, що використовується в роботі, коефіці-

ент поглинання світла в області фундаментального поглинання великий ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$). Тому нерівноважні носії заряду переважно генеруються в тонкому приповерхневому шарі освітленої частини зразка. Це означає, що в реальних умовах експерименту розподіл неосновних нерівноважних носіїв описується формулою (20). Але точний розв'язок практично співпадає з розв'язком, який описується формулою (18) всюди, крім невеликої області поблизу освітленої частини зразка.

2.3. Порядок виконання роботи.

1. Встановити зразок на столику маніпулятора.
2. Увімкнути освітлювач та сфокусувати світловий штрих на поверхні зразка.
3. Увімкнути підсилювач, осцилограф і модулятор, отримати сигнал фотонапруги на частоті 1 кГц.
4. Провести вимірювання залежності напруги на колекторі від відстані між колектором та світловим штрихом. Виміри провести не менше трьох разів.
5. Визначити дифузійну довжину неосновних носіїв заряду L_d . Визначення провести двома шляхами:
 - а) наближено – припустивши, що носії заряду рівномірно генеруються по всій товщині освітленої частини зразка і користуючись співвідношенням (21);
 - б) точно – враховуючи, що генерація відбувається в тонкому приповерхневому шарі.

В другому випадку для отримання теоретичних кривих розрахунки рекомендується провести за допомогою ПЕОМ (з використанням програми Maple або іншого математичного пакету). Побудувати графік залежності логарифму напруги від відстані.

Лабораторна робота №4.

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ НАПІВПРОВІДНИКІВ ЗА СПЕКТРАМИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ

1. Теоретичні відомості

1.1. Спектр поглинання світла

При проходженні монохроматичного променя світла скрізь речовину його інтенсивність зменшується внаслідок відбиття та поглинання. Позначимо інтенсивність світла, що падає на шар малої товщини dx , через I . Тоді внаслідок поглинання світла у цьому шарі інтенсивність випромінювання зменшиться на величину dI . Кількість енергії dI , яка поглинається, пропорційна кількості енергії, що падає на виділений шар і його товщині:

$$-dI = \alpha I dx. \quad (1)$$

Коефіцієнт пропорційності α відбиває кількість поглинутої енергії променя одиничної інтенсивності у шарі одиничної товщини і називається *коефіцієнтом поглинання*.

Інтегруючи рівняння (1)

$$\int_{I_0 - RI_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^d \alpha dx, \quad (2)$$

отримаємо вираз

$$I = I_0 (1 - R) \exp(-\alpha d), \quad (3)$$

відомий під назвою закону Бугера-Ламберта (у рівнянні (3) R – коефіцієнт відбиття світла, I_0 – інтенсивність світла, що падає на шар речовини товщиною d). Величина α є характеристикою середовища, яка залежить від довжини хвилі випромінювання. Залежність коефіцієнта поглинання від частоти $\alpha(\omega)$ або від довжини хвилі $\alpha(\lambda)$ називається спектром поглинання речовини.

При взаємодії електронів напівпровідника з електромагнітним випромінюванням повинні виконуватись два закони: закон збереження енергії та закон збереження квазіімпульса. Якщо електрон до

взаємодії із квантом світла з енергією $\hbar\omega$ та імпульсом $\hbar\vec{q}$ мав енергію E та квазіімпульс \vec{p} , а після взаємодії – E' та \vec{p}' , то ці закони запишуться у вигляді

$$E' = E + \hbar\omega, \quad (4)$$

$$\vec{p}' = \vec{p} + \hbar\vec{q}. \quad (5)$$

Поглинання світла у напівпровідниках може бути пов'язане із зміною енергетичного стану вільних або зв'язаних з атомами електронів, а також із зміною коливальної енергії атомів ґратки. У зв'язку з цим у напівпровідниках розрізняють п'ять основних типів оптичного поглинання: *власне поглинання, екситонне поглинання, поглинання вільними носіями заряду, домішкове поглинання та поглинання світла кристалічною ґраткою.*

1.2. Власне поглинання світла при прямих переходах

Якщо при поглинанні напівпровідником кванта випромінювання електрони з валентної зони, набуваючи додаткову енергію, більшу за ширину забороненої зони, переходять у зону провідності, таке поглинання називається *власним* або *фундаментальним*. При дослідженні власного поглинання слід враховувати будову енергетичних зон напівпровідника. Усі напівпровідники відповідно до конфігурації їх енергетичних зон поділяють на два основних типи. До першого з них відносяться кристали, у яких мінімум енергії у зоні провідності, що характеризується хвильовим вектором \vec{k}_{\min} , та максимум енергії у валентній зоні, що характеризується хвильовим вектором \vec{k}_{\max} , розташовані у тій самій точці зони Бриллюена (здебільшого у точці $\vec{k} = 0$). Тобто, у цих напівпровідниках $\vec{k}_{\min} = \vec{k}_{\max}$ (рис.1.а). Інший тип напівпровідників відповідає тому випадку, коли екстремуми зони провідності та валентної зони знаходяться при різних \vec{k} , так що $\vec{k}_{\min} \neq \vec{k}_{\max}$ (рис.1.б).

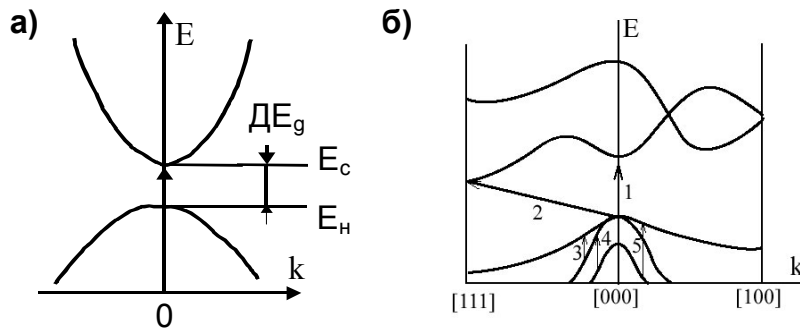


Рис.1. Власне поглинання при прямих міжзонних переходах.

Переходи електронів скрізь заборонену зону будуть відбуватися насамперед між енергетичними станами, що відповідають максимуму валентної зони і мінімуму зони провідності, тобто при значеннях квазіімпульсів ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$) або хвильового вектору \vec{k} , близького до нуля. Тому при таких переходах

$$\vec{k} = \vec{k}' \quad \text{або} \quad \Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} = 0. \quad (6)$$

Співвідношення (6) називають правилами відбору для електронних переходів, які отримали назву *вертикальних* або *прямих переходів*.

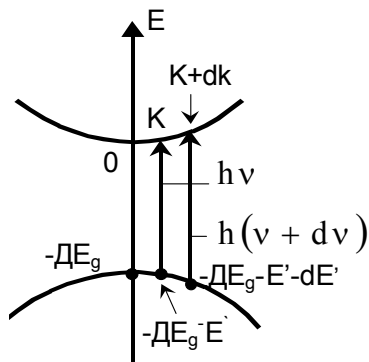


Рис.2. Прямі переходи.

Розглянемо власне поглинання при прямих міжзонних переходах для напівпровідника, у якого зона провідності та валентна зона мають сферичну симетрію. Нехай відбуваються переходи електронів із станів у валентній зоні з хвильовим вектором у інтервалі від \vec{k} до $\vec{k} + d\vec{k}$ (рис.2). При цьому енергія фотона, що поглинається визначається із співвідношення

$$\begin{aligned}
h\nu &= E_C(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) = \\
E_C(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} - E_V(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} &= \Delta E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}, \quad (7)
\end{aligned}$$

де $\Delta E_g = E_C(0) - E_V(0)$ – ширина забороненої зони, $m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}$

– зведена ефективна маса електрона та дірки.

Коефіцієнт поглинання α можна представити у вигляді

$$\alpha = g(\nu) \frac{\bar{n}}{c}, \quad (8)$$

де $g(\nu)$ – ймовірність поглинання фотона у одиницю часу, \bar{n} – показник заломлення речовини, c – швидкість світла.

Ймовірність поглинання кванта світла з енергією в інтервалі $[h\nu, h(\nu + d\nu)]$ (рис.2) пропорційна ймовірності переходу електрона $P(\nu)$ та числу квантових станів у валентній зоні $N(E')$ у інтервалі енергій від $(-\Delta E_g - E')$ до $(-\Delta E_g - E' - dE')$, тобто

$$g(\nu) d\nu = 2 P(\nu) N(E') dE'. \quad (9)$$

У виразі (9) коефіцієнт 2 враховує два можливі напрямки поляризації світла. Оскільки густина квантових станів у валентній зоні визначається співвідношенням

$$N(E') = \frac{4\pi(2m_p^*)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E'}, \quad (10)$$

то

$$g(\nu) d\nu = \frac{8\pi(2m_p^*)^{3/2}}{\hbar^3} P(\nu) \sqrt{E'} dE' = \frac{2}{\pi^2} P(\nu) k^2 dk. \quad (11)$$

Враховуючи співвідношення (7), отримаємо

$$g(\nu) = \frac{2}{\pi^2} P(\nu) k^2 \frac{dk}{d\nu} = \frac{2(2m_r^*)^{3/2}}{\pi \hbar^2} P(\nu) \sqrt{h\nu - \Delta E_g}. \quad (12)$$

Для дозволених прямих переходів при $k=0$ ймовірність пере-

ходу $P(\nu)$ є практично сталою, тому залежність коефіцієнта поглинання α_d від енергії поблизу краю власного поглинання напівпровідника з використанням виразів (8) та (12) можна представити у вигляді

$$\alpha_d = g(\nu) \frac{\bar{n}}{c} = \frac{2\bar{n}(2m_r^*)^{3/2}}{c\pi\hbar^2} P(\nu) \sqrt{h\nu - \Delta E_g} = B \sqrt{h\nu - \Delta E_g}, \quad (13)$$

де $B = \frac{2\bar{n}(2m_r^*)^{3/2}}{c\pi\hbar^2} P(\nu)$ є сталою величиною.

Співвідношення (13) знаходить експериментальне підтвердження лише в обмеженому інтервалі зміни $(h\nu - \Delta E_g)$ – див. рис.3. Продовження лінійної ділянки до перетину з віссю абсцис дозволяє визначити ширину забороненої зони ΔE_g для прямих дозволених переходів електронів.

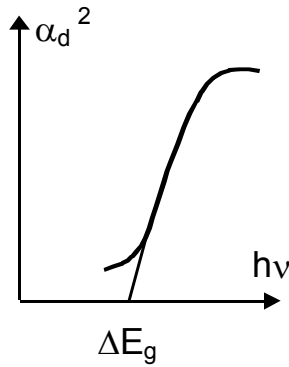


Рис. 3. Залежність α_d^2 від $h\nu$.

$\vec{k} \neq 0$ ймовірність переходу $P(\nu)$ пропорційна k^2 , тобто

$$P(\nu) \sim k^2 = \text{const} \cdot (h\nu - \Delta E_g). \quad (14)$$

Тому для прямих заборонених міжзонних переходів

$$\alpha_d = C \cdot (h\nu - \Delta E_g)^{3/2}, \quad (15)$$

де C – стала.

Дозволені вертикальні оптичні переходи будуть відбуватися у тому випадку, якщо валентна зона напівпровідника утворюється із s стану індивідуальних атомів, а зона провідності – з p -станів. У випадку ж утворення зони провідності з атомних d -функцій переходи будуть прямими, але *забороненими*. При заборонених переходах для усіх

1.3. Власне поглинання світла при непрямих переходах

У деяких випадках існують фактори, що “пом’ягчують” правила відбору (6), але ймовірність таких переходів набагато менша ймовірності прямих переходів. На відміну від прямих, *непрямі переходи* відбуваються без збереження квазіімпульса електрона. Закон збереження імпульсу при цьому може забезпечуватись взаємодією електрона у процесі переходу не тільки з полем випромінювання, але і з коливаннями ґратки. Іншою мовою, непрямі або неvertикальні переходи відбуваються з випромінюванням або поглинанням фонону. Ці переходи визначають поглинання, більш довгохвильове, ніж границя власного поглинання, обумовлена прямими переходами.

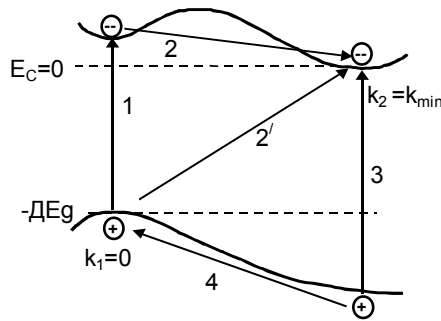


Рис. 4. Непрямі оптичні переходи

Для розрахунку коефіцієнта поглинання для непрямих переходів, що супроводжуються поглинанням або випромінюванням одного фонона, можна розглянути непрямий перехід як такий, що відбувається через сукупність проміжних станів з дуже малим часом життя. У цьому випадку закон збереження енергії має місце тільки для

усього переходу в цілому, тоді як імпульс зберігається і при переході у проміжні стани. Нехай непрямий перехід відбувається з початкового стану $k_1 = 0$ у кінцевий стан з $k_2 = k_{\min}$ (перехід 2' на рис. 4). Для такого переходу, що йде з випромінюванням або поглинанням фонона, можливі два шляхи. Електрон, що знаходиться поблизу краю валентної зони з $k_1 = 0$, збуджується світлом і переходить у зону провідності, займаючи там стан із тим самим хвильовим вектором (перехід 1 на рис.4). У валентній зоні внаслідок такого переходу залишається дірка з $k_1 = 0$. При цьому електрон провідності з $k_1 = 0$ має більшу енергію, ніж та, що відповідає дну зони провідності. Тому цей електрон через дуже малий проміжок часу перейде у стан по-

близу мінімуму енергії $k_2 = k_{\min}$, випромінюючи при цьому фотон з хвильовим вектором k_{\min} (перехід 2 на рис. 4). Існує і інша можливість: поглинаючи квант світла, електрон вертикально переходить зі стану, що знаходиться глибоко у валентній зоні у стан зони провідності з $k_2 = k_{\min}$ (перехід 3 на рис.4). Як наслідок, у валентній зоні залишається дірка, що переходить у стан $k_1 = 0$ поблизу верхнього краю валентної зони, випромінюючи при цьому фотон (перехід 4 на рис.4). Позначивши енергію фотона через E_p , можна записати мінімальну енергію кванта світла, яку необхідно надати електрону для здійснення непрямого переходу 2' на рис.4. При поглинанні фотона вона визначається рівністю

$$h\nu = \Delta E_g - E_p, \quad (16)$$

а при випромінюванні фотона – виразом

$$h\nu = \Delta E_g + E_p. \quad (17)$$

Як наслідок, поглинання світла, що супроводжується поглинанням фотона, можливе лише при $h\nu > \Delta E_g - E_p$, а випромінювання фотона буде мати місце лише при $h\nu > \Delta E_g + E_p$.

Коефіцієнт поглинання для непрямих переходів α складається з двох доданків, пов'язаних із поглинанням (α_a) та випромінюванням (α_e) фотона:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e. \quad (18)$$

Зрозуміло, що $\alpha_a = 0$ при $h\nu < \Delta E_g - E_p$, а $\alpha_e = 0$ при $h\nu < \Delta E_g + E_p$.

Розглянемо, наприклад, розрахунок коефіцієнта поглинання для електронних переходів типу 3, що супроводжуються переходами 4. Нехай початкова енергія електрона у валентній зоні дорівнює $(-\Delta E_g - E')$ (початок відліку енергії збігається із дном зони провідності), а E – енергія електронів у кінцевому стані у зоні провідності. Закон збереження енергії для цього випадку з урахуванням погли-

нання або випромінювання фонона запишеться у вигляді

$$h\nu = \Delta E_g + E \mp E_p. \quad (19)$$

Вважатимемо значення E фіксованим. Тоді його максимальне значення E_m згідно рис.4 дорівнюватиме

$$E_m = h\nu - \Delta E_g \pm E_p. \quad (20)$$

У останній формулі знак “+” відповідає поглинанню, а знак “-” – випромінюванню фонона.

Густина квантових станів (10) з урахуванням співвідношення (19) задає кількість станів у валентній зоні для проміжку енергії dE' у вигляді

$$N(E')dE' = a' \sqrt{E'} dE' = a' \sqrt{h\nu - \Delta E_g \mp E_p} dE', \quad (21)$$

де a' – стала. Крім того, з виразу (19) для частоти у цьому інтервалі знаходимо $dE' = h d\nu$. Кількість пар станів $N_c(\nu)d\nu$, між якими відбуваються оптичні переходи з частотою фононів, що поглинаються, в інтервалі від ν до $\nu + d\nu$, залежить як від кількості станів у валентній зоні $N(E')dE'$, так і від кількості станів у зоні провідності $N(E)dE$, тобто

$$N_c(\nu)d\nu = N(E')N(E)dE dE' = a a' \sqrt{E} \sqrt{E'} dE dE'. \quad (22)$$

Визначимо повну кількість пар станів $N(\nu)d\nu$. Для цього проінтегруємо вираз (22) по енергії зони провідності, в якій зайняті стани з енергією від 0 до E_m . Тоді отримаємо

$$\begin{aligned} N(\nu)d\nu &= a a' h d\nu \int_0^{E_m} \sqrt{h\nu - \Delta E_g - E \mp E_p} \sqrt{E} dE = \\ &= a a' h d\nu \int_0^{E_m} \sqrt{E_m - E} \sqrt{E} dE = A E_m^2 d\nu, \end{aligned} \quad (23)$$

де A – стала.

Коефіцієнт поглинання для непрямих переходів з поглинанням фонона пропорційний густині тих станів, на яких відбуваються пе-

реходи (тобто повній кількості пар станів $N(v)dv$) і відносній ймовірності поглинання фонона, тобто кількості фононів N_p з енергією E_p . Представляючи концентрацію фононів у вигляді

$$N_p = \frac{1}{\exp(E_p/kT) - 1}, \quad (24)$$

коефіцієнт поглинання для непрямих переходів з поглинанням фонона визначається співвідношенням вигляду при $h\nu > \Delta E_g - E_p$

$$\alpha_a \sim N(v)N_p P(v) = \frac{B(h\nu - \Delta E_g + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1}, \quad (25)$$

при $h\nu \leq \Delta E_g - E_p$ $\alpha_a = 0$.

У цьому виразі B – функція, яка практично не залежить від частоти.

З теорії коливачь кристалічної ґратки відомо, що відношення ймовірності випромінювання до ймовірності поглинання фонона дорівнює $(N_p + 1)/N_p$. При цьому коефіцієнт поглинання для непрямих переходів з випромінюванням фонона дорівнюватиме при $h\nu > \Delta E_g + E_p$

$$\alpha_e \sim B(h\nu - \Delta E_g - E_p)^2 (N_p + 1) = \frac{B(h\nu - \Delta E_g - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p/kT)}, \quad (26)$$

при $h\nu \leq \Delta E_g + E_p$ $\alpha_e = 0$.

Таким чином, коефіцієнт поглинання α для непрямих міжзонних переходів із врахуванням виразів (25) та (26) набуває вигляду ($h\nu > \Delta E_g + E_p$)

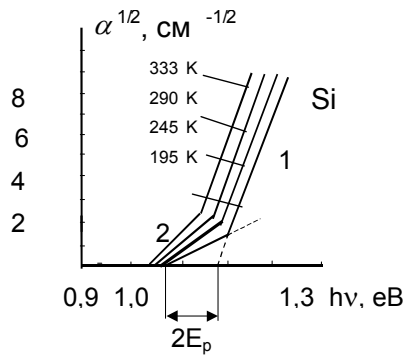
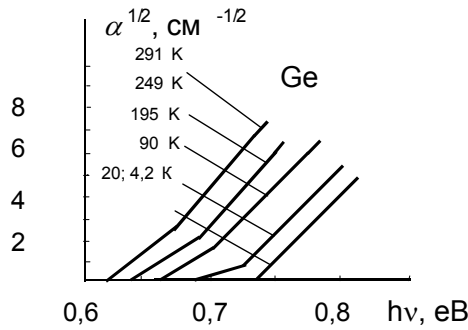
$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e = B \left[\frac{(h\nu - \Delta E_g + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1} + \frac{(h\nu - \Delta E_g - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p/kT)} \right]. \quad (27)$$

Останнє співвідношення можна подати у вигляді

$$\alpha = B \frac{(h\nu - \Delta E_g + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1} \quad (\Delta E_g - E_p < h\nu \leq \Delta E_g + E_p) \quad (28)$$

$$\alpha = 0 \quad (h\nu \leq \Delta E_g - E_p)$$

Графік залежності $\alpha^{1/2}$ від $h\nu$ має дві прямолінійні ділянки, як зображено на рис.5. Пряма 1 відповідає залежності $\alpha_e^{1/2}$, що перетинається з віссю абсцис у точці $h\nu = \Delta E_g + E_p$. Пряма 2 характеризує залежність $\alpha_a^{1/2}$ і перетинається з віссю абсцис у точці



$h\nu = \Delta E_g - E_p$. Довжина відрізка між точками перетину прямих $\alpha_a^{1/2}$ і $\alpha_e^{1/2}$, що відповідають тій самій температурі, з віссю $h\nu$ дорівнює $2E_p$. Посередині цього відрізка знаходиться точка $h\nu = \Delta E_g$.

При зменшенні температури графік залежності $\alpha^{1/2}(h\nu)$ зсувається у бік більших значень $h\nu$. При цьому, як впливає з рис.5, нахил прямої $\alpha_a^{1/2}$ прямує до нуля. Це відбувається внаслідок того, що при низьких температурах збуджується дуже мала кількість фононів. Як наслідок – поглинання фо-

Рис. 5. Спектральна залежність $\sqrt{\alpha}$ для Ge та Si при різних температурах.

нону малоімовірно. Крім того, оскільки ширина забороненої зони ΔE_g залежить від температури, точки перетину прямих $\alpha_a^{1/2}$ і $\alpha_e^{1/2}$ з віссю $h\nu$ зсуваються з температурою.

Якщо прямий перехід при $k_1 = 0$ заборонений, то непрямі заборонені міжзонні переходи для цього випадку будуть характеризуватись коефіцієнтом поглинання, який буде пропорційний

$$\alpha_a \sim (h\nu - \Delta E_g \pm E_p)^3. \quad (29)$$

Для прямих міжзонних переходів коефіцієнт поглинання звичайно досягає величини 10^4 - 10^5 см^{-1} , а для непрямих міжзонних переходів він складає 10^1 - 10^3 см^{-1} .

Вище розглянуто випадок одного типу фононів. Насправді ж кристалічна гратка напівпровідника має дві гілки коливань: акустичну та оптичну, кожна з яких характеризується двома поперечними і однією поздовжньою гілкою коливань. Тому при визначенні коефіцієнта поглинання для непрямих міжзонних переходів слід врахувати усі гілки коливань. Для прикладу у таблиці наведені величини енергії фононів E_p для германію і кремнію.

Напівпровідник	Тип коливань	$E_p, \times 10^{-3}$ eV
Германій	Поздовжні акустичні	27,5
	Поперечні акустичні	7,7
	Поперечні оптичні	34
Кремній	Поздовжні акустичні	16
	Поперечні акустичні	55
	Поперечні оптичні	119
	Поздовжні оптичні	83

2. Методика вимірювань

2.1. Експериментальна установка

В роботі досліджуються тонкі (сотні мкм) пластини монокристалів CdS (прямозонний напівпровідник) та GaP (непрямозонний напівпровідник). Спектри оптичного пропускання записуються з використанням стандартної оптичної установки на базі спектрографа та

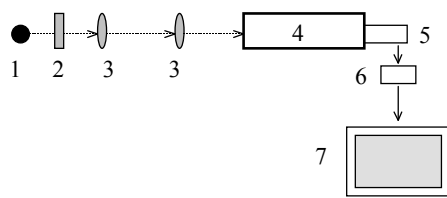


Рис.6. Блок-схема експериментальної установки.

Світло від лампи розжарювання 1 падає на зразок 2. Світло, що пройшло скрізь досліджуваний зразок, збирається дволінзовим конденсором 3 та спектрально розкладається спектрографом 4. Сигнал з фотоприймача 5 надходить до підсилювача 6 та реєструється комп'ютером 7. Зареєстрований спектр оптичного пропускання може бути збережений на комп'ютері з подальшим використанням у розрахунках даної роботи.

комп'ютерної програми для запису та обробки оптичних спектрів. Блок-схема експериментальної установки наведена на рис.6.

2.2. Порядок виконання роботи

1. Записати спектри оптичного пропускання кристалів CdS та GaP.
2. Визначити ширину забороненої зони досліджуваних зразків при кімнатній температурі та величину енергії фононів у GaP.

Лабораторна робота №5.

АКУСТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР

1. Теоретичні відомості

1.1. Види люмінесценції

Люмінесценцією називається електромагнітне випромінювання, що являє собою надлишок над тепловим випромінюванням тіла при заданій температурі і має тривалість, яка значно перевищує період світлових коливань. Перша частина цього визначення, запропонована Відеманом, відокремлює люмінесценцію від рівноважного теплового випромінювання. Друга частина, пов'язана з тривалістю, введена С.І.Вавіловим і дозволяє відрізнити люмінесценцію від інших явищ нерівноважного або вимушеного світіння – відбиття і розсіювання світла, гальмівного випромінювання, випромінювання Вавілова-Черенкова тощо. Люмінесценція, як будь-яке електромагнітне ви-

промінювання характеризується інтенсивністю, спектральним складом, поляризацією, когерентністю, тривалістю післясвітіння.

В напівпровідниках люмінесценція може спостерігатися в тому випадку, коли кристал знаходиться у збудженому стані. Такого стану речовини можна досягти використовуючи різні способи. Як правило тип збудження люмінесценції відображений у її назві. Так фотолюмінесценція здійснюється за рахунок енергії поглинутого світла. Катодолюмінесценція виникає при бомбардуванні люмінесцентного середовища прискореними електронами (катодними променями). Радіолюмінесценція – це світіння, викликане опроміненням зразка продуктами радіоактивного розпаду й елементарними частинками: нейтронами, протонами, α -частками й ін. Рентгенолюмінесценція збуджується рентгенівським і γ -випромінюванням.

Деформаційна люмінесценція виникає у твердих тілах під час пластичної деформації; вона спостерігається лише в інтервалі часу від початку деформації зразка до його руйнування. Якщо ж механічне навантаження кристалу перевищує межу міцності, то може виникнути так звана триболюмінесценція. Вона супроводжується утворенням мікротріщин у зразках і її механізм пов'язаний із накопиченням електричного заряду в області цих мікротріщин і наступним електричним пробоем.

Електролюмінесценція збуджується під дією зовнішнього електричного поля, прикладеного до зразка. Існує також доменна люмінесценція – випромінювання світла з обмеженої в просторі рухливої області в кристалі, де напруженість електричного поля вища за середню по зразку і достатня для збудження кристалу. Стримерна люмінесценція супроводжує електричний розряд у кристалі. На відміну від звичайної електролюмінесценції, вона характеризується появою ряду світних смуг, що не збігаються по напрямку з полем.

Можна також відзначити хемілюмінесценцію, яка супроводжує деякі хімічні реакції; біолюмінесценцію, що є окремим випадком хемілюмінесценції і спостерігається в біооб'єктах. Кандолюмінесценція – це світіння тіл у полум'ї пальника. Термолюмінесценція спостерігається в попередньо збуджених, наприклад світлом, кристалах при їх наступному нагріванні.

У рідинах під дією інтенсивного ультразвуку збуджується сонолюмінесценція. Її виникнення пов'язують із процесами кавітації. У твердих тілах механізм виникнення соно- (або акусто-) люмінесценції дещо інший.

Існує також поділ люмінесценції за типом елементарних процесів, які спричинюють появу світіння. В напівпровідниках розрізняють п'ять основних типів рекомбінаційних випромінювальних переходів, а саме:

- а) міжзонні переходи, при яких електрон із зони провідності переходить у валентну зону безпосередньо на місце дірки;
- б) переходи вільних носіїв на домішкові центри, при якій відбувається їх рекомбінація із носієм протилежного знаку;
- в) міждомішкові або донорно-акцепторні переходи, при яких носії захоплюються на свої домішкові центри, після чого електрон переходить з локального донорного енергетичного рівня на акцепторний у процесі акту випромінювальної рекомбінації; для такого переходу необхідно часткове перекриття хвильових функцій локалізованих електрона і дірки;
- г) рекомбінація зв'язаних екситонів, при якій домішковий центр захоплює два носії заряду протилежних знаків, так що збудження повністю локалізується поблизу центру, після чого здійснюється випромінювальна рекомбінація;
- д) екситонні переходи, при яких електрон і дірка перед актом випромінювання утворюють вільний екситон, вивільнивши частину енергії, рівну енергії зв'язку екситону.

1.2. Явище акустолюмінесценції

Термін “акустолюмінесценція” використовується для опису процесу світіння кристалу при збудженні в ньому ультразвуку (УЗ) надпорогової потужності. Виявилось, що існує декілька механізмів цього явища, у зв'язку з чим акустолюмінесценцію (АЛ) поділяють на дефектну, інжекційну та приповерхневу.

Дефектна акустолюмінесценція

Дефектна акустолюмінесценція (ДАЛ) кристалів була відкрита в монокристалах сульфїду кадмію авторським колективом у складі

Островського, Рожка та Лисенка у 1979 році. В подальшому були проведені комплексні дослідження акустооптичних і акустоелектричних властивостей цілого ряду кристалів: CdS, CdSe, LiNbO₃, Bi₁₂GeO₂₀, ZnS, ZnTe, NaCl, KCl. Виявилося, що свічення кристалів спостерігається при перевищенні потужності УЗ певної порогової величини (1 ÷ 10 Вт/см² в залежності від матеріалу). Збудження необхідних для появи світіння УЗ хвиль в кристалі може відбуватися як за рахунок власного п'єзоефекту (у кристалах CdS, LiNbO₃, Bi₁₂GeO₂₀), так і за рахунок зовнішніх п'єзоперетворювачів (у кристалах ZnS, ZnTe, NaCl, KCl). Спектр ДАЛ смугастий, типовий спектральний склад випромінювання для пластин LiNbO₃ різних зрізів наведено на рис. 1.

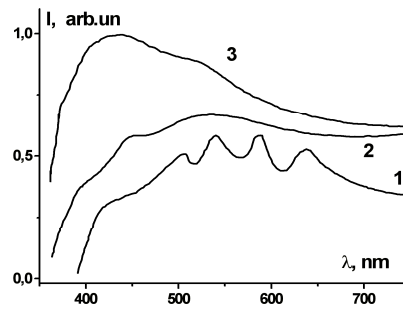


Рис. 1. Спектри ДАЛ пластин LiNbO₃ різних зрізів при кімнатній температурі. 1 – Y-зріз; 2 – X-зріз.

Для порівняння також наведений спектр фотолюмінесценції – крива 3.

Світіння ДАЛ по перерізу кристала-резонатора (наприклад CdS) є неоднорідним. ДАЛ випромінюється зі світних точок, розташованих переважно поблизу поверхні кристала, а середня яскравість такого світіння досягає 1 нт.

Для пояснення експериментальних фактів була запропонована модель власно-дефектного механізму збудження АЛ. Згідно цієї моделі: 1) Поширення в кристалі акустичної хвилі надпорогової потужності спричинює появу власних точкових дефектів структури (близько розташованих пар Френкеля чи комплексів, які включають власні дефекти). Генерація точкових дефектів під дією УЗ переважно відбувається при зворотно-поступальному ковзанні дислокацій в УЗ полі напруг; 2) Утворені дефекти є електрично зарядженими дефектами донорного та акцепторного типу. Випромінювальні електронні

переходи в таких донорно-акцепторних парах формують спектр ДАЛ; 3) Після випромінювального електронного переходу вакансії і міжвузлові атоми стають двократно зарядженими і ефективно анігілюють між собою, повертаючи кристал у вихідний стан.

В рамках даної моделі можна пояснити вигляд спектрів ДАЛ. Енергія оптичного переходу в донорно-акцепторній парі може бути описана формулою

$$h\nu = \Delta E_g - \left(E_D + E_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{AD}^2} \right) - \Delta - \varphi(r_{AD}), \quad (1)$$

де E_D і E_A – енергетичне положення в забороненій зоні рівнів донора й акцептора, відповідно; r_{AD} – відстань між донором і акцептором; Δ – ефективна зміна ΔE_g під дією ультразвука; $\varphi(r_{AD})$ – поправка, яка враховує некулонівський характер взаємодії для близьких пар.

Спектр ДАЛ кристалів CdS складається з трьох смуг, які знаходяться у червоній, помаранчевій та зеленій областях видимого спектру. Розрахунки за формулою (1) дозволили зробити висновок, що зелена смуга ДАЛ CdS з максимумом поблизу 515 нм обумовлена випромінювальними переходами електронів з донорного рівня, утвореного міжвузельним іоном кадмію (Cd_i^+), або з зони провідності на акцепторний рівень міжвузольного атому сірки (S_i^-) – див. рис.2. Червона смуга ДАЛ (720÷730 нм) формується

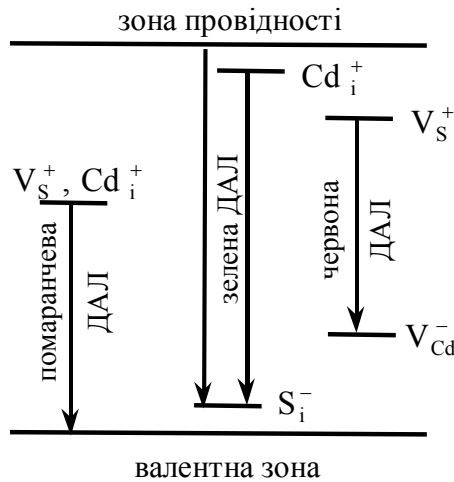


Рис. 2. Зонна схема кристалу CdS із власними дефектами.

ся випромінювальними переходами між енергетичними рівнями заряджених вакансій сірки (V_S^+) і кадмію (V_{Cd}^-). Помаранчева смуга ДАЛ з максимумом в області 580÷605 нм викликана переходами електронів із групи рівнів, пов'язаних з комплексом (V_S^+, Cd_i^+), у валентну зону.

В кристалах ZnS донорні рівні утворюються міжвузельними іонами цинку (Zn_i^+) і вакансії сірки (V_S^+), акцепторні – S_i^- і V_{Zn}^- . Проте спектри ДАЛ в цілому не описуються переходами в донорно-акцепторних парах, утворених цими простими власними точковими дефектами. Відповідальними за акустолюмінесценцію даних кристалів є комплекси, що у своєму складі містять як власні дефекти, так і домішкові: (Zn_i^+, V_{Zn}^-), (V_S^+, Zn_i^+), (V_{Zn}^-, Ag_s^-) (де Ag_s – заміщуючий атом срібла, що виступає у ролі акцептора).

Спектри ДАЛ лужно-галоїдних кристалів містять смуги, що за своїм енергетичним положенням є ідентичними смугам поглинання в системі власних дефектів типу центрів забарвлення, а саме F-, M- і R-центрів.

В рамках власно-дефектного механізму знайшли своє пояснення і інші ефекти, які спостерігаються при надпорогових акустичних навантаженнях. Такими явищами є збільшення електричної провідності кристалу, зменшення коефіцієнту електромеханічного зв'язку та добротності у п'єзоелектриках, суттєве зростання фотопровідності; акустоперегрупування дефектів, рух і розмноження дислокацій.

Інжекційна акустолюмінесценція

При збудженні надпорогового УЗ в шаруватій структурі п'єзонапівпровідник-метал (наприклад, в кристалі CdS з індій-галієвими контактами на поверхнях) спостерігається випромінювання, спектр якого подібний спектру ДАЛ, проте містить додаткові смуги, енергія яких близька до ширини забороненої зони напівпровідника. Таке випромінювання дістало назву інжекційної акустолюмінесценції (ІАЛ). ІАЛ є різновидом інжекційної електролюмінесценції, вона пов'язана з інжекцією носіїв заряду з металевого контакту в п'єзонапівпровідник під дією п'єзоелектричного поля УЗ хвилі, яка

поширюється вздовж металізованої поверхні п'єзокристала. Можливість такої інжекції зумовлена існуванням нормальної до металізованої поверхні складової п'єзоелектричного поля:

$$\varepsilon_n = (e_{n,ij})^{-1} C_{ijkl} \frac{\partial A_m}{\partial x_l} \neq 0, \quad (2)$$

де C_{ijkl} і $e_{n,ij}$ – компоненти тензорів пружних і п'єзоелектричних сталих п'єзонапівпровідника, відповідно; A_m – компоненти зміщення в ультразвуковій хвилі. Вираз (2) отриманий з умови, що пружні напруження $T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial A_m}{\partial x_l} - e_{n,ij} \varepsilon_n$ на поверхні п'єзоелектрика, вкритої тонким шаром металу, рівні нулеві (тобто поверхня розглядається як вільна).

П'єзоелектричне поле акустичної хвилі є знакозмінним, за рахунок дії ε_n можлива інжекція як вільних електронів, так і дірок з контакту в п'єзоелектрик. При цьому введення носіїв різних знаків відбувається в різні напівперіоди хвилі. Якщо час життя інжекттованих носіїв заряду в кристалі більший за період ультразвуку, то вони можуть випромінювально рекомбінувати здійснюючи як міжзонні переходи, так і переходи на домішкові рівні або з утворенням станів типу екситонних. Всі ці переходи і формують спектр ІАЛ.

Приповерхнева акустолоюмінесценція

Приповерхнева акустолоюмінесценція (ПАЛ) виникає в шаруватих структурах, які складаються з п'єзоелектричного кристалу та розташованого біля його поверхні шару іншої речовини у твердому, рідкому або газоподібному стані. При поширенні в кристалі звукопроводі акустичних хвиль, за його межі в загальному випадку можуть проникати п'єзоелектричне поле, електричні поля дислокацій, емітовані з поверхні кристалу електрони, а також випромінювання ДАЛ або ІАЛ. Будь-який з перелічених факторів може викликати світіння близькорозташованого шару іншої речовини.

Так, при дослідженні спектрів ДАЛ у кристалах CdS і CdSe при $T = 4.2 \text{ K}$ із збільшенням інтенсивності УЗ від порогової і вище спостерігалася перебудова спектрів ДАЛ у лінійчасті спектри, інтенсив-

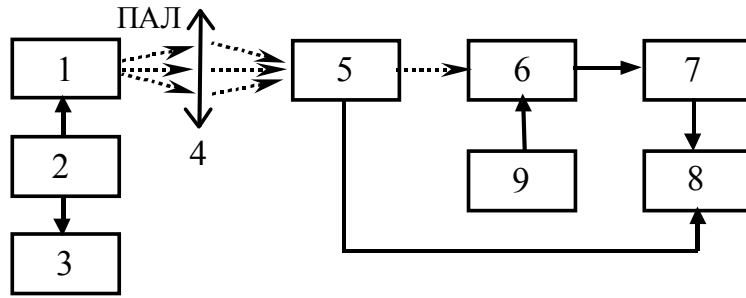


Рис. 3. Блок-схема експериментальної установки.

1 – світлоізолююча камера, в якій знаходиться шарувата структура; 2 – високочастотний генератор; 3 – частотомір; 4 – лінза; 5 – монохроматор; 6 – фотоелектронний помножувач; 7 – підсилювач; 8 – комп’ютер з АЦП; 9 – блок живлення ФЕП.

ність широких смуг зменшувалася, з’являлися вузькі лінії з напівшириною близько 2 \AA , енергія багатьох з яких перевищувала ширину забороненої зони кристалів. Аналіз спектрів показав, що така АЛ пояснюється випромінюванням ізольованих молекул азоту (N_2^+), атомів гелію і молекул, що містять атоми водню. Ці молекули й атоми могли знаходитись в тонкому шарі газу, що оточував поверхню зразків, або могли бути адсорбовані поверхнею кристалу з газового оточення.

У випадку, коли біля вільної поверхні п’єзоелектричного кристала LiNbO_3 знаходиться газ (наприклад, повітря) при зниженому тиску, то електричні поля, які поширюються за межі кристалу, здатні викликати пробій газового середовища. Спектр такого розряду практично ідентичний до спектру звичайного електричного розряду, що збуджується в аналогічних умовах. П’єзоелектричне поле також може бути причиною появи світіння в шаруватій структурі LiNbO_3 – електролюмінофор.

ПАЛ також спостерігається у шаруватій системі LiNbO_3 – тверда плівка барвника (наприклад, родамін 6G). В цьому випадку збудження світіння барвника відбувається під дією світла ДАЛ. Як на-

слідок, спектр такої ПАЛ являє собою суперпозицію спектрів фотолюмінесценції родаміну і ДАЛ LiNbO_3 . Причому в спектрі ДАЛ спостерігається значне зниження інтенсивності в області поглинання світла барвником.

2. Методика вимірювань

2.1. Експериментальна установка

В даній роботі експериментально вивчається ПАЛ в шаруватій структурі LiNbO_3 - порошкоподібний ZnS . Блок-схема експериментальної установки для дослідження спектру ПАЛ наведена на рис.3.

Сама шарувата структура розміщена у світлоізолюючій камері (1 на рис. 3). Змінна напруга V , яка генерується високочастотним генератором 2 і частота якої контролюється за допомогою частотоміра 3, подається на п'єзоелектрик, що призводить до збудження у ньому УЗ хвиль. Це, в свою чергу, спричинює появу ПАЛ, яка, виходячи з камери, фокусується лінзою 4 на вхідну щілину монохроматора 5. Дисперговане світло реєструється фотоелектронним помножувачем (ФЕП) 6. Струм ФЕП підсилюється і реєструється аналогово-цифровим перетворювачем (АЦП) комп'ютера 8. На інший канал АЦП надходить сигнал, пропорційний довжині хвилі на виході монохроматора в даний момент часу. Описана установка дозволяє реєструвати спектральний склад випромінювання ПАЛ.

Взаємне розташування елементів шаруватої системи наведено на рис.4. Мікрочистали порошку електролюмінофору сульфиду цинку 3 рівномірним шаром товщиною декілька де-

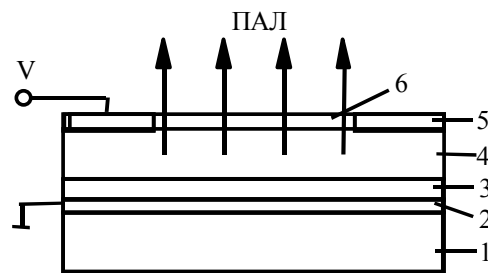


Рис.4. Структура для збудження ПАЛ в шаруватій системі $\text{LiNbO}_3 - \text{ZnS}$.

1 – діелектрик; 2, 5 – металеві електроди; 3 – шар порошку ZnS ; 4 – LiNbO_3 ; 6 – отвір для виходу випромінювання.

сятків мікрон нанесені на металізовану поверхню діелектрика 1. Порошок ZnS накритий пластиною LiNbO_3 4, яка є п'єзоелектричним звукопроводом. Верхня грань пластини притиснута до основи металевим електродом з отвором для виходу світлового випромінення.

При поширенні в LiNbO_3 акустичної хвилі, п'єзоелектричне поле спричинює світіння порошку електролюмінофору. Поява випромінення можлива при виконанні двох умов: по-перше, частота змінної напруги має відповідати частоті резонансних коливань пластини ніобату літію, оскільки при цьому величина п'єзопольа буде максимальною; по-друге, амплітуда V має перевищувати порогове значення.

2.2. Порядок виконання роботи

1. Зібрати експериментальну установку, як показано на рис.3.
2. Збудити випромінення в системі LiNbO_3 – електролюмінофор ZnS при надпорогових рівнях збуджуючої напруги.
3. Зарєструвати спектри акустолюмінесценції на 2-3-х різних частотах.
4. В отриманих спектрах виділити окремі смуги. Розділення спектрів рекомендується проводити за допомогою ПЕОМ з використанням програми PeakFit. Визначити енергетичне розташування смуг.
5. На основі проведеного аналізу пояснити, до якого різновиду відноситься свічення системи LiNbO_3 – електролюмінофор ZnS, а також з якими електронними переходами може бути пов'язана поява випромінення.

Лабораторна робота №6.

ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ЖИТТЯ НЕОСНОВНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ПОВЕРХНЕВОЇ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОЇ НАПРУГИ

1. Теоретичні відомості

Фотоелектричні методи дослідження напівпровідників та структур на їх основі є важливим інструментом визначення електрофізичних параметрів, пов'язаних з нерівноважними процесами у об'ємі і

на поверхні напівпровідникових структур. Процеси генерації, рекомбінації, дифузії нерівноважних носіїв заряду відбуваються у діодах, транзисторах, фотоприймачах, тобто практично у всіх напівпровідникових приладах. Тому вивчення закономірностей фізичних процесів, які характерні для таких пристроїв та визначення параметрів, що їх характеризують необхідне для розробки та оптимізації різноманітних мікроелектронних приладів.

1.1. Фотоелектричні явища в напівпровідниках

Внутрішній фотоефект

Внутрішній фотоефект – це процес іонізації атомів напівпровідника під дією світла, що приводить до утворення додаткових, нерівноважних носіїв заряду. Тобто, освітлення напівпровідника призводить до появи надлишкової, порівняно до рівноважних умов, концентрацій електронів Δn та дірок Δp . При невеликих інтенсивностях освітлення та при температурах, близьких до кімнатних, в напівпровідниках з не дуже великою шириною забороненої зони значення Δn і Δp , як правило, менше значень концентрацій носіїв заряду у темряві n_0 і p_0 (чи хоча б одного з цих значень – у випадку легованих напівпровідників). Навпаки, в ізоляторах та широкозонних напівпровідниках значення Δn та Δp великі порівняно з n_0 і p_0 .

Розподіл нерівноважних носіїв заряду

Розглянемо ситуацію, коли напівпровідникова пластина товщиною w , освітлюється монохроматичним світлом з частотою ν , яке падає нормально до її поверхні (рис.1). Відповідно до закону поглинання світла,

$$J(x) = J_0 (1 - R) \exp(-\alpha x), \quad (1)$$

де J_0 – інтенсивність падаючого світла, $J(x)$ – інтенсивність світла на відстані x від поверхні, α – коефіцієнт поглинання, R – коефіцієнт відбивання світла від поверхні зразка. Оскільки інтенсивність – це потужність, яка припадає на одиницю площі поверхні, то енергія ΔE , яка поглинається в одиниці об'єму за одиницю часу

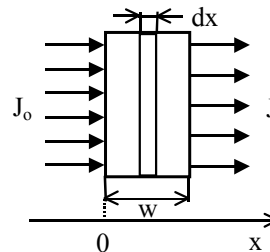


Рис.1. Поглинання світла у зразку.

$$\Delta E(x) = \left| \frac{dJ}{dx} \right| = \alpha J(x). \quad (2)$$

Ця енергія витрачається на генерацію електронно-діркових пар. Кількість пар, які генеруються в одиниці об'єму за одиницю часу (тобто швидкість генерації) фотонами з енергією $h\nu$, дорівнює

$$G(x) = \frac{\beta \alpha J}{h\nu} = \frac{\alpha \beta J_0 (1-R)}{h\nu} \exp(-\alpha x) = G_0 \exp(-\alpha x), \quad (3)$$

де β – коефіцієнт квантового виходу. Він показує, скільки електронно-діркових пар створює поглинутий фотон. У області власного поглинання $\beta=1$ за умови, що іншими механізмами поглинання можна знехтувати.

Якщо зразок досить тонкий, то закон зміни інтенсивності світла у зразку ускладнюється за рахунок багатократного відбивання від поверхні зразка. Розрахунки показують, що при $\alpha w \ll 1$, інтенсивність світла у зразку постійна і швидкість генерації пар

$$G = \alpha \beta J_0 / (h\nu). \quad (4)$$

В загальному ж випадку для зразка довільної скінченної товщини w

$$G(x) = \frac{\alpha \beta J_0 (1-R)}{h\nu [1 - R^2 \exp(-2\alpha w)]} \{ \exp(-\alpha x) + R \exp[-\alpha(2w-x)] \}. \quad (5)$$

Розподіл нерівноважних носіїв заряду у зразку встановлюється в результаті сумарної дії декількох процесів: світлової генерації, дифузії, об'ємної та поверхневої рекомбінації. Очевидно, щоб знайти закон розподілу нерівноважних носіїв необхідно врахувати всі вищезгадані процеси.

Розглянемо для визначеності розподіл нерівноважних дірок. Припустимо, що концентрація пасток невелика. Припускаючи, що генерація носіїв заряду у зразку описується законом (4), запишемо для стаціонарного випадку одновимірне рівняння неперервності:

$$\frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{D_p \tau_p} + \frac{G_0}{D_p} \exp(-\alpha x) = 0 \quad (6)$$

де D_p – коефіцієнт дифузії дірок, τ_p – час життя дірок у об'ємі на-

півпровідника. Загальний розв'язок рівняння (6) має вигляд

$$\Delta p(x) = A \exp(-x/L_p) + B \exp(x/L_p) + \frac{G_o \tau_p}{1 - \alpha^2 L_p}, \quad (7)$$

де L_p – довжина дифузії нерівноважних дірок

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}. \quad (8)$$

Щоб визначити сталі інтегрування A і B , використаємо граничні умови:

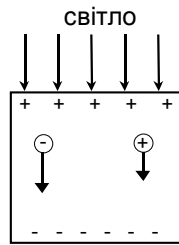
$$D_p \left. \frac{d\Delta p}{dx} \right|_{x=0} = s \Delta p(0), \quad D_p \left. \frac{d\Delta p}{dx} \right|_{x=w} = s \Delta p(w), \quad (9)$$

де s – швидкість поверхневої рекомбінації. В результаті отримаємо

$$A, B = \pm \frac{G_o \tau_p}{1 - \alpha^2 L_p^2} \frac{(s + \alpha D_p) \left(s \pm \frac{D_p}{L_p} \right) e^{w/L_p} - \left(s + \frac{D_p}{L_p} \right) (s - \alpha D_p) e^{-\alpha w}}{\left(s + \frac{D_p}{L_p} \right)^2 e^{w/L_p} - \left(s - \frac{D_p}{L_p} \right)^2 e^{-w/L_p}}$$

Ефект Дембера

Якщо однорідний напівпровідник освітити світлом, для якого коефіцієнт поглинання досить значний (тобто має місце співвідношення $w \alpha \gg 1$), то генерація нерівноважних носіїв буде відбуватися в основному в приповерхневому шарі зразка. Внаслідок існування



градієнту концентрації нерівноважні електрони і дірки будуть дифундувати вглиб напівпровідника – рис.2. Оскільки рухливість електронів більша за рухливість дірок, то електрони будуть випереджати дірки. Це приведе до розділення заряду: освітлена грань стане додатньо зарядженою, неосвітлена – від'ємно, тобто в напівпровіднику виникне електричне поле. Цю об'ємну ерс, яка виникає при нерівномірному освітленні однорідного напівпровідника називають ерс Дембера.

Рис.2. Виникнення ЕРС Дембера в зразку

Нехтуючи впливом пасток і поверхневою рекомбінацією, величину напруги, яка виникає внаслідок даного ефекту в ізольованому напівпровіднику з біполярною провідністю, можна представити у вигляді:

$$|U_D| = \frac{kT}{e} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \quad (10)$$

де σ_1 і σ_2 – питомі провідності на освітленій і темній гранях зразка, відповідно.

Вентильна фотоелектрорушійна сила

При освітленні р-п переходу виникає фото-ерс, яка називається вентильною або бар'єрною ерс. Виникнення цієї напруги обумовлено наступними процесами. На р-п переході, як відомо, виникає контактна різниця потенціалів – див. рис.3.а. Існування потенціального бар'єру зумовлено електричним полем, що виникає в результаті дифузії носіїв заряду через перехід. Якщо тепер освітити одну з областей переходу (для визначеності – електронну), то під дією світла будуть генеруватися електронно-діркові пари. В тому випадку, коли відстань від місця виникнення пар до переходу менша за дифузійну довжину, пари продифундують до переходу. При цьому дірки внаслідок дії контактного поля перейдуть в р-область, а електрони, для яких існує потенціальний бар'єр, залишаться в п-області. Тобто відбудеться розділення зарядів – діркова область набуде додатного заряду відносно електронної. Як наслідок, енергетичні рівні електронів в р-області знижуються (рис.3.б). Це призведе до появи додаткових складових електричного поля та різниці потенціалів на переході.

У випадку, коли коло, яке містить освітлений р-п перехід розімкнено, в ньому виникає напруга

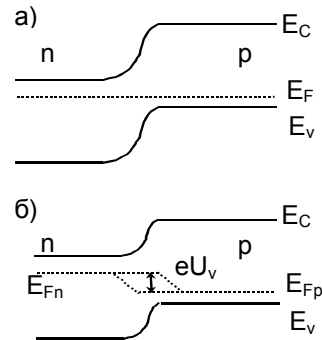


Рис.3. Енергетична схема р-п переходу в умовах термодинамічної рівноваги (а) і при освітленні (б) зразку.

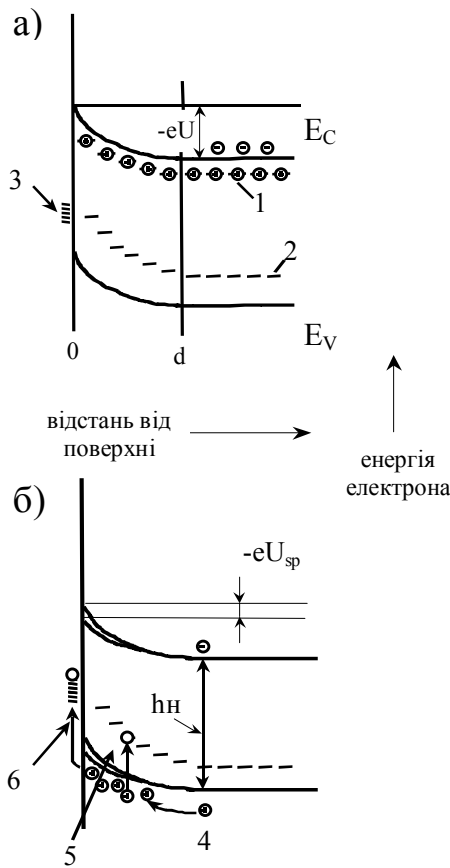


Рис.4. Діаграма енергетичних зон в приповерхневій області (випадок шару збіднення) для напівпровідника n-типу. а) в темряві; б) при освітленні.
 1 – мілкі донори; 2 – глибокі рівні; 3 – поверхневі стани; 4 – накопичення неосновних носіїв; 5 – захоплення поверхневими рівнями; 6 – захоплення глибокими рівнями.

$$U_v = \frac{kT}{e} \ln \left(1 + \frac{e\gamma\beta J}{h\nu j_s} \right),$$

де γ – частка непрорекомбінувавших фотогенерованих носіїв заряду, що пройшли до р-п переходу, j_s – струм насичення через перехід.

Поверхнева фотоелектрична напруга

При освітленні напівпровідника відбувається зміна електростатичного потенціалу поверхні, яка може бути зареєстрована як поверхнева фотоелектрична напруга U_{sp} . Механізм виникнення такої напруги схожий до механізму виникнення вентильної ЕРС, відмінність полягає лише у тому, що роль енергетичного бар'єру в даному випадку відіграє приповерхневий вигин енергетичних зон.

Фотогенерація нерівноважних носіїв заряду спричинює зменшення поверхневого електростатичного потенціалу порівняно з його термодинамічно рівноважним значенням.

ням – див рис.4. Ця зміна обумовлена, в основному, двома причинами: по-перше, з просторовим перерозподілом об'ємного заряду у приповерхневій області, а по-друге – з захопленням носіїв поверхневими та приповерхневими станами. При низькому рівні фотозбудження величина поверхневої фото-ерс прямо пропорційна надлишковій концентрації неосновних носіїв на освітленій поверхні зразка

Розглянемо випадок, коли напівпровідниковий зразок n-типу у вигляді пластини освітлюється монохроматичним світлом, частота якого відповідає області власного поглинання. U_{sp} залежить від розподілу нерівноважних носіїв $\Delta p(x)$. Якщо ширина області об'ємного заряду поблизу поверхні (d на рис.4) мала порівняно з L_p і глибиною проникнення світла α^{-1} , то величина фото-ерс у випадку присутності на поверхні шару збіднення:

$$U_{sp} = \frac{J_0(1-R)}{hv} \frac{kT \exp(-eU/(kT)) \cdot \alpha L_p}{e n_0 (s + D_p L_p^{-1})(1 + \alpha L_p)}, \quad (12)$$

а для інверсійного шару

$$U_{sp} = \frac{J_0(1-R)}{hv} \frac{kT}{e n_i^2} \frac{n_0 \cdot \alpha L_p}{(s + D_p L_p^{-1})(1 + \alpha L_p)}, \quad (13)$$

де U – величина поверхневого потенціалу за відсутності освітлення; n_0 – рівноважна концентрація вільних електронів в об'ємі зразка; n_i – концентрація електронів у власному напівпровіднику. Формули (12) та (13) справедливі для випадку, коли L_p та α^{-1} менші, ніж товщина напівпровідникового зразка та при умові $U_{sp} \ll (kT/e)$.

Рівняння (12) та (13) можуть бути записані в загальній формі у вигляді

$$U_{sp} = U_{sp,0} \frac{J_0}{h\nu} \frac{\alpha L_p}{(1 + \alpha L_p)}, \quad (14)$$

де $U_{sp,0}$ залежить від таких характеристик напівпровідника, як рівень легування, приповерхневий вигин зон, швидкість поверхневої рекомбінації.

2. Методика вимірювань

2.1. Метод поверхневої фотоелектричної напруги для визначення параметрів неосновних носіїв заряду

Цей метод вперше був запропонований Гудменом в 1961 р. Він базується на вивченні залежності величини поверхневої фотоелектричної напруги від частоти світла, яким освітлюється зразок.

У формулі (14) відношення $(J_0/h\nu)$ пропорційне кількості квантів світла, що падає на напівпровідник. Спектральна залежність фотонапруги, нормованої до постійної кількості квантів світла може бути представлена у вигляді:

$$U_{sp} = U_{sp\max} \frac{\alpha L_p}{(1 + \alpha L_p)}. \quad (15)$$

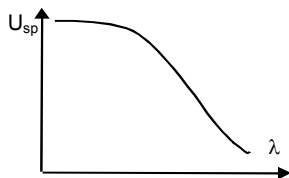


Рис.5. Типовий вигляд спектральної залежності U_{sp} , нормованої до постійної кількості квантів світла.

Для кожного напівпровідника між довжиною хвилі освітлення λ і α існує однозначний зв'язок. Тому, вимірявши залежність U_{sp} від λ можна, спираючись на формулу (15), визначити L_p . На рис.5 наведений типовий вигляд залежності $U_{sp}(\lambda)$.

Поверхневу фото-ерс вимірюють за допомогою контакту, що має ємнісний зв'язок з освітленою поверхнею напівпровідника, тобто контакт і напівпровідник складають конденсатор, причому освітлення зразка відбувається крізь електрод, який з цією метою роблять прозорим. Важливо, щоб світло не досягло протилежної поверхні зразка, бо поверхнева фото-ерс цієї поверхні має бути мала.

Поверхнева фото-ерс не єдина напруга, що реєструється контактом. ерс Дембера, також виникає у об'ємі напівпровідника та сумується з поверхневою фото-ерс. Але наявність цієї напруги не порушує умов використання методу. По-перше, V_D практично не залежить від довжини світлової хвилі; по-друге, для дуже низького рівня збудження ($\Delta n/p \sim 10^{-7}-10^{-5}$), якого вимагає даний метод, нею можна

знехтувати.

Для того, щоб відділити корисний сигнал, який виникає завдяки освітленню, від зовнішніх завад, використовується модульоване освітлення. Частота модуляції обирається з урахуванням того, що концентрація нерівноважних носіїв заряду має досягати насичення за час освітлення зразка і встигнути зреласувати до нуля у проміжку між двома імпульсами світла. Ця умова виконується, коли довжина імпульсу світла значно перевищує час життя нерівноважних носіїв у зразку. З іншого боку, щоб позбутися в цьому випадку впливу на поверхневу фотоелектричну напругу довготривалих процесів перезарядки поверхневих та приповерхневих станів, частота переривання світла має бути вищою за величину, обернену до характерного часу цих процесів. Для кремнію ці часи лежать в межах від хвилин до десятків мілісекунд. З урахування цих умов найбільш придатний частотний інтервал модуляції – 200÷600 Гц.

Оскільки метод вимірювання вимагає невисокого рівня надлишкової концентрації носіїв заряду на поверхні, то швидкість поверхневої рекомбінації не впливає на результати вимірювань дифузійної довжини. Це, а також вище означені фактори, можна віднести до переваг даного методу вимірювань.

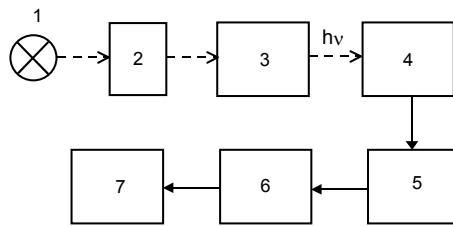


Рис.6. Блок схема установки для вимірювань спектральних залежностей поверхневої фото-ЕРС.

1 – джерело світла (лампа розжарювання); 2 – механічний модулятор; 3 – монохроматор; 4 – камера зі зразком; 5 – повторювач; 6 – резонансний підсилювач; 7 – осцилограф.

2.2. Експериментальна установка

Схема дослідної установки для визначення дифузійної довжини за допомогою методу поверхневої фото-ерс наведена на рис.6. Монохроматичне світло, отримане за допомогою монохроматора, модулюється механічним модулятором і потрапляє у камеру зі зразком. Як було зазначено вище, модульо-

ване освітлення використовується для того, щоб відділити сигнал, який виникає завдяки освітленню від сторонніх завад. Цій же меті слугує і резонансний підсилювач, настроєний на частоту модулятора.

На рис.7. наведена схема розташування зразка у камері для вимірювання поверхневої фото-ерс конденсаторним методом. Світло, проходячи крізь заземлений прозорий електрод і слюдяну пластинку, яка виступає у ролі діелектричного прошарку конденсатора, потрапляє на напівпровідниковий зразок (пластинку n-Si). Виникаюча фотоелектрична напруга реєструється за допомогою металевого електроду, притиснутого до протилежної від освітлюваної поверхні зразка. Далі сигнал, проходячи через повторювач (який слугує для узгодження імпедансів вимірювальної комірки і підсилювача 6) та резонансний підсилювач, подається на осцилограф, за допомогою якого і вимірюється амплітуда сигналу.

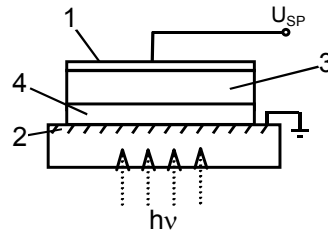


Рис.7. Схема виміру поверхневої фото-ЕРС конденсаторним методом

1 – реєструючий електрод; 2 – прозорий електрод; 3 – напівпровідниковий зразок; 4 – слюда.

2.3. Порядок виконання роботи

1. Зібрати вимірювальну установку згідно схеми на рис.7.
2. Подати на лампу розжарювання напругу 7 В.
3. Виміряти значення $U_{sp}^{вим}$, яка виникає в зразку кремнію, при різних довжинах падаючого світла. λ змінювати в межах від 600 до 1000 нм з дискретністю 25 нм.
4. Для проведення нормування виміряного сигналу до постійного числа квантів світла розділити отримані значення $U_{sp}^{вим}$ на коефіцієнти $n(\lambda)$, наведені в таблиці, та помножити на енергію кванта світла відповідної довжини. Коефіцієнти $n(\lambda)$ дозволяють врахувати розподіл інтенсивності джерела по спектру, а також спектральну функцію монохроматора.

5. Побудувати залежність $U_{sp}(\lambda)$.
6. Використовуючи співвідношення (15) та отримані дані визначити довжину дифузії неосновних носіїв заряду. Для розрахунків рекомендується створити програму для розрахунків на ПЕОМ
7. Користуючись формулою (12), розрахувати час життя неосновних носіїв заряду (для кремнію $D_n = 36 \text{ см}^2/\text{с}$, $D_p = 12 \text{ см}^2/\text{с}$).

λ , нм	α , $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	$n(\lambda)$	λ , нм	α , $\times 10^3 \text{ см}^{-1}$	$n(\lambda)$
600	4,8	12.7	825	0,76	81.4
625	3,99	16.0	850	0,63	91.9
650	3,3	20.6	875	0,5	104
675	2,69	27.2	900	0,4	115
700	2,2	34	925	0,31	127
725	1,78	42.4	950	0,2	142
750	1,4	51.4	975	0,145	166
775	1,16	60.8	1000	0,1	206
800	0,96	70.9			

Лабораторна робота №7.

ПОРІВНЮВАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРІВ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В НАПІВПРОВІДНИКАХ З ДЕФЕКТАМИ СТРУКТУРИ

1. Теоретичні відомості

1.1. Типи випромінювальних переходів у напівпровідниках

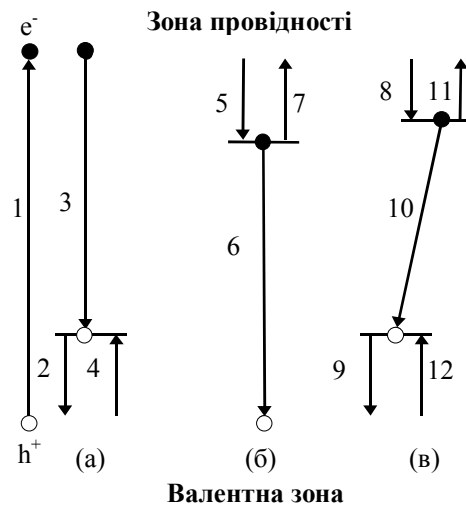
Для пояснення процесів, пов'язаних з випромінюванням світла у напівпровідниках, найчастіше використовується зонна теорія. Виходячи із зонної схеми напівпровідника можна пояснити ряд особливостей люмінесценції. У забороненій зоні напівпровідника розташовані локальні рівні енергії (зумовлені домішками та власними дефектами ґратки), які можуть поводити себе як центри світіння.

Центрами світіння називають такі центри, знаходячись на яких дірка (електрон) має більшу ймовірність випромінювально прорекомбінувати з носієм протилежного знаку, ніж бути термічно збудже-

ною у валентну зону (зону провідності).

Припустимо, що напівпровідник збуджується світлом з енергією кванта $h\nu$, дещо більшою за ширину забороненої зони (тобто збудження люмінесценції відбувається світлом з області власного поглинання напівпровідника). При такому способі збудження утворюються вільні електрони (e^-) та дірки (h^+) – перехід 1 на рис.1. Вільні носії струму, мігруючи по кристалу, захоплюються центрами світіння і випромінювально рекомбінують на них. У такому випадку можуть мати місце три типи випромінювальної рекомбінації, схематично зображені переходами (а), (б) та (в) на рис.1.

(а) У забороненій зоні напівпровідника знаходиться акцепторний рівень, розташований поблизу валентної зони. Мігруючи по кристалу, вільна дірка може бути захоплена на відповідний центр



(перехід 2). Такий процес відповідає іонізації акцептора. При наступному захопленні цим центром вільного електрона з валентної зони (перехід 3) відбувається їх випромінювальна рекомбінація. При достатньо високих температурах можливе термічне збудження (перехід 4) дірок з рівня рекомбінації у валентну зону, що спричинює гасіння люмінесценції.

(б) У забороненій зоні напівпровідника знаходиться донорний рівень, розташований поблизу дна зони

Рис.1. Електронні переходи в напівпровіднику

провідності. У цьому випадку активізація центрів світіння відбувається при захопленні електронів на донорні центри (перехід 5). Люмінесценція відбувається внаслідок рекомбінації вільних дірок з електронами, локалізованими на центрах світіння (перехід 6). Як і у

випадку (а), при цьому також можливий конкуруючий процес теплового збудження зв'язаних на центрах світіння електронів у зону провідності (перехід 7), який призводить до зменшення ймовірності випромінювальної рекомбінації і гасіння люмінесценції даного типу.

(в) Нехай у кристалі присутні дефекти як донорного, так і акцепторного типу, кожному з яких відповідають енергетичні рівні у забороненій зоні напівпровідника. Фотозбуджені вільні електрони та дірки можуть захоплюватися цими локальними центрами (переходи 8 та 9, відповідно). Внаслідок перекриття хвильових функцій зв'язаних електронів та дірок, величина якого залежить від взаємного розташування донорів та акцепторів, може відбуватися випромінювальна рекомбінація цих зв'язаних носіїв заряду (перехід 10). Таку рекомбінацію називають рекомбінацією у донорно-акцепторних парах. Як і раніше, можуть мати місце процеси вивільнення локалізованих носіїв (переходи 11 та 12).

1.2. Випромінювальна рекомбінація через глибокі рівні в напівпровідниках

Розглянемо більш детально люмінесценцію напівпровідників, обумовлену існуванням центрів світіння, розташованих глибоко в забороненій зоні напівпровідника. Глибокими будемо вважати рівні, енергетична відстань яких від краю найближчої дозволеної зони значно перевищує значення середньої теплової енергії kT .

В спектрах відповідної люмінесценції спостерігаються широкі смуги світіння, локалізовані в більш довгохвильовій області порівняно з краєм фундаментального поглинання напівпровідника (рис. 1). В залежності від природи центрів світіння, таку люмінесценцію поділяють на самоактивовану та активаторну. *Самоактивованим* називають випромінювання, пов'язане з існуванням в кристалах власних дефектів або домішок донорного типу, а також комплексів на їх основі. У відповідних напівпровідниках центри світіння зазвичай утворюються в результаті самоактивації, що виникає внаслідок компенсації заряду введених донорів власними дефектами акцепторного типу. При цьому донорні домішки називають співактивами. *Активаторним* називають світіння, пов'язане із введенням в напівпровідник домішок акцепторного типу, а також з утворенням асоціатив-

них комплексів на їх основі. При цьому введені акцепторні домішки, що виконують функції центрів світіння, називають активаторами.

Розглянемо особливості самоактивованого і активаторного випромінювання на прикладі довгохвильової люмінесценції напівпровідників сполук групи A_2B_6 .

Самоактивована люмінесценція

Встановлено, що центрами самоактивованої люмінесценції у вказаних сполуках є асоціативні донорно-акцепторні пари, в яких акцепторами виступають катіонні вакансії, які знаходяться в зарядовому стані “-2” (наприклад, V_{Cd}^{-2} у випадку CdS), а донорами – однозарядні домішки-співактиватори, якими є елементи III і IV груп (Al^+ , In^+ , Cl^+ тощо). Характерно, що в сульфідах та селенідах кадмію енергетичні рівні донорів мілкі (0.33-0.05 eV). В результаті при температурах, вищих за 77 К, донори практично повністю іонізовані і самоактивована люмінесценція здійснюється в результаті випромінювальної рекомбінації вільних електронів з дірками, локалізованими на акцепторних центрах асоціативного дефекту, тобто має місце випромінювання за загальною схемою (а) на рис.1. Однак при цьому енергетичне положення рівнів центрів світіння (E_A) залежить від відстані між компонентами донорно-акцепторної пари і, з урахуванням малого значення енергії активації донорів E_D , визначається рівністю

$$E_A = \Delta E_g - h\nu + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\mathcal{R}}, \quad (1)$$

де \mathcal{R} – відстань між дефектами. З цього випливає, що як і у випадку рекомбінації, яка проходить в межах донорно-акцепторної пари, самоактивоване випромінювання в довгохвильовій області спектру також буде характеризуватися рядом смуг випромінювання, кожна з яких пов'язана із наявністю асоціативних пар із заданим значенням \mathcal{R} . Оскільки енергетичні рівні акцепторів, які входять до складу донорно-акцепторних пар, глибокі (~ 1 eV), і відповідні носії міцно утримуються на них, ширина смуг люмінесценції, що складають

спектр, відносно велика (~ 2 eV). Наслідком цього є сильне перекриття смуг випромінювання, які відповідають асоціатам з різними значеннями відстані \mathcal{R} . Таким чином, спектр самоактивованого випромінювання, що спостерігається експериментально, являє собою широку інтегральну смугу, утворену в результаті перекриття ряду елементарних компонентів, кожному з яких відповідає асоціативний центр світіння відповідного типу.

Необхідно підкреслити, що форма інтегральних смуг самоактивованого випромінювання помітно змінюється при зміні довжини хвилі або інтенсивності збуджуючого світла. Це є експериментальним доказом того, що широкий спектр самоактивованого випромінювання складається з ряду елементарних смуг.

Точкові дефекти менш ефективно, ніж асоціативні, сприяють появі самоактивованої люмінесценції. Але встановлено, що вакансії катіона, що знаходяться в зарядовому стані “-1” і “-2”, також є центрами самоактивованої люмінесценції в сполуках групи A_2B_6 . Відповідні їм смуги випромінювання проявляються в спектрі люмінесценції поряд зі смугами світіння асоціативних центрів.

Активаторна люмінесценція

Найбільш поширеними активаторами в напівпровідникових сполуках групи A_2B_6 є домішки елементів 1 та 5 груп. Центрами активаторного світіння є як асоціативні пари двозарядних активаторів з однозарядними співактивами (елементами 3 та 7 груп), так і точкові дефекти, які знаходяться в зарядовому стані “-1” і “-2”. Характерною особливістю активаторного світіння є те, що центри, які відповідають за рекомбінацію достатньо ефективно збуджуються квантами світла з енергією $h\nu = \Delta E_g - E_A$. Тобто, поряд з міжзонним має місце і пряме збудження центрів активаторної люмінесценції. В той же час, в спектрі збудження самоактивованої люмінесценції практично відсутні смуги, пов'язані з прямим збудженням центрів світіння через глибокі рівні.

Слід зазначити, що в залежності від концентрації введених домішок співактивів і активаторів в спектрі люмінесценції кристаллофосфорів можуть спостерігатися різні смуги світіння. Так, напри-

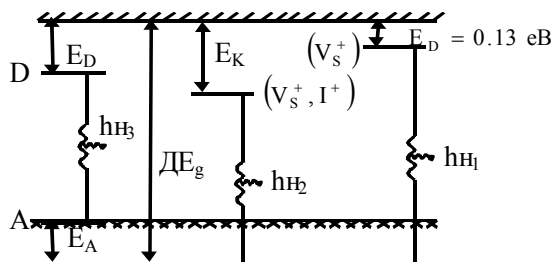
клад, в сульфіді цинку при великих концентраціях співактиваторів спостерігається блакитне самоактивоване світіння. При подальшому збільшенні вмісту міді одночасно з самоактивованою спостерігаються червона та рожева люмінесценції.

1.3. Фотолюмінесценція CdS з дефектами типу V_S^+

При наявності у кристалах CdS донорного власного дефекту V_S^+ (однократно заряджена вакансія сірки), фотолюмінесценція відбувається при випромінювальному електронному переході з рівня V_S^+ у валентну зону – див. рис.2. При цьому енергія випромінювання дорівнює:

$$h\nu_1 = \Delta E_g - E_D. \quad (2)$$

У кристалах зі збільшеним вмістом донорних домішок, або однократно позитивно заряджених власних дефектів, можливе утво-



рення комплексів дефектів типу вакансія сірки з близько розташованим іоном (V_S^+, I^+) . Внаслідок електростатичної взаємодії енергія у даному випадку може бути представлена у вигляді, аналогічному виразу (1):

Рис.2. Зонна схема кристалу CdS з дефектами.

$$h\nu_2 = \Delta E_g - \left(E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\mathfrak{R}} \right) - \phi(\mathfrak{R}), \quad (3)$$

де \mathfrak{R} – відстань між V_S^+ та I^+ . Поправка $\phi(\mathfrak{R})$ враховує некулонівський характер електричної взаємодії електрона з іоном I^+ . При відносно великих значеннях \mathfrak{R} , що перевищують декілька десятків ангстрем, $\phi(\mathfrak{R})$ прямує до нуля. При малих \mathfrak{R} (менших 10 Å) у сполу-

ках A_2V_6 величина $\phi(\mathcal{R})$ порядку $0.02 \div 0.05$ eВ.

При наявності донорно-акцепторних пар, що містять електрон на донорному центрі (D) та дірку на акцепторному центрі (A), електростатична взаємодія між донором та акцептором, віддаленими на відстань r_{AD} один від одного, також впливає на енергію випромінювання ($h\nu_3$ на рис.2), а саме:

$$h\nu_3 = \Delta E_g - \left(E_D + E_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{AD}} \right) - \phi(r_{AD}). \quad (4)$$

2. Методика вимірювань

2.1. Експериментальна установка

У даній лабораторній роботі досліджуються спектри люмінесценції люмінофорів на основі CdS. Зразками служать промислові люмінофори КТЦ-540 (зразок № 1) та КТЦ-560 (зразок № 2).

Порошок КТЦ-540 складається з мікрокристалів CdS зі структурою ґратки типу вюрцит з ізовалентною домішкою Zn, а також із додаванням одновалентних атомів Cu та тривалентних атомів Al (Zn,CdS:Cu, Al). Такий склад сприяє переважному утворенню у кристалі дефекту типу V_S^+ (внаслідок надлишку двохвалентного металу відбувається збільшення кількості незайнятих вузлів сірки).

Склад порошку КТЦ-560 подібний до вищезгаданого (Zn,CdS:Cu, Al). Відмінність полягає у більшій концентрації домішок. Це призводить до утворення комплексів дефектів типу (V_S^+, I^+) , в яких позитивними іонами можуть виступати іони Al^+ , а також міжвузлові атоми Cd_i^+ та Zn_i^+ . У цьому випадку утворюються комплекси (V_S^+, Al^+) , (V_S^+, Cd_i^+) та (V_S^+, Zn_i^+) . Наявність різних комплексів призводить до появи досить широкої смуги із розмитим максимумом у спектрі фотолюмінесценції цього люмінофора.

Спектри люмінесценції записуються за допомогою оптичної установки на базі монохроматора з комп'ютерною реєстрацією. Блок-схема експериментальної установки наведена на рис.3. Світло

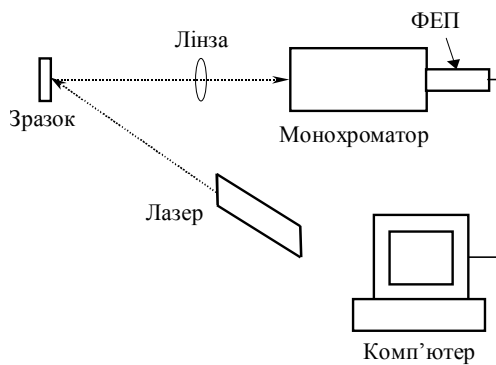


Рис.3. Блок-схема експериментальної установки комп'ютера.

від азотного лазера (довжина хвилі 337 нм) потрапляє на зразок, збуджуючи люмінесценцію. Світло, що випромінюється зразком, фокусується лінзою на вхідній щілині монохроматора, на виході якого реєструється фотоелектронним помножувачем (ФЕП). Сигнал з ФЕП вимірюється за допомогою АЦП

2.2. Порядок виконання роботи

1. Записати спектри фотолюмінесценції двох різних люмінофорів, КТЦ-540 (зразок № 1) та КТЦ-560 (зразок № 2) при збудженні її азотним лазером.
2. За спектральним положенням максимуму смуги ФЛ у спектрі КТЦ-540 спираючись на формулу (2) визначити енергетичний рівень залягання вакансії сірки V_S^+ (рівень E_D на рис.2).
3. За спектральним положенням максимуму смуги ФЛ зразка КТЦ-560 з формули (3) розрахувати відстань \mathfrak{R} між компонентами комплексів (V_S^+, I^+), які дають основний внесок у фотолюмінесценцію. При обчисленнях вважати $\varphi(\mathfrak{R}) \sim 0.015$ eV.
4. Оцінити похибку визначення енергетичного положення рівнів дефектів та відстані \mathfrak{R} .

Лабораторна робота №8.

**ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОЇ МАСИ ВІЛЬНИХ НОСІЇВ
ЗАРЯДУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ МЕТОДОМ ТЕРМО-ЕРС.
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ХОЛОДИЛЬНИК**

1. Теоретичні відомості

1.1. Термоелектричні явища.

До термоелектричних явищ відносять три ефекти: ефект Зеебека, ефект Пельтьє та ефект Томсона.

Ефект Зеебека полягає у виникненні електричної напруги в розімкненому колі, яке складається з двох провідників, місця сполучення яких знаходяться при різних температурах. Це явище безпосередньо пов'язане з появою так званої термоелектрорушійної сили (термо-ерс). Розглянемо однорідний напівпровідник, який нерівномірно нагрітий по довжині. В цьому випадку середня енергія носіїв заряду та їх концентрація будуть більшими в тих областях напівпровідника, де температура вища. Тобто, градієнт температури в однорідному напівпровіднику спричинює появу градієнтів середньої енергії і концентрації носіїв заряду. Це, в свою чергу, викликає появу дифузійного потоку заряджених частинок, тобто, електричний струм. Наприклад, в напівпровіднику n-типу до більш холодних ділянок почнуть рухатися електрони, в результаті чого ці області набудуть від'ємного заряду, тоді як в більш гарячій частині зразка залишиться некомпенсований додатний заряд. Відбудеться розділення заряду і, як наслідок, виникне електричне поле, яке спричинить появу струму, що буде компенсувати дифузійний потік носіїв заряду. В стаціонарному стані в розімкненому колі густина струму в будь-якій точці зразка має дорівнювати нулеві, тому процес дифузії відбуватиметься доти, поки струми, пов'язані з дифузією носіїв, і струми, викликані виникаючим при цьому електричним полем (термо-ерс) не будуть повністю компенсувати один одного. Величина термо-ерс характеризується коефіцієнтом α , що чисельно дорівнює різниці потенціалів, яка виникає при різниці температур 1 К, тобто

$$\alpha = \frac{dU}{dT} . \quad (1)$$

Коефіцієнт α називається диференційною термо-ерс. Для напівпровідників з різним типом провідності α має протилежні знаки. При контакті двох різних напівпровідників, як при ефекті Зеебека, сумарний коефіцієнт є різницею коефіцієнтів, кожного напівпровідника окремо, тобто $\alpha_{12} = (\alpha_1 - \alpha_2)$.

Ефект Пельтьє полягає в тому, що при проходженні електричного струму через контакт двох речовин в цьому контакті, крім тепла Джоуля-Ленця, буде виділятися або поглинатися (в залежності від напрямку струму) додаткове тепло. Величина кількості тепла Пельтьє пропорційна струму і часу:

$$Q_{\Pi} = \Pi I t, \quad (2)$$

де Π – коефіцієнт Пельтьє.

Якщо вздовж однорідного напівпровідника, по якому протікає електричний струм, існує градієнт температури, то в об'ємі матеріалу виділяється (або поглинається) додаткове (порівняно з джоульовим) тепло – так зване тепло Томсона, кількість якого пропорційна кількості електричного заряду, що пройшов та перепаду температур:

$$Q_T = I t \int_{T_1}^{T_2} \tau_T dT, \quad (3)$$

де T_1 і T_2 – температури холодного і гарячого кінців напівпровідника, τ_T – коефіцієнт Томсона, величина якого в загальному випадку залежить від температури.

Коефіцієнти α , Π і τ_T зв'язані між собою співвідношеннями Томсона, а саме

$$\Pi = \alpha T, \quad (4)$$

$$\tau_T = T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (5)$$

В загальному випадку α , Π і τ_T є тензорними величинами, тому, наприклад, співвідношення (4) для анізотропного тіла мало б вигляд $\Pi_{ik} = \alpha_{ki} T$. Для ізотропних тіл тензори α , Π і τ_T зводяться до скалярів.

1.2. Оцінка ефективної маси вільних носіїв при дослідженні термо-ерс

Одним з основних факторів, який визначає електричні та термо-електричні властивості речовини є механізм розсіювання носіїв заряду. В напівпровіднику можливе розсіювання носіїв на теплових коливаннях ґратки, на іонізованих і нейтральних домішках, на вакансіях, на дислокаціях тощо. Як правило, декілька механізмів діють одночасно, причому частка участі кожного з них суттєво залежить від температури, концентрації носіїв, ступеня ідеальності кристалу. Як наслідок, вивчення механізму розсіювання пов'язане з певними труднощами.

Термоелектричний струм, як і омичний, є дисипативним і тому його характеристики залежать від механізму розсіювання носіїв заряду. Так, в загальному випадку вираз для коефіцієнту термо-ерс в напівпровіднику має наступний вигляд (формула Писаренка):

$$\alpha = \frac{k}{e(n\mu_n + p\mu_p)} \left\{ n\mu_n \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] - \right. \\ \left. - p\mu_p \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3 p} \right] \right\}, \quad (6)$$

де значення постійної А залежить від механізму розсіювання електронів: $A = r + 2$, де r – показник степеню в залежності середньої довжини вільного пробігу носіїв (l) від їх енергії (E): $l \sim E^r$. Тому у випадку розсіювання

а) на акустичних фононах $l \sim T^{-1}$, $r = 0$, $A = 2$;

б) на оптичних фононах при високих температурах (коли $kT \gg hv_0$, ν_0 – частота власних коливань ґратки) $l \sim T^{-1}E$, $r = 1$, $A = 3$

при низьких температурах $l \sim T^{-1/2} E^{1/2} \exp(hv_0/kT)$, $r = 0.5$, $A = 2.5$;

в) на іонізованих домішках в атомних кристалах $l \sim E^2$, $r = 2$, $A = 4$;

г) на нейтральних дефектах $I \sim N_d^{-1} E^{1/2}$ (N_d – концентрація дефектів), $r = 0.5$, $A = 2.5$;

д) на дислокаціях $I \sim \rho_{\text{дис}}^{-1}$ ($\rho_{\text{дис}}$ – густина дислокацій), $r = 0$, $A = 2$.

В кристалах з атомною ґраткою носії заряду розсіюються в основному акустичними коливаннями ґратки ($A = 2$); в кристалах з іонними зв'язками в області високих температур розсіяння відбувається переважно на оптичних фононах ($A = 3$).

Як видно з формули (6), внесок електронів і дірок у α протилежний за знаком. Тому для практичного використання термоелектричних явищ не вигідна одночасна присутність носіїв обох знаків. Як наслідок, застосовують речовини з надлишковою концентрацією носіїв одного типу. В цьому випадку формула (6) спрощується і для напівпровідника n-типу вона матиме вигляд:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right]. \quad (7)$$

Одночасно формула (7) дозволяє, знаючи механізм розсіяння і спираючись на експериментально визначену величину α , оцінити ефективну масу електрона m_n^* :

$$m_n^* = \frac{h^2}{2\pi kT} \sqrt[3]{\frac{n^2}{4} \exp \left[2 \left(\frac{\alpha e}{k} - A \right) \right]}. \quad (8)$$

1.3. Термоелектричний холодильник та термоелектричний генератор

Принцип роботи термоелектричного холодильника

Принцип термоелектричного охолодження ґрунтується на ефекті Пельтьє. Термоелектричний холодильник складається з двох напівпровідникових стержнів (А і В) з різним типом провідності, спаяних з металевими пластинами (M_1 та M_2) – див. рис.1. Якщо в коло термохолодильника увімкнути джерело постійного струму, то на одному спаї тепло буде виділятися, а на другому поглинатися. Якщо спай термоелемента, на якому відбувається виділення тепла, підтримувати при постійній температурі T_0 (наприклад кімнатній), то ін-

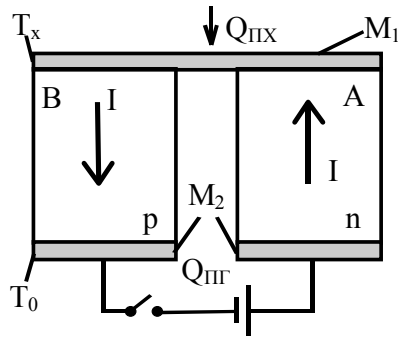


Рис.1. Термоелектричний елемент

ший спай буде охолоджуватися доти, поки сумарна теплота, яка надходить до цього спаю (вона складається з теплоти Q_0 , що надходить із зовнішнього середовища, з теплоти Q_t , яка переноситься по гілках термохолодильника внаслідок теплопровідності і теплоти Джоуля-Ленця) не буде дорівнювати теплоті Пельтье $Q_{ПХ}$, яка поглинається в

цьому спаї.

Розглянемо тепловий баланс системи у припущенні, що гілки термоелемента адіабатично ізольовані ($Q_0 = 0$, теплообмін із зовнішнім середовищем може відбуватися лише на спаях). Величина повної кількості теплоти Q_X , яка поглинається на холодному спаї в одиницю часу, описується виразом

$$Q_X = Q_{ПХ} - Q_t - 0.5 Q_{Дж}, \quad (9)$$

де $Q_{Дж}$ – джоульове тепло, яке виділяється у гілках елементу при проходженні струму I :

$$Q_{Дж} = I^2 L (\rho_n / S_n + \rho_p / S_p) = I^2 R_T, \quad (10)$$

де L – довжина елементу, ρ_n і ρ_p – питомі опори, а S_n і S_p – поперечні перерізи гілок термоелемента (стержнів А і В на рис.1, відповідно); R_T – опір термохолодильника. У формулі (9) вважається, що половина джоульового тепла передається холодному спаю, а інша половина – гарячому.

Тепло Q_t передається від гарячого спаю до холодного за рахунок теплопровідності:

$$Q_t = \frac{1}{L} (\chi_n S_n + \chi_p S_p) (T_0 - T_X), \quad (11)$$

де χ_n і χ_p – коефіцієнти теплопровідності гілок А і В термоелементу, відповідно; T_X – температура холодного спаю.

Записуючи тепло Пельтьє, потрібно врахувати, що в місці спаю напівпровідникових гілок з металевими пластинами існує два контакти: метал - електронний напівпровідник і метал - дірковий напівпровідник. Якщо коефіцієнти термо-ерс цих контактів α_n і α_p , відповідно, то сумарна термо-ерс контактів металічної пластини з двома гілками термоелементу $\alpha = \alpha_n + \alpha_p$. Враховуючи формули (2) і (4), можемо записати

$$Q_{ПХ} = (\alpha_n + \alpha_p) I T_X. \quad (12)$$

Таким чином, вираз (9) можна записати у вигляді

$$Q_X = (\alpha_n + \alpha_p) I T_X - \frac{1}{L} (\chi_n S_n + \chi_p S_p) (T_0 - T_X) - 0.5 I^2 R_T. \quad (13)$$

Для кількості тепла Q_Γ , яке виділяється на гарячому спаї в одиницю часу, аналогічним чином можна отримати:

$$Q_\Gamma = (\alpha_n + \alpha_p) I T_0 + \frac{1}{L} (\chi_n S_n + \chi_p S_p) (T_0 - T_X) + 0.5 I^2 R_T. \quad (14)$$

Для того, щоб температура гарячого спаю залишалась сталою цю кількість теплоти потрібно від спаю відводити.

Кількість теплоти, яка описується формулою (13), переноситься за одиницю часу з більш низького температурного рівня (T_X) на більш високий (T_0). Основним параметром, який характеризує холодильну машину є холодильний коефіцієнт η . Він показує відношення потужності, яка поглинається холодним спаєм до потужності N , яка витрачається електричним струмом:

$$\eta = \frac{Q_X}{N}. \quad (15)$$

Потужність електричного струму складається з теплоти Джоуля-Ленця і потужності, яка витрачається на подолання термо-ерс $U = (\alpha_n + \alpha_p) (T_0 - T_X)$:

$$N = I^2 R_T + I (\alpha_n + \alpha_p) (T_0 - T_X). \quad (16)$$

Таким чином

$$\eta = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)IT_X - \frac{1}{L}(\chi_n S_n + \chi_p S_p)(T_0 - T_X) - 0.5I^2 R_T}{I^2 R_T + I(\alpha_n + \alpha_p)(T_0 - T_X)}. \quad (17)$$

Практично, формула (17) описує ККД термохолодильника. Видно, що ефективність його роботи залежить від робочого струму I та від параметрів гілок. Також на роботу термохолодильника суттєво впливають і геометричні розміри гілок. Для аналізу роботи термохолодильника зручно ввести параметр Z , який називається ефективністю речовини термоелементу:

$$Z = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2}{(\chi_n S_n + \chi_p S_p)(\rho_n/S_n + \rho_p/S_p)}. \quad (18)$$

У випадку незмінності матеріалів, з яких створені гілки термоелементу, максимально можливе значення Z досягається при

$$\frac{S_n}{S_p} = \sqrt{\frac{\rho_n \chi_p}{\rho_p \chi_n}}. \text{ В цьому випадку}$$

$$Z_{\max} = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2}{(\sqrt{\chi_n \rho_n} + \sqrt{\chi_p \rho_p})^2}. \quad (19)$$

Вираз (17) дозволяє знайти значення струму I_0 , при якому η досягне свого максимального значення η_0 :

$$I_0 = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)(T_0 - T_X)}{R_T(\sqrt{1 + ZT_{cp}} - 1)}, \quad (20)$$

де T_{cp} – середня температура, $T_{cp} = (T_0 + T_X)/2$.

При $I = I_0$ вираз для термохолодильного коефіцієнту матиме вигляд:

$$\eta_0 = \frac{T_X}{T_0 - T_X} \frac{\sqrt{1 + ZT_{cp}} - T_0/T_X}{\sqrt{1 + ZT_{cp}} + 1}. \quad (21)$$

У виразі (21) перший співмножник $(T_X / (T_0 - T_X))$ співпадає з холодильним коефіцієнтом циклу Карно; η прямує до цього граничного значення при збільшенні Z . Другий співмножник описує зменшення η термохолодильника за рахунок незворотніх процесів.

Спіраючись на вираз (13) можна оцінити різницю температур ΔT , яка виникає у термохолодильнику:

$$\Delta T = (T_0 - T_X) = \frac{(\alpha_n + \alpha_p) I T_X - 0.5 I^2 R_T}{(\chi_n S_n + \chi_p S_p)} L. \quad (22)$$

ΔT буде тим більшою, чим менше тепла із оточуючого простору передається холодному спаю. В ідеальному випадку можна вважати, що теплопритоку немає, тобто $Q_X = 0$. В цьому випадку максимальна різниця температур

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T_X^2 \quad (23)$$

досягається при проходженні через термоелемент струму

$$I = \frac{(\alpha_n + \alpha_p) T_X}{R_T}. \text{ Величина } \Delta T_{\max},$$

яка досягається в реальних термохолодильниках, показана на рис.2.

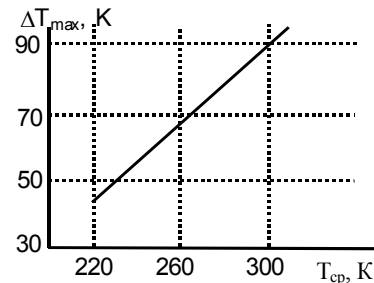


Рис. 2. Значення ΔT_{\max} для реальних термохолодильників.

Якщо термохолодильник використовується для охолодження інших предметів, то необхідно досягти якомога більшого значення величини Q_X . Цей режим називається режимом максимальної холодопродуктивності. При цьому:

$$(Q_X)_{\max} = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2 T_X^2}{2 R_T}. \quad (24)$$

У випадку, коли до термоелементу не підключено зовнішнього опору, цей режим досягається при такому ж струмі, як і режим максимальної різниці температур.

Реальні термохолодильники складаються з десятків (або й со-

тень) термоелементів, зображених на рис.1, які вмикаються паралельно.

Термоелектричний генератор

Якщо один спай термоелементу, подібного до зображеного на рис.1, підтримувати при температурі T , яка відрізняється від кімнатної T_0 , при якій знаходиться інший спай, то внаслідок ефекту Зеебека між спаями виникне різниця потенціалів. Якщо термоелемент замкнути на зовнішній опір R_H , то R_H буде виступати у ролі приймача електроенергії, яка створюється термоелементом. Така система називається термогенератором.

Основним параметром, що характеризує напівпровідниковий термогенератор, є ККД η_Γ :

$$\eta_\Gamma = \frac{P}{Q}, \quad (25)$$

де P – корисна потужність, передана навантаженню R_H

$$P = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2 (T - T_0)}{(R_T + R_H)^2} R_H; \quad (26)$$

Q – кількість теплоти, яка в одиницю часу отримується від зовнішнього джерела тепла (якщо $T > T_0$) і витрачається на нагрів спаю:

$$Q = \frac{1}{L} (\chi_n S_n + \chi_p S_p) (T - T_0) + \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2}{(R_T + R_H)} T - 0.5 \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2 (T - T_0)^2}{(R_T + R_H)^2} R_T. \quad (27)$$

Після підстановки виразів (26) та (27) в (25), отримуємо

$$\eta_\Gamma = \frac{T - T_0}{T} \frac{n}{(n + 1) \left[1 + \frac{n + 1}{ZT} - \frac{(T - T_0)}{2T(n + 1)} \right]}. \quad (28)$$

де $n = R_H / R_T$. Тобто, ККД термогенератора визначається а) температурами гарячого і холодного спаїв; б) величиною ефективності ре-

човини термоелементу; в) співвідношенням R_H/R_T , причому режим максимальної продуктивності досягається при $n = 1$.

2. Методика вимірювань

2.1. Експериментальна установка

В даній роботі досліджується робота термоелектричного елемента, обидві гілки якого виготовлені з твердих розчинів наступного складу: діркова – 74% Bi_2Te_3 + 26% Sb_2Te_3 , електронна – 80% Bi_2Te_3 + 20% Bi_2Se_3 . Для цих речовин Z досягає величини $(2.5 \div 3) \times 10^{-3}$ град $^{-1}$.

Блок-схема експериментальної установки наведена на рис.3. Вольтметр V_1 дозволяє вимірювати різницю напруг між електронною і дірковою гілками термоелементу (напівпровідниковими брусками А і В на рис.1), вольтметр V_2 – різницю напруг між спаями (металевими пластинами M_1 та M_2). При роботі в режимі термоохолодильника, термоелемент живиться від джерела постійного струму. Величину струму в колі можна змінювати, її контроль здійснюється за допомогою амперметра А.

Один спай термоелемента (“гарячий”) знаходиться в механічному контакті з металевим радіатором, який відіграє роль теплообмінника. Радіатор, у свою чергу, занурений у воду, температура якої контролюється термометром. При вимірюваннях можна вважати, що температура цього спаю дорівнює температурі води. Інший спай (“холодний”) знаходиться у теплоізолюючій камері.

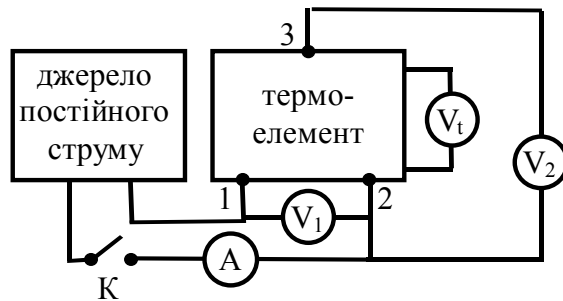


Рис.3. Блок-схема експериментальної установки для вивчення роботи термоелементу.

Різниця температур ΔT між спаями вимірюється за допомогою диференційної мідь-константової термопари. Напруга на термопарі реєструється вольтметром V_6 ; надалі її величина дозволяє визначити (спираючись на калібровочний графік) ΔT . Для утворення градієнту температур між спаями радіатор занурюється у воду з температурою, відмінною від температури оточуючого повітря.

2.2. Порядок виконання роботи

1. Зібрати експериментальну установку, як показано на рис.3.
2. Визначити коефіцієнти термо-ерс α_n і α_p електронної та діркової гілок термоелементу в інтервалі температур $\Delta T = (0 \div 50)K$. Для цього необхідно при розімкненому ключі К занурити радіатор у гарячу воду і виміряти залежність напруги між точками 1 і 3 (U_{13}) та 2 і 3 (U_{23}) від напруги на термопарі U_1 . U_{23} вимірюється безпосередньо вольтметром V_2 ; $U_{13} = U_{12} + U_{23}$, де U_{12} вимірюється вольтметром V_1 . Визначення α провести, користуючись формулою (1). Спираючись на знак отриманої диференційної термо-ерс, з'ясувати тип провідності гілок, розташованих між точками 1 і 3 та 2 і 3.
3. Оцінити ефективні маси носіїв заряду при різних температурах. Розрахунки провести за формулою (8), вважаючи, що розсіяння носіїв заряду відбувається на акустичних коливаннях ґратки, а концентрація основних носіїв заряду 10^{17} см^{-3} .
4. Вивчити роботу термоохолодильника. Для цього занурити радіатор у воду кімнатної температури, замкнути ключ К і виміряти залежність температури гарячого спаю T_Γ , холодного T_X і різниці температур $\Delta T = T_\Gamma - T_X$ від сили струму в колі I та потужності на термоелементі $N = U_{12} I$. Виміри проводити, змінюючи силу струму від 0 до 2 А з кроком 0.2 А. Побудувати відповідні графіки.
5. Користуючись формулами (21) та (23) оцінити холодильний коефіцієнт та ефективність речовини термоелементу.

Література

1. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1990. – 688 с.
2. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1971. – 312 с.
3. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1987. – 240 с.
4. Пека Г.П., Стріха В.І. Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках. – К.: Либідь, 1992. – 235 с.
5. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М.: Наука, 1963. – 495 с.
6. Аут И., Генцов Д., Герман К. Фотоэлектрические явления. – М.: Мир, 1980. – 208 с.
7. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. – М.: Наука, 1978. – 616с.
8. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. - М.: Мир, 1973. – 456 с.
9. Островский И.В. Акустолюминесценция и дефекты кристаллов. – К.: Вища школа, 1993. – 223 с.
10. Островський І.В., Коротченко О.О. Фізична акустооптика: Навчальний посібник. – К.: ВЦ "Київський університет", 2000. – 347 с.
11. Зуев В.А. Неравновесные приповерхностные процессы в полупроводниках и полупроводниковых приборах. – М.: Наука, 1977. – 180 с.
12. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. – Киев-Одесса, 1988. – 198 с.
13. Третяк О.В., Львов В.А., Баранов О.В. Спін електрона та електронно-діркова рекомбінація. – К.: ВЦ Київський університет, 2001. – 175 с.