

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

Валентин Сминтина

**ФОТОЕЛЕКТРОННІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ
ПРОЦЕСИ У НАПІВПРОВІДНИКАХ**

Підручник

Рекомендовано Вченою радою
Одеського національного університету
імені І. І. Мечникова
як підручник для студентів вищих навчальних закладів

Одеса
ОНУ
2018

УДК 53.01/07:620.3
С60

Рекомендовано до друку
Вченою радою ОНУ імені І. І. Мечникова
Протокол № 3 від 28.11.2017 р.

Рецензенти:

І. М. Вікулін – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізики оптичного зв'язку Одеської національної академії зв'язку імені О. С. Попова;
О. Є. Сергєєва – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувачка кафедри фізики і матеріалознавства Одеської національної академії харчових технологій;
В. Т. Швець – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри вищої математики Одеської національної академії харчових технологій.

Сминтина В. А.

С60 Фотоелектронні та фотоелектричні процеси у напівпровідниках :
підручник / В. А. Сминтина. – Одеса : Одеський національний
університет імені І. І. Мечникова, 2018. – 220 с.
ISBN 978-617-689-258-8

У підручнику аналізуються фотоелектронні та фотоелектричні процеси і явища у напівпровідниках, розглядаються їх моделі, характеристики і параметри. Приділяється увага аналітичному опису процесів та експериментальним результатам, які підтверджують теоретичні дослідження.

Підручник розрахований на студентів-фізиків вищих навчальних закладів та може бути корисним для аспірантів, докторантів, інженерних працівників та дослідників, які вивчають фотоелектронні та фотоелектричні властивості напівпровідників

УДК 53.01/07:620.3

ISBN 978-617-689-258-8

© Сминтина В. А, 2018

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2018

ЗМІСТ

Від автора.....	7
Передмова.....	8

РОЗДІЛ 1. ЗОНИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ У КРИСТАЛІ НАПІВПРОВІДНИКА

1.1. Формування зон енергетичних рівнів при утворенні кристала напівпровідника	12
1.2. Концентрація електронів і дірок в зонах дозволених енергій	22
1.2.1. Функція розподілу Фермі-Дірака.....	22
1.2.2. Концентрації електронів в зоні провідності і дірок у валентній зоні напівпровідника в рівноважному стані	24
1.2.3. Власний напівпровідник	25
1.2.4. Домішковий напівпровідник	29
1.2.4. а. Залежність положення рівня Фермі від концентрації атомів домішки	29
1.2.4. б. Поперечний переріз захвата вільного носія заряду домішковим центром	31
Контрольні питання та завдання до Розділу 1	36

РОЗДІЛ 2. РІВНОВАЖНІ І НЕРІВНОВАЖНІ НОСІЇ ЗАРЯДУ

2.1. Рівноважні носії заряду у напівпровідниках	37
2.2. Нерівноважні носії заряду	42
2.3. Розподіл по енергіям нерівноважних носіїв заряду. Квазірівні Фермі	46
2.4. Центри прилипання, рекомбінації та пастки для нерівноважних носіїв заряду	50
2.5. Демаркаційний рівень	55
2.6. Поперечний переріз захоплення носіїв заряду центрами прилипання (пастками) та центрами рекомбінації	61
2.7. Час життя нерівноважних носіїв заряду	66
Контрольні питання та завдання до Розділу 2	69

РОЗДІЛ 3. ПРОЦЕСИ ГЕНЕРАЦІЇ ТА РЕКОМБІНАЦІЇ НЕРІВНОВАЖНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ

3.1. Швидкість оптичної генерації нерівноважних носіїв заряду	70
3.2. Основні види (типи) та механізми рекомбінації нерівноважних носіїв заряду у напівпровідниках	72
3.3. Міжзонна рекомбінація нерівноважних носіїв заряду, за відсутності локальних енергетичних рівнів в забороненій зоні	73
3.4. Ударна (Оже) рекомбінація	77
3.5. Рекомбінація через елементарні локальні центри рекомбінації. Основи теорії Шоклі-Ріда-Холла	78
3.6. Час життя нерівноважних носіїв заряду в умовах високої інтенсивності оптичного збудження напівпровідника з одним локальним елементарним центром рекомбінації	83
3.7. Залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду від положення рівня Фермі у забороненій зоні напівпровідника	86
3.8. Залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду від температури	90
3.9. Лінійна (мономолекулярна) рекомбінація нерівноважних носіїв заряду в напівпровіднику	93
3.10. Квадратична (бімолекулярна) рекомбінація	96
3.11. Особливості рекомбінації у напівпровіднику з одним типом центрів рекомбінації та одним видом центрів прилипання (пасток) великої концентрації	98
Контрольні питання та завдання до Розділу 3	101

РОЗДІЛ 4. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПРОЦЕСИ

103

4.1. Фотоефект	103
4.1.1. Внутрішній фотоефект	104
4.1.2. Зовнішній фотоефект	105
4.1.3. Вплив поверхні на зовнішній фотоефект	107
4.2. Ефект Дембера	108
4.3. Фотопровідність	110
4.4. Спектральний розподіл фотопровідності	112
4.5. Домішкова фотопровідність	115

4.6. Кінетика домішкової фотопровідності	119
4.7. Оптичне звільнення попередньо заповнених центрів захоплення при постійному часі життя нерівноважних носіїв струму	121
4.7.1. Індукована фотопровідність	121
4.7.2. Кінетика індукованої фотопровідності	123
Контрольні питання та завдання до Розділу 4	128

РОЗДІЛ 5. ФОТОПРОВІДНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКІВ З ДВОМА ТИПАМИ ЦЕНТРІВ РЕКОМБІНАЦІЇ

5.1. Труднощі моделі напівпровідника з одним типом центрів рекомбінації	129
5.2. Особливості рекомбінації у напівпровіднику з двома класами центрів рекомбінації	132
5.3. Явище температурного гасіння фотопровідності напівпровідника	138
5.4. Оптичне гасіння фотопровідності	145
5.5. Люксамперна характеристика напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації	147
5.6. Надлінійна люксамперна характеристика напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації	151
Контрольні питання та завдання до Розділу 5	153

РОЗДІЛ 6. ВИПРОМІНЮВАЛЬНА РЕКОМБІНАЦІЯ. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

6.1. Основні відомості про люмінесценцію. Природа люмінесценції	154
6.2. Мономолекулярна та рекомбінаційна люмінесценція	156
6.2.1. Мономолекулярне випромінювання	156
6.3. Рекомбінаційне випромінювання при переходах електронів із зони провідності до валентної зони напівпровідника	158
6.4. Випромінювальна рекомбінація екситонів. Вільні екситони	161
6.5. Люмінесценція напівпровідників в результаті рекомбінації за схемою зона дозволених енергій – енергетичний рівень домішки	164
6.6. Люмінесценція донорно-акцепторних пар	165
6.7. Кінетика затухання люмінесценції напівпровідників	167
6.8. Температурне гасіння люмінесценції у напівпровідниках	170

6.8.1. Мономолекулярне випромінення. Внутрішньоцентрова випромінювальна рекомбінація	170
6.8.2. Температурне гасіння рекомбінаційної люмінесценції	172
6.8.3. Залежність яскравості люмінесценції від температури	173
6.9. Статистика Рідлі-Шоклі у люмінесценції	173
Контрольні питання та завдання до Розділу 6	180

РОЗДІЛ 7. ВПЛИВ ПАСТОК НА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

7.1. Вплив пасток на форму люксамперної характеристики напівпровідника	181
7.2. Залежність від температури фотоструму за наявності у напівпровіднику пасток для електронів	185
7.3. Основні відомості про термостимульовану провідність, обумовлену електронами на пастках	189
7.4. Термостимульоване звільнення електронів з пасток у відсутності повторного їх захвату	192
7.5. Термостимульована провідність напівпровідника із декількома типами пасток	196
7.6. Вплив пасток на наростаючу релаксацію фотоструму напівпровідника ..	198
7.7. Спадаюча релаксація фотоструму при вимкненні збуджуючого світла ...	204
7.7.1. Повторний захват відсутній, час життя незмінний	205
7.7.2. Великий повторний захват $\tau_n = \text{const}$	206
7.7.3. Повторний захват відсутній, час життя змінюється	207
7.7.4. Випадок великого повторного захвату при квадратичній рекомбінації	208
7.8. Вплив пасток на люмінесценцію	208
Контрольні питання та завдання до Розділу 7	213

Список джерел та рекомендованої літератури	214
--	-----

Від автора

Курс лекцій «Фотоелектронні та фотоелектричні процеси у напівпровідниках» є традиційним для студентів фізичного факультету Одеського національного університету імені І. І. Мечникова і впродовж десятиліть становить невід’ємну складову його освітньої програми.

Такий курс, або йому подібний, викладається у багатьох закладах вищої освіти різних країн світу. Кожне інформаційне джерело, монографія або підручник відображає оригінальне бачення та авторський підхід до викладання цього курсу. Автор даного підручника опирався не тільки на свій доробок, а й звертався до результатів інших шановних вітчизняних та закордонних авторів. Список літератури наприкінці курсу лекцій містить перелік видань, які на думку автора, найкраще відповідають ідеї підручника та були використані автором під час його написання.

Висловлюю щирі вдячності проф. Ваксману Ю. Ф. та доц. Чебаненку А. П. за їх корисні зауваження до першої версії даного підручника та шановним рецензентам за рекомендації до його остаточного варіанту, к. н. Худайбердієвій О. А. за допомогу у підготовці підручника до друку.

Буду вдячний за поради щодо покращення змісту підручника smyntyna@onu.edu.ua.

Валентин Сминтина

ПЕРЕДМОВА

При взаємодії світла з напівпровідниками спостерігаються *явища*, частина яких є *фотоелектронними*, а інші – відносяться до *фотоелектричних*.

Фотоелектронні процеси та стимульовані ними явища мають місце при взаємодії фотонів світла з атомами напівпровідників та відповідають розсіянню, відбиттю, пропусканню, поглинанню і т. п. світлових квантів матеріалом у відсутності електричного поля, а також генерації, рекомбінації нерівноважних носіїв заряду.

Під дією електричного поля у напівпровіднику відбуваються фотоелектричні явища і процеси, обумовлені дрейфом збуджених світлом нерівноважних носіїв струму відповідно до напрямку вектора напруженості електричного поля. До них слід віднести фотопровідність матеріалу, фотоелектромагнітний ефект і т. п., які реалізуються завдяки дрейфу нерівноважних зарядів або їх розділенню в електромагнітному полі.

Фотопровідність можна розглянути як явище, яке має місце в фотозбудженому матеріалі. Воно полягає у зростанні питомої провідності за рахунок збільшення концентрації вільних носіїв струму в результаті дії світла на досліджуваний матеріал.

З іншого боку, *фотопровідність являє собою процес, який складається з декількох стадій, які розвиваються одномоментно:*

1) *вільні носії струму в матеріалі генеруються в ньому за рахунок збудження їх квантами світла від зовнішнього джерела світла;*

2) *під дією зовнішнього джерела електричного поля, прикладеного до матеріалу, генеровані світлом носії струму рухаються між електродами відповідно до напрямку вектора напруженості електричного поля, тобто має місце протікання фотоструму.*

Для реалізації як явища фотопровідності, так і самого процесу протікання фотоструму, необхідно, щоб виконувались *наступні умови:*

1) енергія світлових квантів, якими опромінюється матеріал, має бути достатньою, щоб електрони атомів матеріалу перевести у вільний стан у тому ж матеріалі;

2) матеріальне тіло має бути підключене до зовнішнього або внутрішнього джерела електричного поля, напруженість якого має забезпечити рух фотозбуджених електронів між електродами.

При розгляді явища та процесу фотопровідності завжди припускається, що концентрація фотозбуджених носіїв струму завжди набагато більша за концентрацію такого ж типу носіїв струму в цьому ж матеріалі до його збудження світлом, тобто у темноті.

Фотопровідність може спостерігатись у будь-яких матеріалах (твердих тілах, рідинах, газових атмосферах необхідної густини та складу), якщо в них виконуються умови для її спостереження.

У цьому підручнику буде розглянуто фотопровідність в одному з різновидів твердих тіл, а саме у напівпровідниках.

Існують різні типи напівпровідників. До найпростіших за хімічним складом серед них відносяться елементарні напівпровідники.

Найбільш відомі серед них кремній (Si) та германій (Ge). До цієї ж групи напівпровідників відносяться сірка (S), селен (Se), телур (Te) та інші. Деякі з них можуть існувати в декількох структурних фазах (моноклінній, триклінній, аморфній та ін.), які переходять одна в одну під дією зовнішніх умов, що змінюються.

Саме для селену більше ста років тому було вперше встановлено, що опір матеріалу може змінюватись під дією світла, і це явище тоді ж і назвали фотопровідністю.

До напівпровідників, які є бінарними сполуками, відносяться матеріали групи A_3B_5 (типу GaAs), A_2B_6 (наприклад, CdS та ін.), A_4B_6 (такі як PbS, SnS), деякі інші. Усі вони мають різні величини ширини забороненої зони. Тому їх провідність має місце у різних ділянках спектрального діапазону – від інфрачервоного випромінювання аж до голубої частини спектру.

Велика кількість окислів володіє напівпровідниковими властивостями. Серед них ZnO , CuO , Cu_2O , La_2CuO_4 та ін. Деякі з них, окрім фотопровідності, за певних умов демонструють здатність до надпровідності.

Напівпровідники існують і у вигляді шаруватих структур (PbI_2 , MoSe_2 , GaSe , ін.), у яких зв'язки між шарами забезпечуються силами ван-дер-ваальсової взаємодії.

Крім того, до напівпровідників, для яких характерна фотопровідність, відносяться і деякі органічні сполуки, магніточутливі матеріали та ін.

Напівпровідники є представниками класу твердих тіл, до якого входять ще метали та діелектрики. Від останніх двох напівпровідники відрізняються величиною ширини забороненої зони.

Як відомо, у металів заборонена зона відсутня і вони фотопровідністю не володіють.

У діелектриків або, як їх ще називають, ізоляторів прийнято рахувати, що ширина забороненої зони більша за 3 еВ.

Орієнтовно вважається, що питомий опір напівпровідників знаходиться в межах від 10^{-2} до 10^9 Ом · см.

Такий поділ є досить умовний хоча б тому, що алмаз з шириною забороненої зони 6 еВ демонструє напівпровідникові властивості, а GeAs з шириною забороненої зони 1,5 еВ практично показує діелектричні властивості.

Світло, що здатне забезпечити фотопровідність, в залежності від властивостей матеріалу, з яким взаємодіє, умовно ділиться на декілька діапазонів випромінювання:

1) Інфрачервоне випромінювання зосереджене в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 0,78 - 100$ мкм, відповідний енергетичний інтервал лежить в межах $\hbar\omega = 1,24 \cdot 10^{-3} - 1,59$ еВ. Цей діапазон у свою чергу підрозділяють на декілька ділянок: ближня інфрачервона (ІЧ) ділянка ($\lambda = 0,78 - 1,1$ мкм), короткохвильова ($\lambda = 1,1 - 3,0$ мкм), середньохвильова ($\lambda = 3,0 - 8,0$ мкм), довгохвильова ($\lambda = 8,0 - 15$ мкм), наддовгохвильова ($\lambda = 15 - 100$ мкм) ділянка ІЧ випромінювання.

2) *Видиме випромінювання* знаходиться у хвильовому діапазоні, який слідує за ІЧ діапазоном і займає досить вузьку ділянку спектра $\lambda = 0,38 - 0,78$ мкм з відповідними енергіями світлових квантів $\hbar\omega = 1,59 - 3,25$ еВ.

3) *Ультрафіолетовий (УФ) діапазон* випромінювання, який слідує за видимим випромінюванням, умовно ділиться на близький УФ діапазон з $\lambda = 0,38 - 0,2$ мкм ($\hbar\omega = 3,2 - 6,2$ еВ) та ділянку далекого УФ випромінювання з $\lambda = 0,2 - 0,01$ мкм ($\hbar\omega = 6,2 - 124$ еВ).

Світлові хвилі являють собою електромагнітні хвилі, енергія яких квантується, а їх кванти називають фотонами. При цьому енергія квантів визначається величиною $\hbar\omega$, в якій ω – це кутова частота, що пов'язана з частотою світла ν співвідношенням $\omega = 2\pi\nu$. Частота світла ν визначається в Герцах (Гц), тобто в циклах за секунду. Досить часто у спектроскопії світла для опису оптичних явищ і процесів вживають величину, яку називають хвильове число k . Цей параметр визначається як величина, обернена до величини довжини хвилі λ таким чином, що хвильове число зі значенням у 1 см^{-1} відповідає довжині хвилі в 1 см.

Розділ 1

ЗОНИ ЕНЕРГЕТИЧНИХ РІВНІВ У КРИСТАЛІ НАПІВПРОВІДНИКА

1.1. Формування зон енергетичних рівнів при утворенні кристала напівпровідника

Кожний ізольований атом має свої електрони, які описуються хвильовими функціями. Вони характеризуються дискретними енергетичними рівнями. Якщо для створення кристала два однакових атома наближати один до одного, то починаючи з деякої малої відстані $x_0 (\approx 10^{-8} \text{ см})$ між ними, хвильові функції їх валентних електронів почнуть перекриватися. За наявності N атомів, які вступають у взаємодію між собою, замість дискретного енергетичного рівня для кожного ізольованого атома утворюється зона з $2N$ різних рівнів. Ці рівні можуть зайняти $2N$ електронів, які раніше знаходились в ізольованих атомах на одних і тих же енергетичних станах.

Енергетичне положення утворених $2N$ рівнів та їх густина залежать від міжатомної відстані x (рис. 1.1).

Середня величина зміни потенціальної енергії електронів називається енергією зв'язку кристала (рис. 1.1). При $x < x_0$ утворюються дві зони енергетичних станів. Число енергетичних станів у нижній зоні дорівнює кількості електронів, які в ній знаходяться ($2N$), і вона має назву валентна зона. Валентна зона повністю заповнена електронами, тому її електрони не можуть брати участь у процесі струмоперенесення.

У верхній зоні, у кристалі незбудженому, як правило, відсутні електрони. Її називають зоною провідності. Якщо електрон, якимось чином збуджений, попадає в цю зону, то у нього з'являється можливість для дрейфу під дією зовнішнього електричного поля.

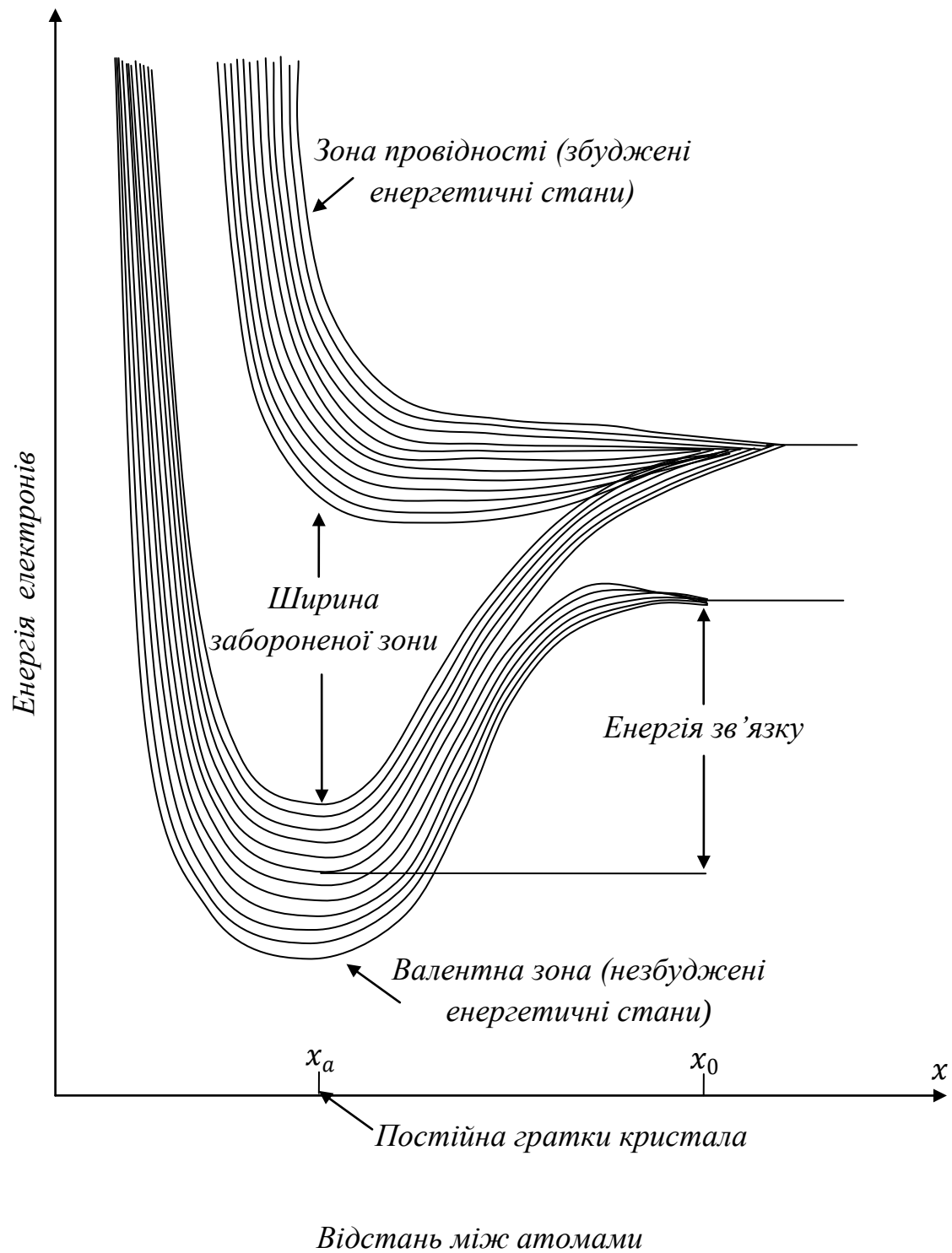


Рис. 1.1. Схематичне зображення залежності енергії електронів в зонах дозволених енергій від відстані між атомами при створенні кристала (пояснення в тексті)

Зону провідності від валентної зони відділяє енергетична щілина, в якій відсутні дозволені енергетичні стани для електронів. (рис. 1.1). Цю енергетичну щілину називають *забороненою зоною*, оскільки в ній відсутні дозволені енергетичні стани, і у кристалі відсутні електрони з енергіями з цього проміжку енергій.

З аналізу розподілу дозволених енергетичних станів у просторі квазіімпульсів $\vec{p}$ слідує, що кінетична енергія електронів E квадратично залежить від квазіімпульсу

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m^*}. \quad (1.1)$$

Оскільки

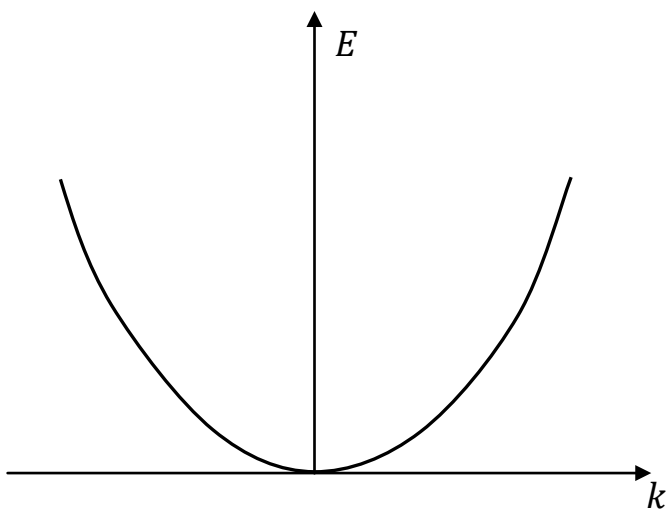
$$\vec{p} = \vec{k}\hbar, \quad (1.2)$$

то (1.1) можна виразити як

$$E = \frac{\vec{k}^2\hbar^2}{2m^*}, \quad (1.3)$$

де $\hbar$ – постійна Дірака, яка дорівнює $h/2\pi$ (h – постійна Планка), $\vec{k}$ – хвильовий вектор, абсолютна величина якого може приймати дискретні значення, максимальна величина з яких дорівнює $k = \pi/a$ (a – постійна ґратки).

З (1.3) слідує, що залежність кінетичної енергії електрона від хвильового вектора представляється параболою (рис. 1.2).



**Рис. 1.2. Схематичне
представлення залежності
кінетичної енергії
електрона від хвильового
вектора k
(пояснення в тексті)**

В такому розгляді крива, що описує верхню межу валентної зони, буде мати від'ємну кривизну (рис. 1.3), в той час як для зони провідності характерна залежність вже представлена на рис. 1.2. Якщо за початок відліку енергії взяти вершину валентної зони, то

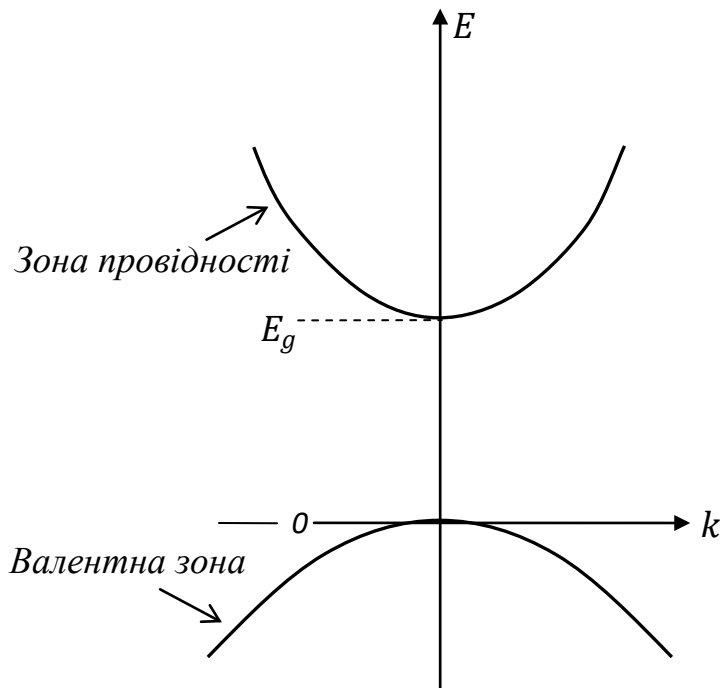


Рис. 1.3. Схематичне представлення залежності енергії від хвильового вектора для зони провідності і валентної зони в кристалі з прямими переходами (пояснення в тексті)

тоді дну зони провідності відповідатиме більше значення потенціальної енергії. Різниця енергетичних положень мінімума для зони провідності та вершини валентної зони дорівнює ширині забороненої зони E_g . У такій енергетичній схемі *переходи* електронів з вершини валентної зони на дно зони провідності відбуваються без зміни квазіімпульсу і називаються *прямими переходами* (табл. 1.1).

Типи переходів нерівноважних носіїв струму

Типи переходу	Особливості структури енергетичних зон	Квазіімпульс фото-збудженого електрона	Характерні матеріали
Прямий (вертикальний)	Положення абсолютних мінімуму зони провідності та максимуму валентної зони співпадають	Квазіімпульс фотозбудженого електрона не змінюється (учасники – дві частинки: електрон та фотон)	GaAs, InP, ZnSe, CdTe (прямозонні напівпровідники)
Непрямий	Положення абсолютного мінімуму зони провідності зміщене відносно положення максимуму валентної зони	Перехід електронів здійснюється зі зміною їх квазіімпульсу (три учасника – електрон, фотон і решітка або домішка)	Ge, Si, GaP (непрямозонні напівпровідники)

За рахунок взаємодії атомів кристалу з їх найближчими сусідами та більш віддаленими мінімум на кривій енергії зони провідності може бути зміщений відносно вершини валентної зони (рис. 1.4).

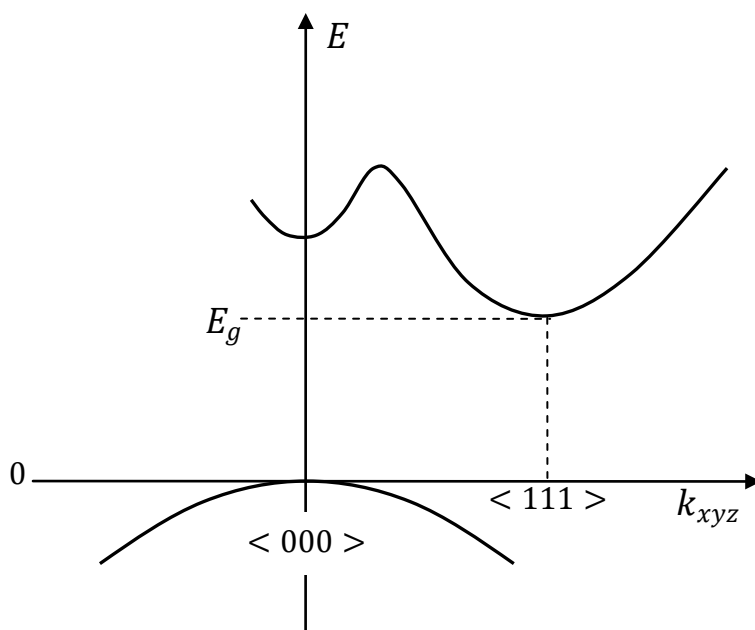


Рис. 1.4. Схематичне представлення залежності енергії від хвильового вектора у напівпровіднику з непрямыми переходами

У такому разі *переходи* електронів з вершини валентної зони на дно зони провідності відбуваються зі зміною квазіімпульсу і називаються *непрямі переходи*.

Оскільки ймовірність процесу, що відбувається за участю лише двох частинок (електрона і світлового кванта), більша, ніж вірогідність процесу, що включає три частинки (електрон, квант світла і фонон), то у випадку *прямих переходів* напівпровідник *сильніше поглинає світло*, ніж у випадку *непрямих*. Типове значення коефіцієнта поглинання при *прямих переходах*, викликаних світловими квантами з енергією, що перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, дорівнює 10^6 м^{-1} .

В зонній теорії твердих тіл Друде-Лоренца і Зоммерфельда для опису електронних процесів застосовується зонна діаграма, зображена на *рис. 1.5*.

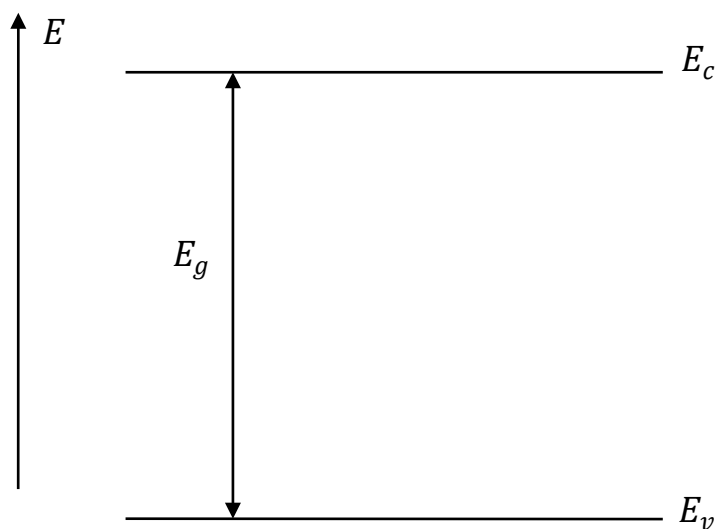


Рис. 1.5. Зонна енергетична діаграма напівпровідника:
 E_g – енергетична ширина забороненої зони,
 E_c – енергетичне положення дна зони провідності, E_v – верхній енергетичний рівень валентної зони
 (пояснення в тексті)

При цьому, щоб зайняти рівень E_c , найближчий до валентної зони, електрону необхідно подолати енергетичний бар'єр, відповідний потенціалу збудження атома. Отже, заповнення зони провідності починається тоді, коли електрони з валентної зони набувають додаткової енергії, достатньої для подолання енергетичного бар'єру, рівного ширині забороненої зони E_g , яка розташована між валентною зоною і зоною провідності (рис. 1.5).

Використаємо зонну діаграму для виявлення основних відмінностей між металами, ізоляторами та напівпровідниками. У металів валентна зона заповнена не повністю (рис. 1.6, а). Тому при підключенні до такого кристала електричного поля електрони отримують від нього енергію і можуть переходити на розташовані вище енергетичні рівні. Це забезпечує проходження електричного струму через такий кристал.

В ізоляторі валентна зона повністю зайнята електронами (рис. 1.6, б). Зона провідності відокремлена від неї широкою забороненою зоною, тому малоймовірні переходи електронів з валентної зони до зони провідності, і вони при низькій температурі не дають ніякого внеску до електропровідності матеріалу. Електрони повністю заповнюють валентну зону так, що в ній відсутні вільні місця. Таким чином, вони також не беруть участь в перенесенні

струму. Завдяки тому, що вони міцно пов'язані зі своїми атомами, у них відсутня можливість переміщуватися з одного місця кристала в інше під дією електричного поля. Рух електронів стане можливим, коли частина електронів з валентної зони, наприклад, шляхом нагріву кристала, буде переведена в зону провідності. Таким чином, електропровідність ізолятора повинна зростати із збільшенням температури.

На відміну від ізоляторів *напівпровідники* мають значно меншу заборонену зону (на рис. 1.6). За низьких температур вони, як і ізолятори, *не проводять електричний струм*, оскільки поблизу повністю заповненої валентної зони немає енергетичних рівнів, на які могли б перейти збуджені електрони. Проте *при вищих температурах* електрони набувають енергії, достатньої для подолання порівняно вузької забороненої зони. Тому *висока електропровідність у напівпровідниках виникає при нижчих температурах, ніж у ізоляторів*.

Таким чином, *електрони в твердому тілі, як і в атомах, можуть володіти енергіями, які відповідають лише дозволеним енергетичним станам*. Число дозовлених станів в одиниці об'єму напівпровідника залежить від енергії. Це число рівне нулю для енергій, що відповідають забороненій зоні, і відмінне від нуля для енергій з дозовлених зон (валентної зони і зони провідності). На рис. 1.5 енергію, відповідну найнижчому рівню в зоні провідності, позначено E_c . Це потенціальна енергія, оскільки вона визначається відстанню, що відокремлює електрон від ядра конкретного атома. Придбавши енергію $E > E_c$, тобто потрапивши в зону провідності, електрон перестає бути «власністю» деякого індивідуального атома і тепер належить всій кристалічній решітці. В такому разі, він може переміщатися в ній зі швидкістю v_n . Значенню кінетичної енергії $E - E_c$ відповідає імпульс електрона p .

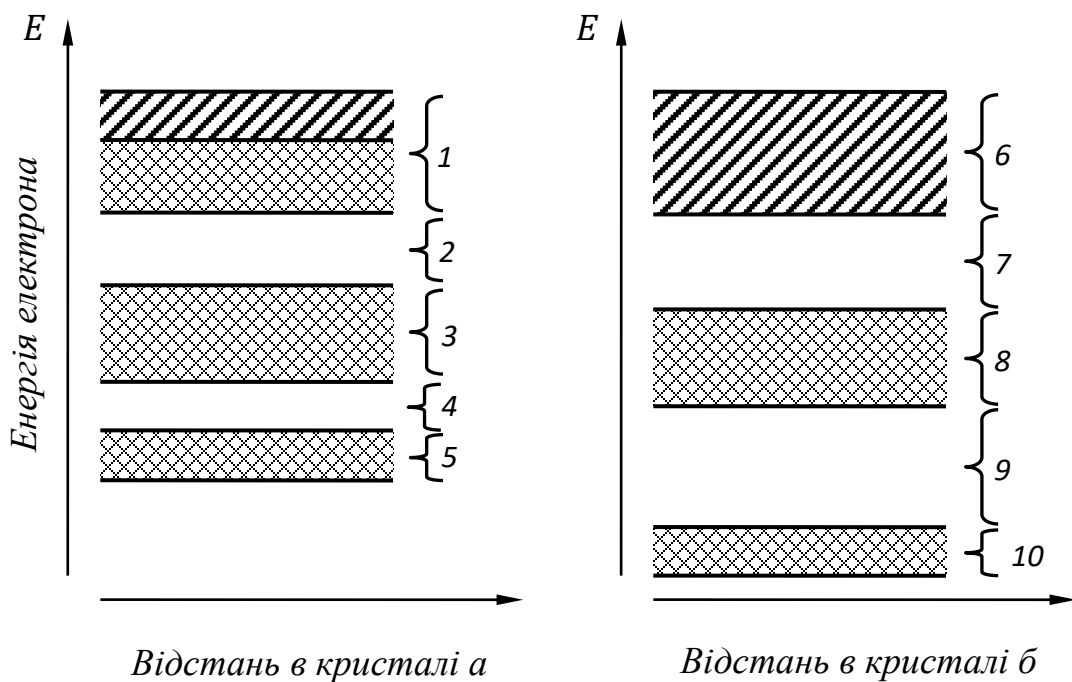


Рис. 1.6. Зонна структура металу (а) і ізолятора (б):

1 – частково заповнена валентна зона; 2, 4, 7, 9 – заборонена зона;
3, 5, 8, 10 – заповнена зона; 6 – вільна зона (зона провідності)
(пояснення в тексті)

Ці величини пов'язані між собою співвідношенням

$$E - E_c = \frac{p^2}{2m_n^*}, \quad (1.4)$$

де m_n^* – ефективна маса електрона, що відрізняється від звичайної маси тим, що тут враховується рух електрона в періодичному потенціальному полі кристала, а також в полі зовнішньої сили.

Розглянемо інтервал енергій dE . Число електронів з енергіями в інтервалі dE визначається числом вільних місць, що є там, тобто числом енергетичних станів в цьому інтервалі і ступенем їх заповнення. Число станів $dN(\text{м}^{-3})$ у даному інтервалі енергій можна представити у вигляді

$$dN = N(E)dE, \quad (1.5)$$

де $N(E)$ – функція, що показує, як змінюється щільність станів залежно від енергій в зоні провідності напівпровідника.

Після перетворень та інтегрування отримаємо:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2\pi m_n^{*3/2}}}{h^3} (E - E_c)^{1/2}. \quad (1.6)$$

Таким чином, щільність енергетичних станів, які можуть займати електрони, що потрапили в зону провідності, зростає пропорційно кореню квадратному з їх кінетичної енергії (рис. 1.7).

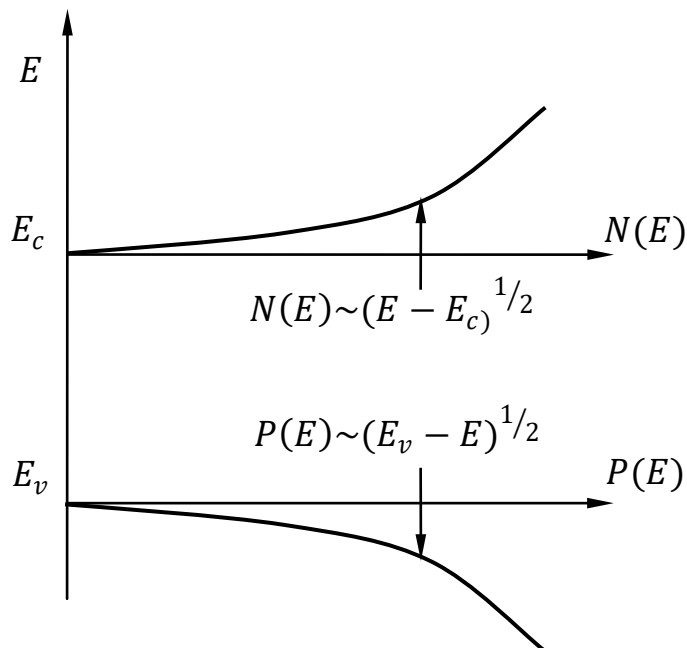


Рис. 1.7.
Залежність від енергії щільності дозволених станів для електронів (верхня крива) та дірок (нижня крива) (пояснення в тексті)

Після переходу деякої кількості електронів на рівні в зоні провідності, у валентній зоні залишається відповідна кількість вакантних місць. Це створює можливість для руху електронів і у валентній зоні. Таким чином, проходження електричного струму через кристал напівпровідника обумовлене одночасним переміщенням електронів в зоні провідності і у валентній зоні. Рух електронів у валентній зоні відбувається таким чином, що переміщення вільного енергетичного рівня у валентній зоні ототожнюється з переміщенням якоїсь частинки, що має позитивний заряд. Ця частинка називається діркою і володіє ефективною масою m_p^* . Величина m_p^* має значення дещо відмінне від m_n^* . Концентрація діркових станів у валентній зоні $P(E)$ змінюється пропорційно кореню квадратному з кінетичної енергії дірок (рис. 1.7).

1.2. Концентрація електронів і дірок в зонах дозволених енергій

1.2.1. Функція розподілу Фермі-Дірака

При низькій температурі електрони в кристалі займають найнижчі з можливих енергетичних станів. При підвищенні температури деяка кількість електронів переходить на розташовані вище енергетичні рівні. Хай з dN рівнів, відповідних енергії E , лише dn при даній температурі зайняті електронами. Відношення

$$\frac{dn}{dN} = f, \quad (1.7)$$

є вірогідністю заповнення електронами даних станів з енергією E при абсолютній температурі T . Очевидно, ця величина може змінюватися від 0 (повністю спустошені рівні) до 1 (повністю заповнені рівні).

Залежність $f(E, T)$ називається *функцією розподілу Фермі-Дірака*. Для частинок з напівцілим спіном в умовах рівноваги, які підкоряються принципу Паулі, явний вигляд цієї функції такий:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)}. \quad (1.8)$$

Тут $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана; E_f – деяка енергія, що іменується рівнем (енергією) Фермі. Зазвичай рівень Фермі розташовується в забороненій зоні напівпровідника (рис. 1.8).

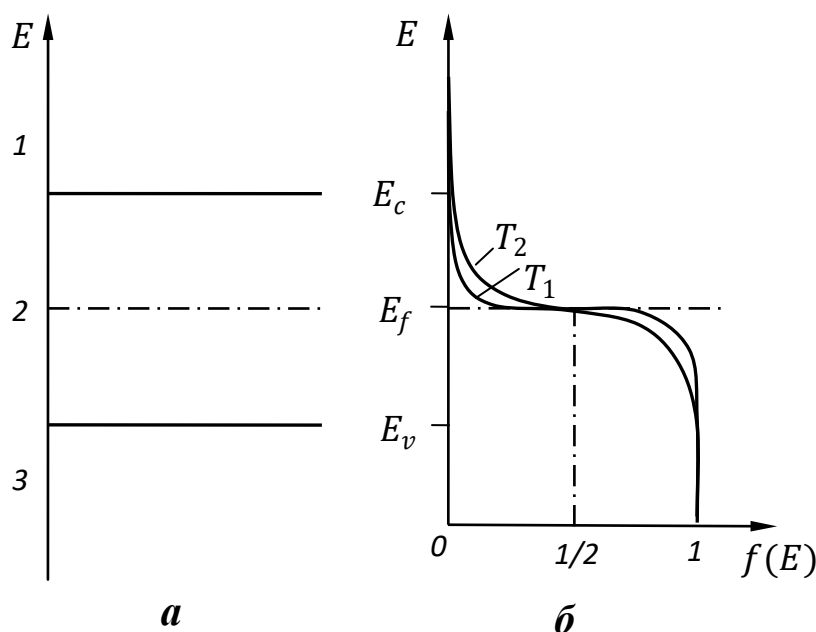


Рис. 1.8. Зонна схема напівпровідника (а) і функція розподілу Фермі-Дірака при температурах $T_2 > T_1 > 0$ К (б):
1- зона провідності;
2 - заборонена зона;
3 - валентна зона
(пояснення в тексті)

Енергія Фермі або електрохімічний потенціал – це є робота, яку необхідно виконати для зміни кількості частинок у системі на одиницю в умовах незмінності об'єму та температури.

З (1.8) слідує, що за умови $T = 0$ в інтервалі $0 \leq E < E_f$ $f = 1$, а при $E > E_f$, маємо $f = 0$ (рис. 1.8). Звідси видно, що всі квантові стани з енергією, меншою за енергію Фермі, будуть заповнені електронами. Енергетичні стани, які розташовані вище енергії Фермі, будуть повністю вільні, тобто не зайняті електронами. Отже, для металів енергія Фермі є максимально можливою енергією електронів при температурі абсолютного нуля.

В області $T > 0$, коли величина енергії дорівнює енергії Фермі ($E = E_f$), з рівняння (1.8) слідує, що $f = 1/2$ (рис. 1.8, б). Таким чином, рівень Фермі це такий енергетичний рівень, ймовірність заповнення якого електроном при T , відмінній від абсолютного нуля, дорівнює $1/2$. Користуючись виразом (1.8) можна підрахувати, що в області $T > 0$, коли значення енергії E відрізняються від E_f на величину $\pm kT$, значення $f(E)$ буде знаходитись в інтервалі $(1 + e)^{-1} = 0,27$ та $(1 + 1/e)^{-1} = 0,73$. Збільшення енергетичного інтервалу у два рази $E - E_f = \pm 2 kT$ приводить до таких величин f : 0,118 та 0,882; а при зростанні ширини енергетичного інтервалу до $\pm 3kT$ f набуває значень 0,047 та 0,953. Отже, ймовірність заповнення енергетичних станів значуще відрізняється від 1 чи 0 лише в межах $(2 \div 3) kT$ поблизу значення енергії Фермі $E = E_f$ (рис. 1.8, б).

Функція розподілу для дірок аналогічна функції розподілу для електронів, якщо відрахувати енергію дірок від рівня Фермі E_f в протилежну сторону у порівнянні з напрямком відліку енергії електронів.

1.2.2. Концентрації електронів в зоні провідності і дірок у валентній зоні напівпровідника в рівноважному стані

При заданій температурі у відсутності зовнішнього збудження величина провідності напівпровідника визначається динамічною рівновагою між кількістю електронів, що термічно звільняються в одиниці об'єму напівпровідника в одиницю часу, і їх кількістю, що повертається за той же час у тому ж об'ємі в початковий стан. Такі електрони називаються *рівноважними*, бо вони знаходяться у термодинамічній рівновазі з кристалічною ґраткою напівпровідника. Напівпровідник за таких умов знаходиться у *рівноважному стані*.

Дозволені енергетичні стани вище рівня Фермі мають малу вірогідність бути заповненими електронами. Як видно з (1.8) та рис. 1.8, ця вірогідність зростає з підвищенням температури кристала. Відповідно для всіх $E < E_f$ функція $f(E, T)$ має значення, близькі до одиниці. При абсолютному нулі ці енергетичні стани повністю зайняті електронами, проте з підвищенням температури вірогідність їх заповнення дещо зменшується.

Знаючи щільність дозволених станів в зоні провідності (формула 1.6) і функцією розподілу $f(E, T)$ (формула 1.8), можна розрахувати загальну щільність електронів n_0 з різними значеннями енергії в зоні провідності напівпровідника. При даній температурі

$$n_0 = \int_{E_c}^{(E_c)_{max}} f(E, T) N(E) dE, \quad (1.9)$$

де $(E_c)_{max}$ – енергія самого верхнього рівня в зоні провідності. Оскільки величина $\frac{E_c - E_f}{kT} \gg 1$, формулу 1.8 можна застосувати до зони провідності в спрощеному варіанті:

$$f(E, T) \simeq \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right). \quad (1.10)$$

Ця функція співпадає з відомим розподілом Больцмана, справедливим для частинок, що підкоряються класичним законам механіки. Крім того, враховуючи швидке зменшення функції f із зростанням енергії, можна замінити енергією $(E_c)_{max}$ нескінченно великим її значенням, не припустивши істотної помилки. Отже, отримаємо:

$$n_0 = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} (m_n^*)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_f}{kT}} \int_0^\infty (E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE . \quad (1.11)$$

Провівши заміну змінної інтегрування $\frac{E-E_c}{kT} = x$, запишемо:

$$n_0 = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} (m_n^* kT)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_f-E_c}{kT}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} e^{-x} dx . \quad (1.12)$$

Інтеграл в цьому виразі рівний $\sqrt{\pi/2}$. Отже, після інтегрування отримаємо *концентрацію вільних електронів у зоні провідності*

$$n_0 = N_c e^{\frac{E_c-E_f}{kT}} . \quad (1.13)$$

В (1.13)

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} , \quad (1.14)$$

N_c – постійна при даній температурі величина, звана *ефективною щільністю енергетичних станів у зоні провідності*.

Подібним чином обчислюється концентрація вільних дірок у валентній зоні:

$$p_0 = P_v e^{\frac{E_f-E_v}{kT}} , \quad (1.15)$$

В (1.15)

$$P_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} . \quad (1.16)$$

1.2.3. Власний напівпровідник

Вільні, тобто рухомі, електрони з'являються в зоні провідності напівпровідника в результаті внутрішньої іонізації, тобто переходу з деякого низькоенергетичного рівня у валентній зоні на рівень, відповідний вищому значенню енергії в зоні провідності. Цей перехід здійснюється за рахунок внутрішньої теплової енергії кристала.

З формул (1.13) і (1.15) видно, що *концентрація електронів в зоні провідності і концентрація дірок у валентній зоні зростають з підвищенням температури напівпровідника*. На рис. 1.9 представлений розподіл електронів і дірок по енергіях у відповідних зонах.

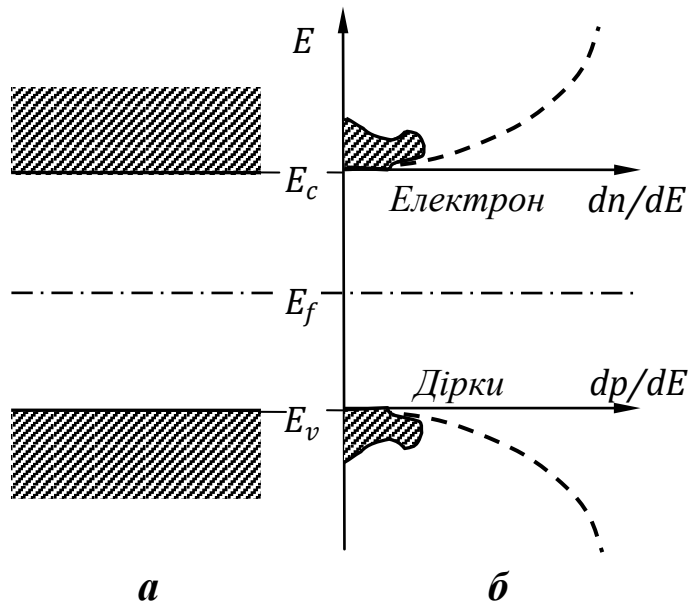


Рис. 1.9. Зонна схема напівпровідника (а) і розподіл електронів і дірок по енергіях в зоні провідності і валентній зоні відповідно (б) (пояснення в тексті)

Для напівпровідникового кристала без домішок і дефектів n_0 дорівнює p_0 , оскільки поява кожного електрона в зоні провідності створює вакансію або дірку у валентній зоні:

$$n_0 = p_0 = n_i. \quad (1.17)$$

Величина n_i називається власною концентрацією носіїв струму. Напівпровідник, який характеризується величиною n_i , називається напівпровідником з власною провідністю або власним напівпровідником. При будь-яких n_0 і p_0 ,

$$n_0 p_0 = p_i^2 = n_i^2 = N_c P_v e^{-\frac{E_g}{kT}}. \quad (1.18)$$

Тут $E_g = E_c - E_v$ – ширина забороненої зони напівпровідника. Енергію, відповідну положенню рівня Фермі у власному, бездомішковому напівпровіднику, позначимо через E_i . З рівнянь (1.13), (1.15) і (1.17) отримаємо, що

$$E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{P_v}{N_c} \right). \quad (1.19)$$

Якщо ефективні маси електрона і дірки приблизно рівні, то рівень Фермі в бездомішковому напівпровіднику залягає поблизу середини його забороненої зони.

Для власного напівпровідника вираз (1.17)

$$n_0 = p_0$$

є умовою його електронейтральності, відповідно до якого сумарний заряд усіх заряджених частинок у напівпровіднику має дорівнювати нулю. З цієї умови визначається положення рівня Фермі в забороненій зоні:

$$E_f = E_c - \frac{1}{2}E_g + \frac{kT}{2} \ln \frac{P_v}{N_c} = \frac{E_c + E_v}{2} + kT \ln \frac{P_v}{N_c}, \quad (1.20)$$

або

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \quad (1.21)$$

Як слідує з (1.21), при $T = 0$ рівень Фермі у власному напівпровіднику розташовується на середині забороненої зони:

$$E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_v). \quad (1.22)$$

Якщо ефективні маси електронів і дірок можна вважати рівними між собою $m_n^* = m_p^*$, то положення рівня Фермі E_f не залежить від температури і він при будь-якій температурі розташовується на середині забороненої зони.

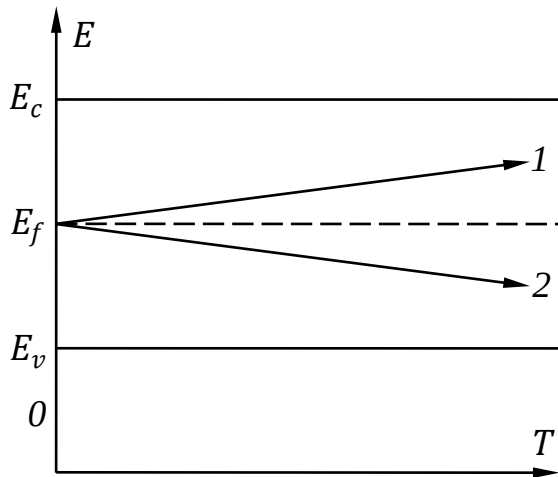


Рис. 1.10. Зміна положення рівня Фермі з температурою у власному напівпровіднику (пояснення в тексті)

Як правило, у напівпровіднику $m_p^* > m_n^*$. У цьому випадку при зростанні температури T положення рівня Фермі E_f лінійно зміщується в сторону дна зони провідності (рис. 1.10, крива 1).

В деяких напівпровідниках $m_n^* > m_p^*$, і тоді положення E_f лінійно зміщується в сторону валентної зони E_v зі зростанням температури, як це слідує з (1.22) та видно з кривої 2 рис. 1.10.

З рівняння (1.18) слідує, що

$$n_i = (n_0 p_0)^{1/2} = (N_c P_v)^{1/2} e^{-\frac{(E_c - E_v)}{2kT}}. \quad (1.23)$$

Підставивши в (1.23) значення N_c та P_v і параметрів, які входять до їх виразів отримаємо:

$$n_i = \text{const} T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (1.24)$$

(де const включає в себе усі параметри, які не залежать від температури).

З аналізу (1.24) витікає, що *концентрація вільних носіїв заряду у власному напівпровіднику залежить від температури T та від ширини забороненої зони E_g , але не залежить від положення рівня Фермі E_f* . Якщо в (1.24) $E_g \gg kT$, то температурна залежність концентрації власних носіїв заряду визначається, головним чином, експоненціальним чином $e^{-\frac{E_g}{2kT}}$.

Для того, щоб знайти ширину забороненої зони E_g з експериментально вимірної залежності $n_i(T)$, необхідно отримані результати побудувати в координатах $\ln(n_i T^{-3/2}) \div \frac{1}{T}$. У такому разі графічна залежність буде представлятись прямою лінією

$$\ln\left(n_i T^{-3/2}\right) = \text{const} - \frac{E_g}{2kT} \frac{1}{T}, \quad (1.25)$$

з якої знаходиться величина $\frac{E_g}{2kT}$ і далі обчислюється значення ширини забороненої зони E_g напівпровідника. Величина E_g з таких експериментів обчислюється з деякою похибкою, вагомість якої збільшується зі зростанням T . Це обумовлюється тим, що *ширина забороненої зони теж залежить від T завдяки двом основним причинам. По-перше, збільшення T веде до зростання амплітуди теплових коливань атомів кристалічної ґратки, що обумовлює певне зменшення E_g . Одночасно змінюються і міжатомні відстані у кристалі, що також впливає на величину E_g* .

1.2.4. Домішковий напівпровідник

При внесенні домішкового атома в кристалічну структуру напівпровідника значно послаблюється зв'язок його валентного електрона з позитивним зарядом ядра. Цей ефект обумовлений дією сусідніх атомів кристалічної ґратки напівпровідника. Поляризуюча дія навколишніх атомів кристалічної ґратки напівпровідника зменшує енергію зв'язку валентного електрона домішки з власним ядром в десятки разів аж до десятих або сотих часток електрон-вольта.

Енергетичні рівні валентних електронів домішки можуть розташовуватись в забороненій зоні напівпровідника. Якщо вони знаходяться вище середини забороненої зони, вони називаються донорними. Коли енергетичні рівні донорів розташовуються вище за положення рівня Фермі, то ймовірність переходу електрона з донорного рівня в зону провідності практично дорівнює 1. Тому такі домішкові атоми (донори) практично повністю іонізовані і мають позитивний заряд.

1.2.4. а. Залежність положення рівня Фермі від концентрації атомів домішки

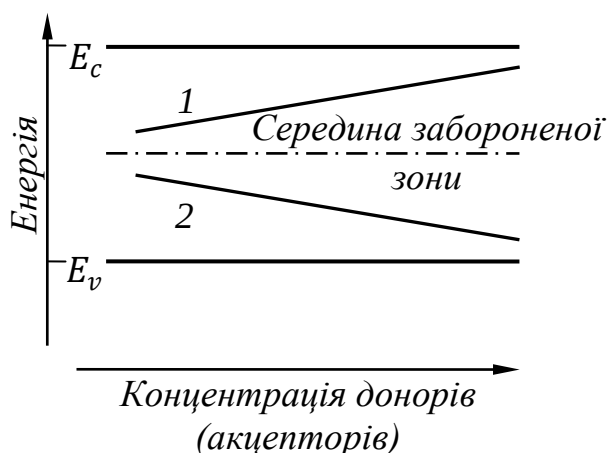
Позначимо концентрацію таких повністю іонізованих донорів як N_d . Тоді за умови, що кожен іонізований донор поставляє один вільний електрон до зони провідності, концентрація вільних електронів в зоні провідності буде:

$$n_0 = N_d = N_c e^{-\frac{E_c - E_f}{kT}}. \quad (1.26)$$

З виразу (1.26) маємо, що

$$E_c - E_f = kT \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right). \quad (1.27)$$

Звідси слідує, що *при зростанні концентрації донорної домішки N_d , величина під логарифмом зменшується, тобто положення рівня Фермі E_f зміщується до дна зони провідності E_c (рис. 1.11, крива 1).*



**Рис.1.11. Зміни положення
рівня Фермі з
концентрацією донорів (1)
та акцепторів (2)
у власному
напівпровіднику
(пояснення в тексті)**

У напівпровіднику, легованому донорною домішкою, основними носіями струму, є електрони, і його називають *напівпровідником n-типу*.

З рівняння (1.18) слідує, що добуток концентрацій вільних електронів і дірок є величиною постійною

$$n_0 p_0 = n_i^2,$$

звідси для концентрації вільних дірок

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}.$$

Оскільки було введено припущення, що усі донори іонізовані, тобто $n_0 = N_d$, то

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d}. \quad (1.28)$$

Той факт, що у напівпровіднику n-типу переважає концентрація вільних електронів n_0 над концентрацією вільних дірок p_0 , означає

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \ll n_0. \quad (1.29)$$

Домішковий атом називають *акцептором*, якщо він захоплює електрон і набуває в результаті негативного заряду, тобто переходить з нейтрального стану у негативно іонізований. В такому разі негативний заряд акцептора компенсується позитивним зарядом або дірки, що залишилась у валентній зоні, або зарядом позитивно іонізованого донора.

Припустимо, що концентрація домішкових акцепторних атомів у напівпровіднику N_a . Нехай вони усі іонізовані при температурі T . Тоді концентрація вільних дірок в валентній зоні (донори відсутні)

$$p_0 = N_a = P_v e^{-\frac{E_f - E_v}{kT}}. \quad (1.30)$$

Для того, щоб усі акцепторні атоми були іонізовані, необхідно, щоб відповідний їм енергетичний рівень E_a в забороненій зоні знаходився нижче рівня Фермі E_f .

Виконаємо логарифмування в (1.30)

$$E_f - E_v = kT \ln \left(\frac{P_v}{N_a} \right). \quad (1.31)$$

З (1.31) слідує, що зі збільшенням концентрації атомів акцепторів у напівпровіднику положення рівня Фермі в його забороненій зоні наближається до верхнього рівня валентної зони E_v (рис. 1.11, крива 2).

У напівпровіднику, в який були введені атоми акцепторної домішки, концентрація вільних дірок p_0 переважає концентрацію вільних електронів n_0 і

$$n_0 = \frac{n_i^2}{N_a} \ll p_0. \quad (1.32)$$

Такі напівпровідники називаються напівпровідниками *p-типу*. В них основними носіями заряду є дірки.

Таку ж роль у визначенні концентрацій вільних електронів і дірок, яку мають донорні та акцепторні домішки, можуть відігравати і структурні дефекти в ґратці напівпровідника, як власні, так і створені зовнішніми джерелами.

1.2.4, б. Поперечний переріз захвата вільного носія заряду домішковим центром

Для визначеності розглянемо позитивно іонізований атом донорної домішки, який будемо називати донорним центром.

Іонізований стан донорного центра означає, що відповідний йому енергетичний рівень в забороненій зоні розташований вище рівня Фермі E_f , тобто ближче до дна зони провідності E_c . Будемо

вважати, що поле заряду домішкового центру має сферичну симетрію, так що проекцію цієї сфери на площину, перпендикулярну напрямку руху електрона можна вважати поперечним перерізом захоплення електрона іонізованим донорним центром S_n .

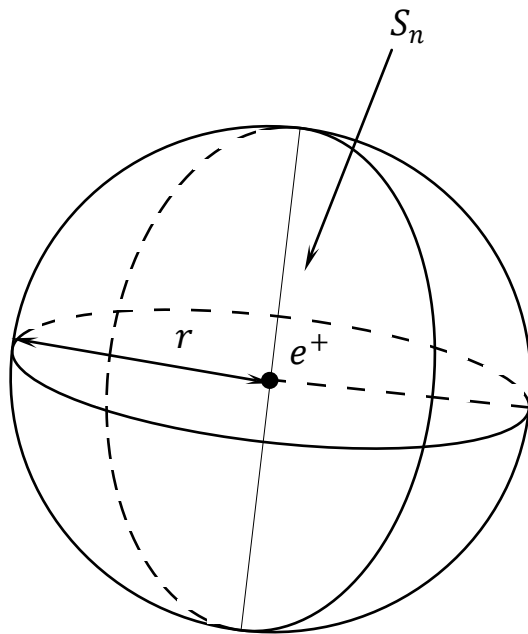


Рис. 1.12. Схематичне зображення поперечного перерізу захоплення електрона позитивно іонізованим донорним центром (пояснення в тексті)

Вільний електрон e , що рухається з тепловою швидкістю v_T перпендикулярно до площини перерізу S_n , може бути захоплений іонізованим донорним центром з зарядом e^+ , якщо він проходить в межах ефективного перерізу S_n (рис. 1.12).

Об'єм сфери, її форма та, відповідно, площа S_n у загальному випадку залежать від величини заряду, закономірностей його розподілу у просторі поблизу ядра донорного атома.

Захоплення електрона донорним атомом розпочинається у тому випадку, коли він виявляється на відстані r від центра зарядженої сфери домішки, де його енергія зв'язку з центром цієї сфери стане рівною або більшою за середню кінетичну енергію його теплового руху.

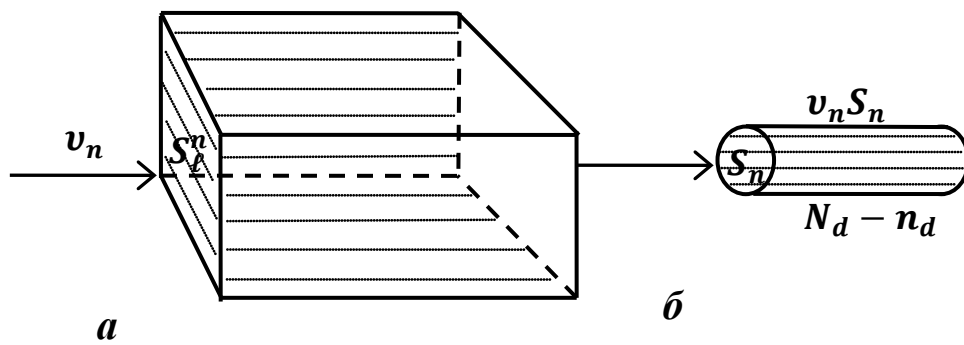


Рис. 1.13. Ілюстрація до розрахунку кількості актів захвата
(пояснення в тексті)

Використаємо *рис. 1.13, а, б* для визначення кількості актів захоплення вільних електронів на N_d атомів домішок в одиницю часу в одиниці об'єму. Припустимо, що в 1 м^3 напівпровідника знаходиться n_0 вільних електронів, які визначають його електропровідність (*рис. 1.13, а*). В цьому ж об'ємі знаходяться і N_d атомів донорних домішок, які мають поперечний переріз захвата для таких електронів S_n . Тобто можна вважати, що площа «мішені», в яку попадає електрон, що рухається з тепловою швидкістю v_n , є S_n . Будемо рахувати, що площа поперечного перерізу S_n рухається у напівпровіднику разом з електроном зі швидкістю v_n . Тоді за одиницю часу така конструкція опише в просторі об'єм $v_n S_n$ (*рис. 1.13, б*).

Нехай донорні атоми рівномірно розподілені в об'ємі напівпровідника. Частина з них n_d вже заповнені електронами і участі в процесі захоплення електрона не приймають. Інша частина донорних атомів $N_d - n_d$ знаходяться в стані позитивної іонізації і беруть активну участь у захопленні негативно зарядженого електрона. За таких умов в об'ємі $v_n S_n$ (*рис. 1.13, б*) буде знаходитись $v_n S_n (N_d - n_d)$ іонізованих донорних атомів. Якщо помножити отриману величину на n_0 , то отримаємо кількість актів захоплення електронів в одиниці об'єму напівпровідника за одиницю часу:

$$n_0 v_n S_n (N_d - n_d).$$

Після захоплення електрона із зони провідності на енергетичний рівень E_d донорного атома, що знаходиться нижче дна зони провідності E_c , він знаходиться в стані з енергією, меншою за E_c . Тобто переведення електрона із зони провідності на донорний атом в результаті захоплення відбувається з виділенням енергії (рис. 1.14, перехід 1). Повернення електрона з донорного атома до зони провідності можливе лише за умови передачі енергії валентному електрону донорного атома від деякого джерела (рис. 1.14, перехід 2).

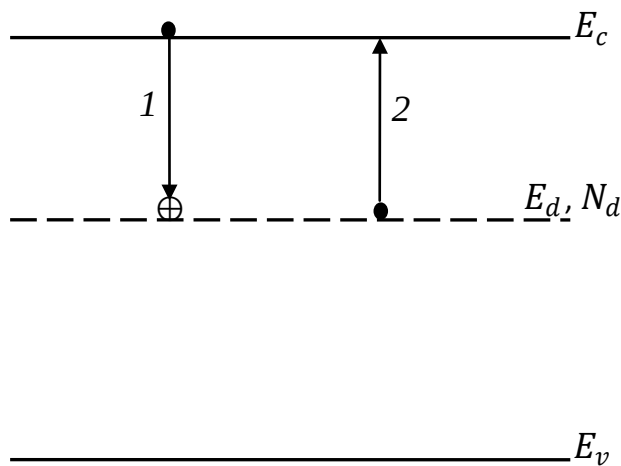


Рис. 1.14. Схематичне зображення переходів електрона при захопленні його іонізованим донорним атомом (1) та при термічному збудженні електрона з нейтрального донорного атома в зону провідності (2)
(пояснення в тексті)

Такий процес можливий в рівноважних умовах за рахунок термічної іонізації донорної домішки.

Якщо n_d донорів заповнені електронами, тобто знаходяться в нейтральному стані, то саме цій величині буде пропорційна кількість термічно стимульованих переходів електронів з рівнів E_d на рівень E_c (рис. 1.14, перехід 2).

За умови термічної рівноваги кількість переходів 1 та 2 в одиниці об'єму за одиницю часу мають бути рівні між собою. Це приводить до рівняння детального балансу

$$n_0 v_n S_n (N_d - n_d) = \alpha_n n_d . \quad (1.33)$$

В (1.33) α_n – ймовірність термічного переведення електрона з рівня E_d на рівень E_c і має розмірність $[c^{-1}]$. З рівняння (1.33) знайдемо концентрацію донорів, заповнених електронами, тобто таких, що знаходяться у нейтральному стані

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{\alpha_n}{n_0 v_n S_n}}. \quad (1.34)$$

Ймовірність захоплення електрона на енергетичний рівень E_d , тобто наповненість N_d електронами, визначається функцією Фермі-Дірака f , тому можна записати

$$n_d = N_d f(E_d - E_f),$$

або

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \exp\left(\frac{E_d - E_f}{kT}\right)}. \quad (1.35)$$

Візьмемо до уваги, що концентрація вільних електронів в зоні провідності – це

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (1.36)$$

(N_c – густина енергетичних станів біля дна зони провідності). Прирівняємо вираз для n_d (1.34) та (1.35) і отримаємо рівняння для визначення параметру α_n , а саме

$$\alpha_n = v_n S_n N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{kT}\right). \quad (1.37)$$

Як слідує з (1.37), при збільшенні температури, ймовірність, а, значить і частота, теплом стимульованих переходів електронів з E_d на E_c , експоненціально зростає. Таким же чином виконується пошук виразу для інтенсивності теплом стимульованих переходів дірок з енергетичного рівня акцептора E_a в забороненій зоні на верхній енергетичний рівень валентної зони E_v .

Як енергетичний рівень донора, так і акцептора можуть обмінюватись з валентною зоною провідності носіями заряду протилежних знаків, однак, з різною ймовірністю, яка визначається, як видно з (1.37), енергетичним положенням рівня захоплення в забороненій зоні відносно зон дозволених енергій (E_c або E_v).

Очевидно, що для рівня захоплення заряду, розташованого на середині забороненої зони, будуть рівними між собою ймовірності захоплення і електрона, і дірки.

Контрольні питання та завдання до Розділу 1

1. Опишіть характерні особливості валентної зони.
2. Якими специфічними властивостями володіє зона провідності?
3. Дайте пояснення взаємному енергетичному розташуванню валентної зони та зони провідності.
4. Поясніть принципову різницю між прямими та непрямыми переходами електронів, які здійснюються між дозволеними зонами енергій.
5. Чим обумовлена принципова різниця зонних діаграм у металів та напівпровідників.
6. Як залежить щільність енергетичних станів, які можуть займати електрони в зоні провідності, від їх кінетичної енергії? Поясніть.
7. Поясніть роль функції Фермі-Дірака в розподілі електронів і дірок в зонах дозволених енергій.
8. Опишіть можливості розподілу електронів і дірок в зонах дозволених енергій у власному напівпровіднику.
9. Поясніть залежність положення рівня Фермі від концентрації атомів домішки.
10. Введіть поняття поперечного перерізу захвата носія заряду та з'ясуйте його фізичну сутність.

Розділ 2

РІВНОВАЖНІ І НЕРІВНОВАЖНІ НОСІЇ ЗАРЯДУ

2.1. Рівноважні носії заряду у напівпровідниках

За відсутності зовнішніх факторів збудження напівпровідник знаходиться у *стані термодинамічної рівноваги*. У цьому стані його *провідність визначається носіями заряду*, які називаються *рівноважними*. Рівноважними називаються носії заряду, які утворюються в результаті теплової генерації та знаходяться в термодинамічній рівновазі з кристалічною ґраткою. *Рівноважні носії струму з'являються у напівпровіднику в результаті їх термічної генерації в темряві*. Рівноважна провідність σ визначається величинами концентрації (n_0, p_0) та рухомостей (μ_n, μ_p) рівноважних електронів (n_0, μ_n) та дірок (p_0, μ_p) , відповідно

$$\sigma = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p).$$

За умови термодинамічної рівноваги вільні *рівноважні носії заряду* (n_0, p_0) *з'являються в результаті теплової генерації і знаходяться з кристалічною ґраткою у термодинамічній рівновазі*.

Зворотній процес, *рекомбінація рівноважних носіїв заряду*, відбувається одночасно з процесом їх генерації. *Рекомбінація* – це повернення вільних електронів із зони провідності на вільне місце у валентній зоні. Як наслідок, *вільний електрон і вільна дірка зникають одночасно як і з'явилися*.

В умовах термодинамічної рівноваги процес *генерації і рекомбінації* рівноважних носіїв струму між собою повністю *урівноважені*, що є результатом дії *принципу детальної рівноваги*.

Оскільки в умовах термодинамічної рівноваги електрон і дірка виникають і зникають одночасно, то говорять про генерацію і анігіляцію електронно-діркових пар. Дійсно, термічна генерація електрона до зони провідності з валентної зони (*рис. 2.1. перехід 1*) або з локального рівня E_d в забороненій зоні (*перехід 2*) приводить до того, що одночасно в E_v або на E_d залишається дірка.

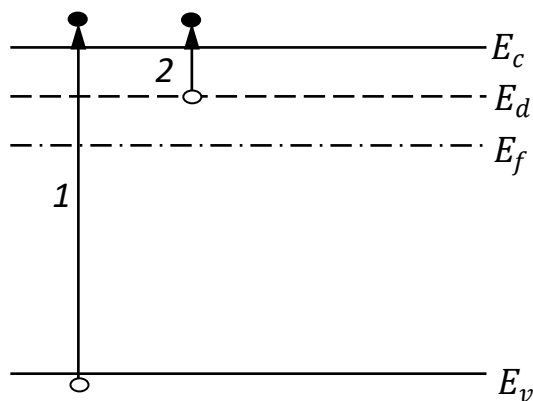


Рис. 2.1. Термічна генерація електронів з валентної зони E_v (перехід 1) та з донорного рівня E_d (перехід 2) до зони провідності E_c .

E_f – рівень Фермі

(пояснення в тексті)

Якщо G_0 – кількість електронно-діркових пар, термічно генерованих в одиниці об'єму напівпровідника в одиницю часу, а R_0 – кількість рекомбінованих пар в тій же одиниці об'єму за той самий час, то принцип детальної рівноваги вимагає, щоб виконувалась рівність

$$G_0 = R_0 . \quad (2.1)$$

У напівпровіднику в стані рівноваги концентрації електронів n_0 і дірок p_0 визначаються концентраціями квантових станів у зоні провідності і у валентній зоні, з урахуванням ймовірності заповнення їх носіями заряду.

Ймовірність заповнення квантових станів з енергією E у напівпровіднику в стані термодинамічної рівноваги описується функцією Фермі-Дірака

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} .$$

Стан термодинамічної рівноваги характеризується тим, що у всьому об'ємі напівпровідника положення рівня Фермі незмінне, тобто

$$E_f = \text{const} .$$

Відповідно до рис. 1.8, б функція Фермі-Дірака при температурі абсолютного нуля має вигляд сходинки так, що $f(E, T) = 1$, коли $E < E_f$ та $f(E, T) = 0$, якщо $E > E_f$.

Розглянемо випадок, коли $T > 0$. У такому разі, як видно з рис. 1.8, б, функція $f(E, T)$ плавно переходить від величини $f(E, T) \approx 1$ до значення $f(E, T) = 0$. Ширина області переходу зростає зі зростанням температури від T_1 до T_2 .

Функція $f(E, T)$ описує ймовірність того, що в зоні провідності у квантовому стані з енергією E знаходиться електрон. Величина $1 - f(E, T)$

визначає ймовірність заповнення у валентній зоні квантового стану діркою.

Розглянемо випадок, коли *рівень Фермі знаходиться у зоні провідності* так, що

$$E_f - E_c > 0 . \quad (2.2)$$

Відповідно умові (2.2)

$$\frac{E_f - E_c}{kT} \gg 1 ,$$

$$\exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \gg 1 . \quad (2.3)$$

Електронну систему, яка характеризується рівнянням (2.3), називають *вироджений електронний газ*. Для такої системи характерним є те, що кількість заповнених електронами енергетичних станів за величиною близька до кількості дозволених енергетичних станів. Усі стани, починаючи від дна зони провідності і вище, мають бути повністю заповнені електронами. Лише поблизу рівня Фермі в інтервалі енергій $\pm kT$ існує помітна за величиною ймовірність для електрона заповнити вільний від електрона енергетичний стан.

Аналіз рівняння (1.8) показує, що може реалізовуватись випадок, коли *рівень Фермі розташовується нижче дна зони провідності* E_c . У такому разі

$$E_f - E_c < 0 ,$$

а

$$\frac{E_c - E_f}{kT} \gg 1 \text{ та}$$

$$\exp \frac{E_c - E_f}{kT} \gg 1. \quad (2.4)$$

Якщо виконується умова (2.4) то рівняння (1.8) зводиться до класичного розподілу Максвелла-Больцмана

$$f(E, T) = \exp \left(\frac{E_f - E_c}{kT} \right). \quad (2.5)$$

У випадку, коли електронна система відповідає умові (2.4) її називають невинродженим електронним газом.

У класичному випадку розподіл Максвелла-Больцмана для дірок у валентній зоні буде

$$f_{p_0}(E, T) = \exp \left(\frac{E_v - E_f}{kT} \right). \quad (2.6)$$

У цих же позначеннях для електронів в зоні провідності (2.5) перепишемо

$$f_{n_0}(E, T) = \exp \left(\frac{E_f - E_c}{kT} \right). \quad (2.7)$$

Концентрація вільних електронів у зоні провідності n_0 і вільних дірок у валентній зоні p_0 можна визначити за допомогою інтегралів

$$\left. \begin{aligned} n_0 &= \int_{E_c}^{\infty} f_{n_0}(E, T) G_c(E) dE \\ p_0 &= \int_{-\infty}^{E_v} f_{p_0}(E, T) G_v(E) dE. \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

Оскільки в умовах термодинамічної рівноваги електронами заповнена лише частина станів біля дна зони провідності, так само як і дірки заповнюють лише частину станів біля вершини валентної зони, то є обґрунтованим використання безмежності за верхню межу для зони провідності та за нижню межу у випадку валентної зони.

В (2.8) $G_c = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_c)^{1/2}$ – густина квантових станів у зоні провідності, $G_v = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E_v - E)^{1/2}$ – густина квантових станів у валентній зоні.

Напівпровідники, у яких електронна система описується рівнянням (2.3), називаються винродженими, а у випадку (2.4) вони є невинроджені.

Для невиродженого напівпровідника в рівнянні (2.8) підставимо вирази (2.7) та (2.6), які описують розподіл електронів та дірок, і отримаємо концентрацію вільних електронів в зоні провідності

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{(2m_n^* kT)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) = \\ &= N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right); \left(N_c = \frac{(2m_n^* kT)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3}\right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

та концентрацією вільних дірок в валентній зоні

$$\begin{aligned} p_0 &= \frac{(2m_p^* kT)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp\left(\frac{E_v - E_f}{kT}\right) = \\ &= P_v \exp\left(\frac{E_v - E_f}{kT}\right); \left(P_v = \frac{(2m_p^* kT)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3}\right), \end{aligned} \quad (2.10)$$

(N_c та P_v – ефективні щільності енергетичних станів, відповідно, в зоні провідності та валентній зоні, m_n^* , m_p^* – ефективні маси електронів та дірок, відповідно).

Рівняння (2.9) та (2.10) показують, що концентрації вільних електронів і дірок визначаються положенням рівня Фермі у напівпровіднику, що знаходиться у стані термодинамічної рівноваги.

Перемножимо рівняння (2.9) та (2.10) між собою і отримаємо важливе співвідношення

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c P_v e^{-\frac{E_g}{kT}}, \quad (2.10^*)$$

в якому n_i – це концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику.

2.2. Нерівноважні носії заряду

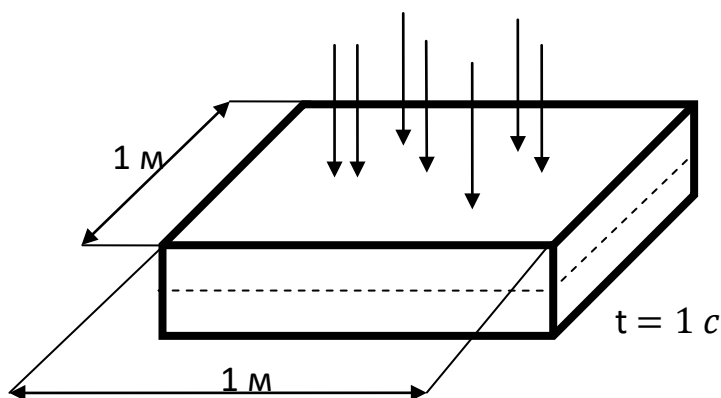


Рис. 2.2. Схема оптичного збудження нерівноважних носіїв заряду у напівпровіднику (пояснення в тексті)

У напівпровідниках під впливом зовнішніх факторів (табл. 2.1) можуть значно змінюватись концентрації електронів і дірок. Такими факторами можуть бути оптичне збудження (рис. 2.2), електричні поля високої напруженості, інжекція, ударна іонізація та інші.

Таблиця 2.1.

Методи генерації носіїв заряду

Типи носіїв струму	Методи генерації носіїв струму
Рівноважні носії струму	Теплова генерація у темноті
Нерівноважні носії струму	- оптичне збудження кристалу; - електричне поле необхідної напруженості; - ударна іонізація; - польова іонізація

У вказаних умовах концентрації електронів і дірок сильно змінюються у порівнянні з їх величинами, характерними для термодинамічної рівноваги. Якщо на поверхню напівпровідника (рис. 2.2) падає потік Φ_0 світлових квантів з енергією $h\nu$, то через

площину, паралельну поверхні на відстані x від неї, пройде світловий потік $\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\alpha x)$. Коефіцієнт поглинання світла α є величина, зворотня відстані, після проходження якої світловий потік зменшується в e раз. Ця відстань називається ефективною абсорбційною довжиною.

Під дією зовнішніх факторів у напівпровідниках утворюються надлишкові носії заряду – електрони (Δn) і дірки (Δp).

Коли діють зазначені механізми генерації нерівноважних електронів і дірок, окрім теплових, тоді результуючі концентрації електронів n і дірок p будуть відрізнятись від їх термодинамічно рівноважних концентрацій n_0 та p_0 .

Загальні концентрації електронів n і дірок p , відповідно будуть рівні

$$\left. \begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

При оптичному збудженні валентні електрони можуть отримувати енергію від квантів світла, енергія яких перевищує ширину забороненої зони напівпровідника. У такому разі збуджені електрони в зону провідності будуть попадати на енергетичні рівні, розташовані вище, ніж енергетичні стани, заповнені рівноважними електронами. При цьому середня енергія нерівноважних електронів буде перевищувати величину $kT/2$, тобто вони не знаходяться у тепловій рівновазі з кристалічною ґраткою напівпровідника. Нерівноважні електрони швидко розсіюють свою енергію в результаті взаємодії зі структурними дефектами і зонами у напівпровіднику. Завдяки цьому з часом вони приходять до того ж розподілу за енергією, як і рівноважні носії заряду. Процес вирівнювання енергій нерівноважних носіїв заряду з енергією рівноважних носіїв заряду називається термалізація і має протяжність у часі, приблизно рівну часу максвеллової релаксації 10^{-12} с.

Якщо енергія нерівноважних, генерованих світлом, електронів приблизно 1 еВ, то при розсіюванні на довгохвильових акустичних

фононах вони при зіткненні передадуть гратці енергію $2 \cdot 10^{-3}$ еВ. Звідси слідує, що передати гратці енергію в 1 еВ нерівноважні електрони зможуть в результаті 500 зіткнень з акустичними фононами. Взявши до уваги, що середня довжина вільного пробігу електрона приблизно 10^{-6} см при тепловій швидкості в області кімнатної температури $10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, отримуємо середній час між зіткненнями: $\tau \approx 10^{-13}$ с. Тому через $5 \cdot 10^{-11}$ с нерівноважні електрони набувають температуру кристалічної гратки і їх розподіл по енергіям не буде відрізнятись від розподілу по енергіям рівноважних носіїв заряду.

В процесі розсіювання надлишкової енергії електрони по шкалі енергій нібито «опускаються» до дна зони провідності, а дірки – «піднімаються» до верхнього краю валентної зони.

Якщо валентному електрону, завдяки оптичному збудженню фотоном з енергією $h\nu$, передана така енергія

$$h\nu > E_g = E_c - E_v, \quad (2.12)$$

то він переходить з валентної зони до зони провідності (*перехід 1 на рис. 2.3*). Такий вид поглинання називається власним або фундаментальним.

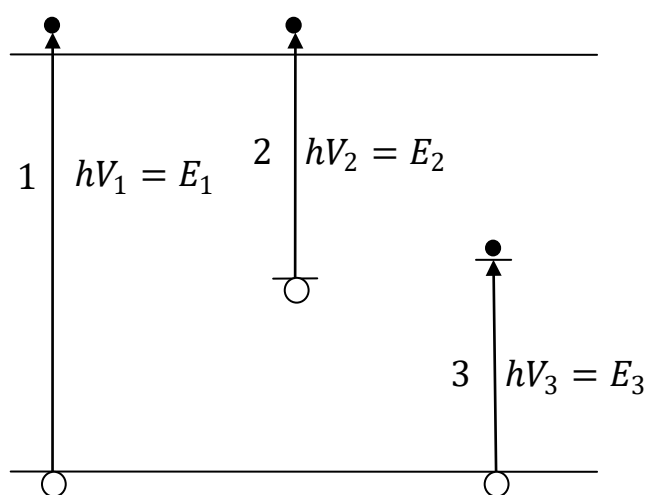


Рис. 2.3. Електронні переходи, що відбуваються завдяки оптичному збудженню:

- 1 – перехід зона-зона;
- 2 – локальний енергетичний рівень у забороненій зоні – зона провідності; 3 – валентна зона – локальний енергетичний рівень у забороненій зоні

Типи поглинання світлових квантів і генерації нерівноважних носіїв струму

Тип поглинання світлових квантів	Види переходів носіїв струму	Типи генерованих вільних носіїв струму
Фундаментальне або власне поглинання. Біполярна генерація	Зона-зонні переходи носіїв з валентної зони до зони провідності	n і p одночасно, $n = p$
Домішкове поглинання. Монополярна генерація	- валентна зона – рівень домішки в забороненій зоні - рівень домішки в забороненій зоні – зона провідності	Генеруються вільні заряди тільки одного типу – або n , або p

Фундаментальне поглинання описується коефіцієнтом поглинання (α), який залежить від енергії кванта світла наступним чином

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^a, \quad (2.13)$$

(де A – постійна величина, a – величина, зазвичай, близька до 1).

При власному (фундаментальному) поглинанні одночасно утворюються рівні кількості електронів і дірок. Тобто відбувається генерація світлом електронно-діркових пар. Така генерація, під час якої в результаті збудження утворюється пара електрон-дірка, називається *біполярна генерація*.

Оскільки поглинання квантів світла викликає генерацію рівної кількості надлишкових (нерівноважних) електронів і дірок, то для цього випадку можна записати

$$\Delta n = \Delta p .$$

Наявність у напівпровіднику власних дефектів або дефектів створених введеннями із зовні домішок приводить до утворення в його забороненій зоні локальних енергетичних рівнів (рис. 2.3). Присутність у забороненій зоні локальних енергетичних рівнів обумовлює можливість переходів електронів або з локального енергетичного рівня в забороненій зоні до зони провідності (перехід 2, рис. 2.3), або з валентної зони на локальний енергетичний рівень у забороненій зоні (перехід 3, рис. 2.3). Отже, якщо напівпровідник опромінюється світлом з енергією квантів, меншою за ширину забороненої зони, то:

$$h\nu_2 = E_c - E_2 < E_g \quad (2.14)$$

або

$$h\nu_3 = E_3 - E_v < E_g . \quad (2.15)$$

В таких умовах, в результаті поглинання квантів світла, генеруються вільні або тільки електрони (перехід 2), або тільки дірки (перехід 3).

Описаний процес називається *домішкове поглинання*, а спосіб генерації – *монополярна оптична генерація*. При цьому електронейтральність напівпровідника не порушується, як і при біполярній генерації тому, що надлишковий заряд нерівноважних генерованих світлом електронів компенсується зарядом позитивно заряджених іонів – власних чи домішкових дефектів.

2.3. Розподіл по енергіям нерівноважних носіїв заряду.

Квазірівні Фермі

В умовах термодинамічної рівноваги концентрації рівноважних електронів і дірок однозначно визначаються положенням рівня Фермі (див. (2.9) та (2.10)). Якщо ж діють нетеплові механізми генерації, то концентрації нерівноважних електронів n і дірок p відрізняються від їх рівноважних концентрацій n_0 та p_0 (див. (2.11)). Тому в термодинамічно нерівноважному стані вже не можна описати нерівноважні концентрації n і p за допомогою єдиного рівня Фермі. Тобто рівняння (2.9) та (2.10) не можуть бути безпосередньо використані для опису розподілу. Однак ці співвідношення можуть

бути узагальнені і на випадок системи нерівноважних, збуджених світлом, зарядів. Це можливо зробити, якщо формально для опису розподілу по енергіях нерівноважних електронів ввести електронний квазірівень Фермі E_{fn} , а для нерівноважних дірок – дірковий квазірівень Фермі E_{fp} .

Електронний квазірівень Фермі віддалений від дна зони провідності на енергетичну відстань $E_c - E_{fn}$, а енергетична відстань діркового квазірівня Фермі від валентної зони складає $E_{fp} - E_v$. Таке узагальнення на випадок термалізованих нерівноважних носіїв заряду зробив Шоклі. При цьому енергетичні положення E_{fn} та E_{fp} не співпадають, тобто $E_{fn} \neq E_{fp}$.

Нехай ймовірність заповнення електроном стану з енергією E в зоні провідності можна подати за допомогою розподілу Фермі-Дірака

$$E_{fn} = \left[1 + \exp \left(\frac{E - E_{fn}}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (2.16)$$

В (2.16) E_{fn} за визначенням є квазірівень Фермі для електронів.

Тоді в зоні провідності густина електронів

$$n = n_0 + \Delta n,$$

яка визначається положенням електронного квазірівня Фермі в забороненій зоні, буде:

$$n = N_c \exp \left(\frac{E_{fn} - E_c}{kT} \right). \quad (2.17)$$

Подібним чином вводиться поняття про квазірівень Фермі для дірок E_{fp} . Завдяки його використанню визначається загальна концентрація дірок у валентній зоні

$$\begin{aligned} p &= p_0 + \Delta p \\ p &= P_v \exp \left(\frac{E_v - E_{fp}}{kT} \right). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Введення до розгляду електронного та діркового квазірівнів Фермі відображає той факт, що в кожній зоні існує свій рівноважний розподіл по енергіях носіїв заряду, хоча електрони і дірки не знаходяться в рівновазі між ними.

Рівновага носіїв встигає встановитись за час їх життя, незалежно в кожній зоні.

Електронний E_{fn} і дірковий E_{fp} квазірівні Фермі не збігаються за їх енергетичним положенням у забороненій зоні. Стаціонарну концентрацію нерівноважних електронів і дірок можна виразити так:

$$n = n_0 + \Delta n = N_c \exp\left(\frac{E_{fn} - E_c}{kT}\right), \quad (2.19)$$

$$p = p_0 + \Delta p = P_v \exp\left(\frac{E_v - E_{fp}}{kT}\right). \quad (2.20)$$

Концентрації рівноважних електронів і дірок виражаються рівняннями (2.9) та (2.10), а надлишкові концентрації Δn та Δp знаходяться за допомогою функції Фермі-Дірака (2.16).

Перемноживши (2.19) та (2.20) між собою, маємо:

$$pn = N_c P_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_{fn} - E_{fp}}{kT}\right) = n_i^2 \exp\left(\frac{E_{fn} - E_{fp}}{kT}\right). \quad (2.21)$$

З використанням (2.10*) логарифмування виразу (2.21) дає співвідношення

$$E_{fn} - E_{fp} = kT \ln \frac{np}{n_i^2}. \quad (2.22)$$

З рівняння (2.22) слідує, що між квазірівнями E_{fn} і E_{fp} існує енергетична різниця. Енергетична відстань між ними зростає зі збільшенням концентрації нерівноважних носіїв заряду, тобто зі зростанням рівня оптичного збудження.

Таким чином, енергетична різниця між E_{fn} та E_{fp} характеризує відхилення систем від термодинамічної рівноваги. Вихід системи з термодинамічної рівноваги в умовах оптичного збудження приводить до того, що рівень Фермі E_f одного і того ж напівпровідника, в умовах рівноваги (рис. 2.4, а), в результаті його оптичного збудження, розщеплюється на два квазірівні Фермі E_{fn} та E_{fp} (рис. 2.4, б) для електронів та дірок, відповідно.

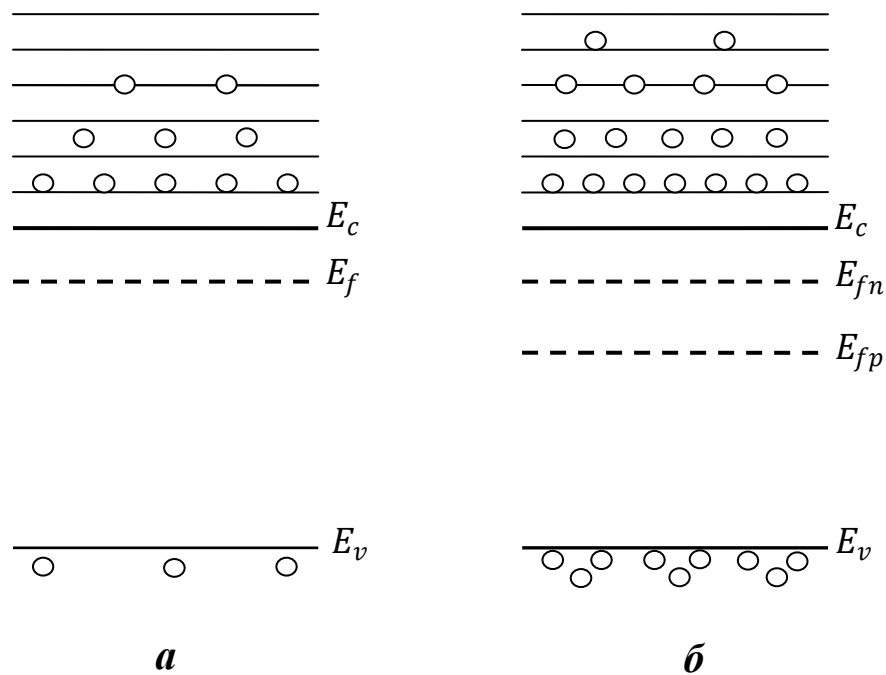


Рис. 2.4. Розщеплення рівня Фермі:

a – рівноважний стан у відсутності збудження;
б – нерівноважний стан напівпровідника в умовах оптичного збудження

Оскільки при фотозбудженні концентрації нерівноважних електронів n та дірок зростають зі збільшенням інтенсивності світла, то з (2.22) слідує, що енергетична щілина між електронним квазірівнем Фермі E_{fn} і дірковим квазірівнем Фермі E_{fp} при цьому збільшується, тобто E_{fn} зміщується до зони провідності, а E_{fp} наближається до валентної зони.

Це слідує і з аналізу рівнянь (2.19) та (2.20). Якщо в рівнянні (2.19) до чисельника додати та відняти E_{fn} , то в результаті буде:

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_f - E_c}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_{fn} - E_f}{kT}\right) = n_0 \exp\left(\frac{E_{fn} - E_f}{kT}\right). \quad (2.23)$$

Звідси після логарифмування виходить, що

$$E_{fn} - E_f = kT \ln \frac{n}{n_0}. \quad (2.24)$$

З (2.24) слідує, що квазірівень Фермі для електронів E_{fn} зміщується до зони провідності відносно положення рівноважного рівня Фермі E_f . Величина зміщення зростає зі зростанням n , тобто зі збільшенням відхилення системи від термодинамічної рівноваги.

Таким же чином з рівняння (2.20) слідує

$$E_f - E_{fp} = kT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.25)$$

а це значить, що квазірівень для дірок E_{fp} зміщується до валентної зони в результаті зростання концентрації нерівноважних дірок, тобто, як наслідок, збільшення відхилення від стану термодинамічної рівноваги системи зарядів у напівпровіднику.

2.4. Центри прилипання, рекомбінації та пастки для нерівноважних носіїв заряду

Дефекти кристалічної решітки напівпровідника можуть по-різному брати участь в оптично стимульованих процесах. Одні з них по черзі захоплюють нерівноважні носії заряду протилежного знаку і називаються *центрами рекомбінації*. Центри іншого класу захоплюють нерівноважні носії струму із зони провідності чи валентної зони і через певний проміжок часу звільняють їх у ту ж зону, з якої вони були захоплені при переході в локалізований стан. Локальні енергетичні центри, які беруть участь у цих процесах, називаються *центрами прилипання* або *пастками*.

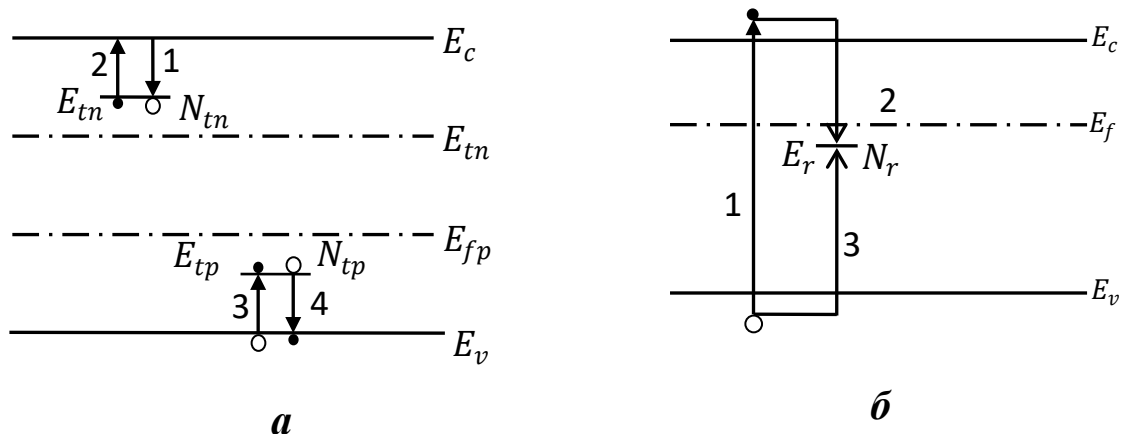


Рис. 2.5. Зонна схема, яка відображає: а) захват вільного електрона пасткою (E_{tn}, N_{tn}), (перехід 1) та звільнення електрона з цієї ж пастки до зони провідності (перехід 2) та захват вільної дірки з валентної зони на пастку (E_{tp}, N_{tp} перехід 3) і звільнення дірки з даної пастки до валентної зони (перехід 4); б) рекомбінацію фотозбудженого (перехід 1) електрона на центр рекомбінації (E_r, N_r , перехід 2) з діркою з валентної зони (перехід 3).

Власні або домішкові центри у напівпровіднику, що обмінюються носіями тільки з однією з дозволених зон (рис. 2.5, а), можуть бути електронними (переходи 1, 2) або дірковими (переходи 3, 4) центрами прилипання (пастками). Їх енергетичні рівні розташовуються відповідно на E_{tn} від E_c і на E_{tp} від E_v . Концентрації пасток позначаються N_{tn} для електронних центрів прилипання і N_{tp} для діркових центрів прилипання.

При збудженні кристала світлом (перехід 1, рис. 2.5, б) стани виступають в ролі центрів, через які здійснюється рекомбінація нерівноважних носіїв струму (переходи 2, 3, рис. 2.5, б). Початковим етапом рекомбінації електронно-діркової пари є захват нерівноважної дірки (перехід 3) чи електрона (перехід 2) розглянутим центром. Захват тим же центром носія протилежного знака завершує рекомбінацію. Однак той носій заряду, що був захоплений першим, через деякий час знову може перейти у вільний стан. Такий перехід потребує затрат енергії, яка може бути отримана чи за рахунок

теплових коливань ґратки чи за рахунок оптичного збудження кристала світлом необхідного спектрального складу.

З *рис. 2.5 а, б* слідує, що переходи електронів та дірок відповідають трьом процесам: 1) поглинанню фотонів та збудженню нерівноважних носіїв заряду; 2) прилипанню та захопленню нерівноважних носіїв заряду; 3) рекомбінації нерівноважних носіїв заряду.

В результаті поглинання фотонів можуть відбуватись три типи переходів збуджених носіїв заряду (*рис. 2.5 а, б*). Перехід 1 на *рис. 2.5 б* відповідає поглинанню світла атомами напівпровідника. При цьому утворюються один нерівноважний електрон і одна нерівноважна дірка на кожний поглинутий фотон світла.

Якщо фотон відповідної енергії *поглинається* локальним дефектом у напівпровіднику, то кожний поглинутий фотон утворює один вільний електрон у зоні провідності напівпровідника і одну дірку на рівні локального дефекту в забороненій зоні напівпровідника (*перехід 2, рис. 2.5 а*). Перехід 3 на *рис. 2.5, а* має місце у випадку, коли в результаті поглинання фотону відбувається збудження електрона з валентної зони на локальний енергетичний рівень дефекту в забороненій зоні напівпровідника, а у валентній зоні залишається вільна дірка (*перехід 4, рис. 2.5, а*).

У випадку переходу 1 на *рис. 2.5, б* мінімальна енергія, необхідна для здійснення переходу 1, дорівнює енергії ширини забороненої зони напівпровідника E_g . Довжина хвилі світла, яка відповідає величині E_g , називається *краєм поглинання напівпровідника*.

Електрони збуджені до зони провідності, а дірки залишаються у валентній зоні у вільному стані до тих пір, доки не будуть локалізовані на енергетичних рівнях дефектів у забороненій зоні в результаті захоплення чи поглинання.

У випадку прилипання вільних носіїв на локальних енергетичних рівнях в забороненій зоні, носій, що «прилип», має більшу ймовірність знову повернутися до своєї вільної зони, ніж прорекомбінувати з вільним носієм протилежного знака.

На *рис. 2.6* переходами 1,1' та 2,2' показано випадки прилипання електронів (1,1') та дірок (2,2'). Переходи 3 та 4 показують захват електронів (*перехід 3*) та дірок (*перехід 4*) центрами рекомбінації.

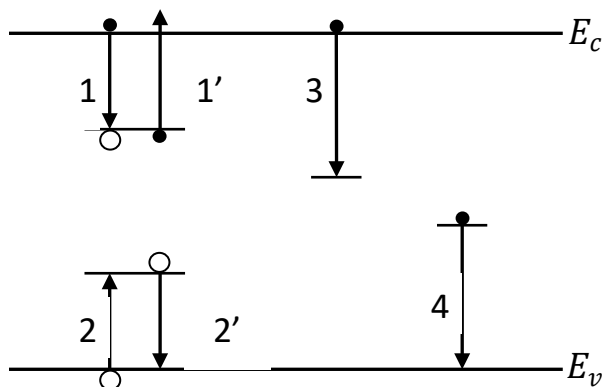


Рис. 2.6. Переходи носіїв заряду обумовлені прилипанням електронів (1,1') та дірок (2,2') на пастках та захват електронів (3) та дірок (4) центрами рекомбінації

Якщо б окрім генерації нерівноважних носіїв заряду в результаті поглинання квантів світла не було б інших процесів у напівпровіднику, то концентрація вільних нерівноважних носіїв заряду зростала б з часом t безмежно (*рис. 2.7, штрихова лінія*)

$$\Delta n = \Delta p = \beta \alpha \mathcal{J} t$$

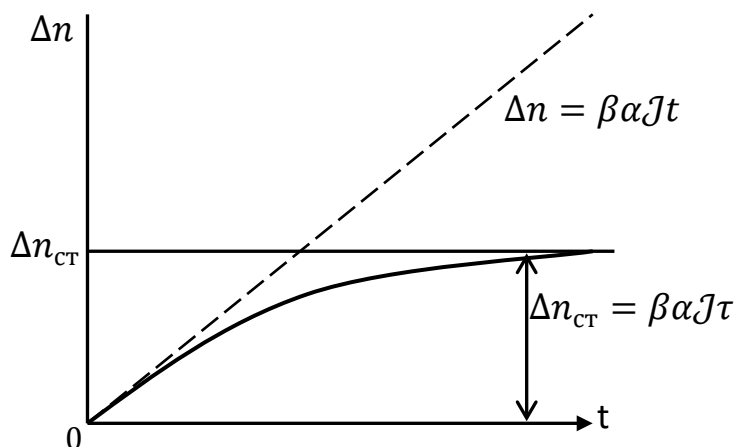


Рис. 2.7. Зміна концентрації нерівноважних електронів під час освітлення напівпровідника:

β – квантовий вихід фотоэффекту; α – коефіцієнт поглинання;
 $\mathcal{J}$ – характеризує енергетичний потік освітлення; τ – час життя нерівноважних електронів

В дійсності, як видно з *рис. 2.7*, з часом після початку освітлення встановлюються деякі стаціонарні значення нерівноважних носіїв заряду $\Delta n_{\text{ст}}$ та $\Delta p_{\text{ст}}$. Це свідчить про те, що окрім процесу генерації нерівноважних носіїв струму, має місце зворотній процес – рекомбінація (взаємне знищення) нерівноважних електронів та дірок. У стаціонарних умовах швидкість, а, отже, і інтенсивність обох процесів (генерація, рекомбінація), однакові (*див. рис. 2.7*).

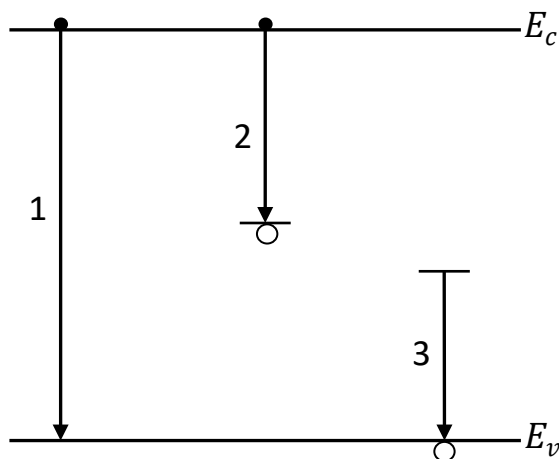


Рис. 2.8. Три типи процесів рекомбінації нерівноважних носіїв заряду у напівпровіднику (переходи 1, 2, 3)

Процеси рекомбінації нерівноважних носіїв заряду можуть бути розглянуті як три різних переходи (рис. 2.8).

Вільний електрон може безпосередньо рекомбінувати з діркою у валентній зоні (*перехід 1*), хоча ймовірність такої події дуже мала. Якщо переходи 1 відбуваються з випромінюванням фотонів з енергією, рівною енергії ширини забороненої зони E_g , то таке випромінювання називають *крайове випромінювання*.

З найбільшою ймовірністю у процесах рекомбінації беруть участь центри рекомбінації в забороненій зоні напівпровідника (переходи 2, 3). При цьому електрон з зони провідності захоплюється збудженим (тобто таким, що захопив попередньо дірку) центром рекомбінації (перехід 2). Не менш можливий перехід 3, під час якого дірка з валентної зони захоплюється центром рекомбінації, який знаходиться у збудженому стані в результаті попереднього захвату на нього електрона.

2.5. Демаркаційний рівень

Для того, щоб встановити кількісний критерій розташування центрів рекомбінації і центрів прилипання (пасток), Роуз ввів поняття про демаркаційний рівень.

Припустимо, що в кожній одиниці об'єму напівпровідника є N_{tn} електронних центрів прилипання (рис. 2.5, а). Їх енергетичний рівень розташований на E_{tn} від дна зони провідності E_c . Якщо концентрація вільних електронів у зоні провідності n , то швидкість захвата електронів пастками буде визначатися як

$$n \mathcal{V}_n S_{nt} (N_t - n_t), \quad (2.26)$$

а швидкість їх звільнення назад у зону провідності матиме величину

$$n_t \mathcal{V}_n S_n N_c \exp \left[- \left(\frac{E_c - E_{tn}}{kT} \right) \right] \quad (2.27)$$

(n_t – концентрація електронів, які вже є на центрах прилипання, S_{nt} – площа поперечного перерізу захвата електронів незаповненими електронними пастками, $\mathcal{V}_n$ – швидкість теплового руху електронів).

Швидкість захвата дірок у валентній зоні на зазначені вище центри буде визначатись концентрацією вільних дірок у валентній зоні p , поперечним перерізом їх захвата на пастки S_{pt} , концентрацією електронів, попередньо захоплених на ці центри n_t , та швидкістю теплового руху дірок $\mathcal{V}_p$, тобто

$$p \mathcal{V}_p S_{pt} n_t .$$

Енергетичний рівень, ймовірність рекомбінації носія заряду на якому дорівнює ймовірності термічного звільнення того ж носія заряду, називають демаркаційним рівнем. Демаркаційні рівні вводяться для електронів і для дірок окремо і позначаються E_{dn} та E_{dp} , відповідно.

Якщо в забороненій зоні існують пастки для електронів з концентрацією N_{tn} та енергетичним положенням E_{tn} і для них виконується умова рівності ймовірностей рекомбінації та термічного звільнення електрона, то приймається позначення $E_{tn} = E_{dn}$. В такому разі умова рівності ймовірностей рекомбінації та термічного

звільнення електрона відносно демаркаційного рівня E_{dn} буде записана наступним чином:

$$n_t \mathcal{V}_n S_n N_c \exp \left[\frac{-(E_c - E_{dn})}{kT} \right] = p \mathcal{V}_p S_p n_t . \quad (2.28)$$

Згадаємо, що

$$n = N_c \exp \left[\frac{-(E_c - E_{fn})}{kT} \right], \quad (2.29)$$

і відповідно з (2.29)

$$N_c = n \exp \left(\frac{E_c - E_{fn}}{kT} \right). \quad (2.30)$$

Підставимо цей вираз до рівняння (2.28)

$$\left[n_t \mathcal{V}_n S_n n \exp \left(\frac{E_c - E_{fn}}{kT} \right) \right] \exp \left[- \left(\frac{E_c - E_{dn}}{kT} \right) \right] = p \mathcal{V}_p S_p n_t . \quad (2.31)$$

Врахуємо, що в більшості випадків $\mathcal{V}_n \approx \mathcal{V}_p$ та проведемо скорочення рівних величин, далі після потенціювання отримаємо

$$n S_n \exp (-E_{fn}) \exp E_{dn} = p S_p . \quad (2.32)$$

З останнього виразу маємо для електронного демаркаційного рівня

$$E_{dn} = E_{fn} - kT \ln \left(\frac{n S_n}{p S_p} \right). \quad (2.33)$$

Таким же чином для діркового демаркаційного рівня E_{dp} знайдемо

$$E_{dp} = E_{fp} - kT \ln \left(\frac{n S_n}{p S_p} \right). \quad (2.34)$$

З отриманих рівнянь видно, що електронний демаркаційний рівень E_{dn} розташовується ближче або далі відносно зони провідності, ніж електронний квазірівень Фермі на

$$kT \ln \frac{n S_n}{p S_p} . \quad (2.35)$$

Дірковий демаркаційний рівень E_{dp} в залежності від того якою є величина $\frac{n S_n}{p S_p}$ – більше або менше за 1, також розташовується ближче або далі від валентної зони, ніж дірковий квазірівень Фермі. Як видно з (2.33) та з (2.34), електронний демаркаційний рівень E_{dn} та дірковий демаркаційний рівень E_{dp} зміщені в забороненій зоні однаково,

відповідно, відносно електронного квазірівня Фермі E_{fn} та діркового квазірівня Фермі E_{fp} . Звідси слідує, що енергетична відстань між електронним демаркаційним рівнем E_{dn} і дірковим демаркаційним рівнем E_{dp} точно дорівнює енергетичній відстані між електронним та дірковим квазірівнями Фермі (E_{fn}, E_{fp}).

Отже,

$$E_{dn} - E_{dp} = E_{fn} - E_{fp} .$$

Величини зміщення E_{dn} відносно E_{fn} та E_{dp} по відношенню до E_{fp} однакові і дорівнюють

$$\ln \frac{nS_n}{pS_p} .$$

Розташування відповідно E_{dn} та E_{dp} в забороненій зоні напівпровідника відносно E_{fn} та E_{fp} , показано на зонній діаграмі на *рис. 2.9*.

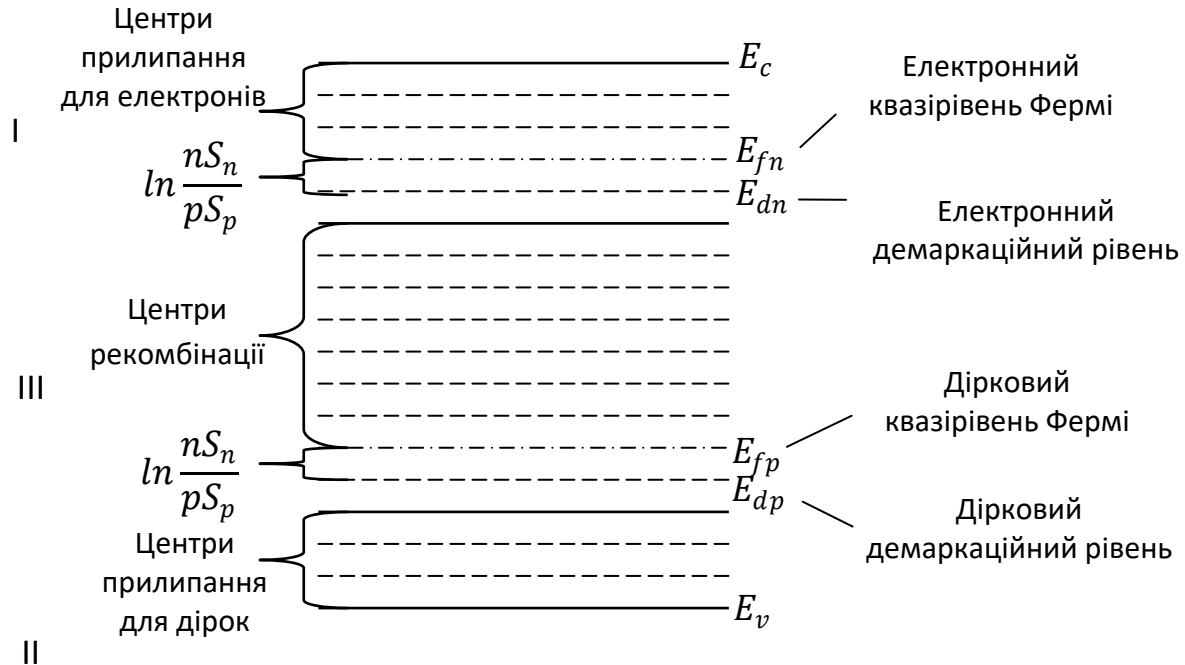


Рис. 2.9. Зонна діаграма напівпровідника з центрами прилипання (захвата) електронів і дірок та центрами рекомбінації в його забороненій зоні
(пояснення в тексті)

Величину під знаком логарифму $\frac{nS_n}{pS_p}$ в (2.31) та (2.32) позначимо символом K . Якщо $K > 1$, то E_{dn} та E_{dp} розташовуються на зонній діаграмі як показано на *рис. 2.9*. При цьому враховано, що за нульовий рівень енергії на шкалі енергій приймається енергетичний рівень, що співпадає з рівнем енергії, який відповідає дну зони провідності.

Умова $K > 1$ реалізується у напівпровіднику n -типу провідності, в якому концентрація вільних електронів n (основні носії заряду) значно більша за концентрацію дірок – неосновних носіїв заряду. При цьому припускається, що $S_n = S_p$, що в більшості випадків виконується для центрів рекомбінації, за виключенням спеціальних умов.

Енергетичні рівні, які в забороненій зоні розташовуються на 0,1 еВ вище E_{dn} (ближче до E_c), вже проявляють себе практично повністю як центри прилипання: з кожних 100 електронів, захоплених на ці рівні, лише 1 бере участь у процесах рекомбінації, а інші термічно звільняються до зони провідності.

Якщо ж енергетичний рівень розташовується на 0,1 еВ нижче E_{dn} (далі від E_c), то лише 1 електрон із ста захоплених на ці рівні електронів буде термічно звільнений до зони провідності. Усі інші електрони візьмуть участь у рекомбінаційному процесі.

Розташовані нижче E_{dp} на 0,1 еВ енергетичні рівні практично є пастками для дірок, які знаходяться у термічному обміні з зоною провідності. Енергетичні рівні, які знаходяться на 0,1 еВ вище E_{dp} (далі E_v) мають захоплені дірки і з більшою ймовірністю наступним етапом буде захоплення електрона з зони провідності, аніж дірка буде термічно звільнена у валентну зону. Тобто такі рівні виступають в ролі центрів рекомбінації. Отже, електронний (E_{dn}) та дірковий (E_{dp}) демаркаційні рівні умовно ділять заборонену зону на три основні області.

В енергетичному інтервалі від E_c до E_{dn} (*I, рис. 2.9*) знаходяться електронні пастки (центри прилипання, захоплення електронів). Між

E_{dp} та E_v (II, рис. 2.9) розташовуються пастки для дірок (центри прилипання, захоплення дірок). В інтервалі енергій від E_{dn} до E_{dp} розташовані центри рекомбінації (III, рис. 2.9).

Для власного напівпровідника характерно, що $n = p = n_i$. Якщо припустити, що для нього справедливо $S_n = S_p$, то

$$\begin{aligned} E_{dn} &= E_{fn} , \\ E_{dp} &= E_{fp} . \end{aligned}$$

Оскільки у власного напівпровідника $E_{fn} = E_{fp}$, то справедливо, що

$$E_{dn} = E_{dp} .$$

і всі локальні центри в забороненій зоні власного напівпровідника мали б виступати у ролі центрів захвата (прилипання) носіїв заряду.

Співвідношення між процесами захвата та рекомбінації на центрі захвата можна виразити через коефіцієнт K_n , який являє собою відношення ймовірності захоплення неосновного носія заряду до ймовірності стимульованого теплом переходу основного носія заряду у відповідну зону дозволених енергій. Наприклад, у випадку напівпровідника n -типу це буде відношення ймовірності захвата дірок на центр захоплення до ймовірності теплового звільнення електрона з цього ж центра до зони провідності

$$K_n = \frac{\gamma_p p}{\gamma_n n_1} = \frac{\gamma_p p}{\gamma_n N_c \exp [-(E_c - E_{tn})/kT]} . \quad (2.36)$$

В (2.36) γ_n , γ_p ймовірності захоплення електронів і дірок, відповідно на центри захоплення, p – концентрація вільних дірок у валентній зоні, $n_1 = N_c \exp [-(E_c - E_{tn})/kT]$ – рівноважна концентрація електронів у зоні провідності, коли рівень Фермі співпадає з енергетичним положенням центра захоплення (пастки).

Центри, для яких $K_n > 1$, мають ймовірність рекомбінації дірки (захоплення дірки) з електроном на них більшу, ніж ймовірність термічного звільнення електрона до зони провідності. Такі центри називають центрами рекомбінації.

У випадку, коли $K_n < 1$, ймовірність термічного звільнення електрона з центра до зони провідності переважає над ймовірністю

захоплення на нього дірки з валентної зони і центри діють як центри захоплення заряду.

Якщо ж рівень захвата характеризується величиною $K_n = 1$, то ймовірності рекомбінації зарядів на цьому рівні та їх термічного звільнення з нього рівні між собою. Такий енергетичний рівень називають демаркаційним рівнем. В розглянутому випадку це електронний демаркаційний рівень, що позначається E_{dn} .

Енергетичне положення електронного демаркаційного рівня в забороненій зоні $E_{dn} = E_{tn}$ можна знайти з умови рівності між концентрацією рекомбінуючих носіїв заряду в одиниці об'єму за одиницю часу і концентрацією носіїв заряду, які термічно звільняються з цих же центрів в тих же умовах. Тобто:

$$\gamma_p P_v \exp(E_v - E_{fp})/kT = \gamma_n N_c \exp[-(E_c - E_{dn})/kT]. \quad (2.37)$$

З виразу (2.37) отримуємо

$$E_{dn} = E_c + E_v - E_{fp} - kT \ln \frac{\gamma_n N_c}{\gamma_p P_v} \quad (2.38)$$

Таким чином, з (2.38) слідує, що енергетичне положення електронного демаркаційного рівня залежить від взаємного положення E_c та E_v , від положення діркового квазірівня Фермі E_{fp} , власних параметрів центрів захоплення заряду (γ_n , γ_p) та температури.

Якщо трансформувати (2.38)

$$E_c - E_{dn} = E_{fp} - E_v + kT \ln \frac{\gamma_n N_c}{\gamma_p P_v}, \quad (2.39)$$

то з (2.39) слідує, що із збільшенням концентрації дірок в результаті посилення оптичного збудження напівпровідника зростає концентрація вільних дірок і різниця $E_{fp} - E_v$ зменшується, що приводить до зменшення величини $E_c - E_{dn}$. Це означає, що із збільшенням інтенсивності освітлення електронний демаркаційний рівень E_{dn} наближається до дна зони провідності E_c . В результаті усі центри захвата, які залишаються нижче E_{dn} , переходять в рекомбінаційні центри.

Якщо ж збільшувати температуру T напівпровідника, то величина $E_c - E_{dn}$ зростає. Отже, електронний демаркаційний рівень

E_{dn} із збільшенням T віддаляється від дна провідності E_c і все більше центрів рекомбінації розташовуються вище E_{dn} , а тому стають центрами захвата електронів.

Таким же чином можна аналізувати рекомбінаційні центри та центри захвата зарядів біля верха валентної зони E_v та показати, що положення діркового демаркаційного рівня E_{dp} визначається наступним чином:

$$E_{dp} = E_c + E_v - E_{fn} - kT \ln \frac{\gamma_n N_c}{\gamma_p P_v}. \quad (2.40)$$

З аналізу слідує, що якщо енергетичні рівні розташовуються вище електронного демаркаційного рівня E_{dn} , то вони є центрами захвата (пастками) для електронів (I на рис. 2.9). Енергетичні рівні, що знаходяться нижче діркового демаркаційного рівня E_{dp} , є центрами захвата (пастками) для дірок (II, рис. 2.9). Між електронним E_{dn} та дірковим E_{dp} демаркаційними рівнями в забороненій зоні напівпровідника знаходяться центри рекомбінації (III, рис. 2.9).

2.6. Поперечний переріз захоплення носіїв заряду центрами прилипання (пастками) та центрами рекомбінації

Кожний локальний енергетичний центр (рівень) у забороненій зоні напівпровідника описується декількома параметрами.

Центри захоплення зарядів, такі що розташовуються в інтервалі енергій $E_c - E_{dn}$, тобто між дном зони провідності та електронним демаркаційним рівнем (I, рис. 2.9) і в інтервалі $E_{dp} - E_v$ (II, рис. 2.9), мають три параметри: концентрацію (електронні пастки N_{tn} , діркові пастки N_{tp}), енергетичну відстань локального енергетичного рівня пастки від краю відповідної вільної зони (E_{tn} — для пастки електронів від E_c , E_{tp} — для пастки дірок від E_v), поперечний переріз захвата носія заряду (S_{tn} — для електронів, які захоплюються на електронні пастки E_{tn} та S_{tp} для дірок, що захоплюються на діркові пастки E_{tp}).

Таким чином, електронні пастки характеризуються трьома параметрами N_{tn} , E_{tn} , S_{tn} і пастки для дірок теж мають три характеристики N_{tp} , E_{tp} , S_{tp} (рис. 2.10).

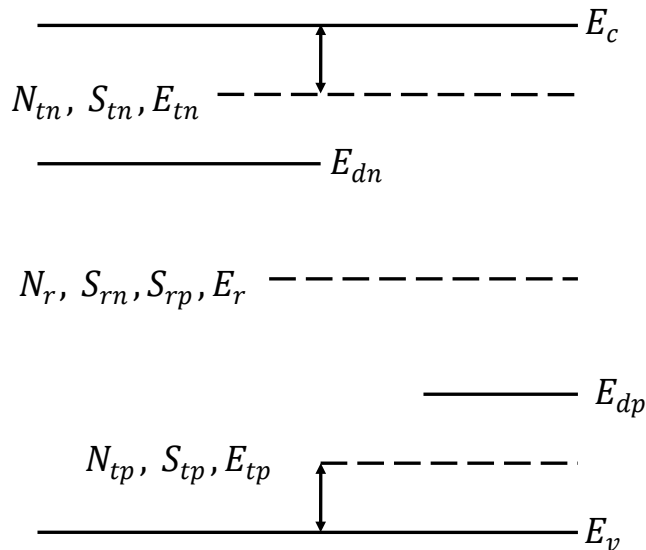


Рис. 2.10. Центри захоплення та центри рекомбінації електронів та дірок в забороненій зоні напівпровідника
(пояснення в тексті)

Для характеристизації центрів рекомбінації, розташованих між демаркаційними рівнями E_{dn} та E_{dp} (рис. 2.10), тобто в області III на рис. 2.9, необхідні чотири параметри: концентрація N_r , поперечний переріз захоплення електрона S_{rn} , поперечний переріз захоплення дірки S_{rp} , та енергетичне положення енергетичного рівня центра рекомбінації в забороненій зоні E_r (рис. 2.10).

Отже поперечний переріз захвата носіїв заряду на локальний енергетичний рівень в забороненій зоні напівпровідника є однією з важливих характеристик центра, незалежно від того чи він є центром захоплення, чи центром рекомбінації зарядів.

Центри захоплення зарядів (пастки, рекомбінаційні центри) можуть бути у трьох основних зарядових станах: 1) нейтральний; 2) негативно заряджений; 3) позитивно заряджений.

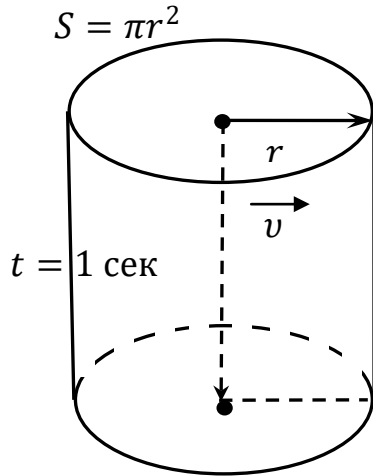


Рис. 2.11. Схема руху вільного електрона та його взаємодії з центрами захоплення
(пояснення в тексті)

Нехай електрон взаємодіє з центром, який позитивно заряджений. Тоді електрон рухається в межах деякого ефективного об'єму, що оточує центр захоплення. У найпростішому випадку цей об'єм може бути представлений як сфера з радіусом r . Її поперечний переріз у напрямку перпендикулярному вектору теплової швидкості електрона буде πr^2 (рис. 2.11).

Будемо вважати, що всі центри захоплення іонізовані одноразово, тобто кожен з них віддав по одному електрону до зони провідності. За цієї умови у зоні провідності буде n вільних електронів, а концентрація іонізованих центрів захоплення також рівна n . Якщо теплова швидкість електрона V , то швидкість захоплення вільних електронів іонізованими центрами захоплення буде

$$SVn^2, \quad (2.41)$$

S – є характеристикою іонізованого центра захоплення зарядів і називається поперечним перерізом захвата електрона даним центром.

За 1 сек електрон в перерізі $S = \pi r^2$ подолає відстань V см і на своєму шляху в циліндрі об'ємом SV зустрине n іонізованих пасток, які його намагатимуться захопити. Вільний електрон буде захоплений пасткою лише в тому випадку, коли він буде на відстані від пасток, на якій енергія кулонівського притягання між ними буде $\geq kT$. Ця умова дозволяє оцінити величину S , використовуючи закон Кулона:

$$\frac{e^2}{r\varepsilon} = kT . \quad (2.42)$$

З (2.42) знаходимо величину r і далі для кімнатної температури T обчислюємо S :

$$S = \pi r^2 = \pi \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \right) \approx \frac{10^{-10}}{\varepsilon^2} \text{ см}^2 . \quad (2.43)$$

Якщо використати величину $\varepsilon = 10$, характерну для великої групи напівпровідників, то отримаємо величину

$$S \approx 10^{-12} \text{ см}^2 ,$$

яку слід вважати максимальним значенням параметра S .

Розглянутий випадок відповідає умовам, в яких між вільним електроном і іонізованим центром захоплення діє притягуюча їх між собою сила Кулона.

Якщо центр нетрального, то характерне значення S має величину, близьку до розмірів площі поперечного перерізу атома 10^{-15} см^2 . Можливий ще один, третій, випадок, коли центр захоплення зарядів відштовхує вільний носій заряду. У цьому випадку центр захоплення зарядів та носій, що захоплюється, мають одноіменні заряди і між ними діє відштовхуюча сила Кулона. В таких обставинах експериментально встановлено, що величина S має найменше значення, рівне приблизно 10^{-22} см^2 (табл. 2.3).

Усі три випадки розподілу потенціалу біля центру захоплення зарядів показані на *рис. 2.12*, а характерні для них значення S зведені до *табл. 2.1*.

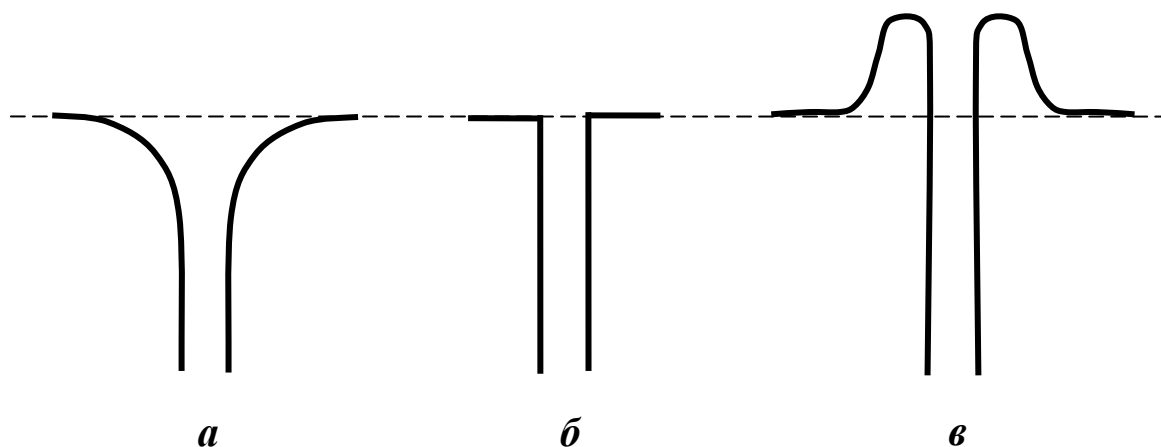


Рис. 2.12. Схематичний розподіл потенціалу біля центра, що притягує по закону Кулона (а), нейтрального центра (б), центра, що відштовхує по закону Кулона (в)

Табл. 2.3

Площа поперечного перерізу захвата S носіїв заряду

Тип центра захвата	Площа поперечного перерізу захвата носіїв заряду S см²
Притягує носії заряду за законом Кулона	10^{-12}
Нейтральний центр	10^{-15}
Відштовхує носії заряду за законом Кулона	10^{-22}

2.7. Час життя нерівноважних носіїв заряду

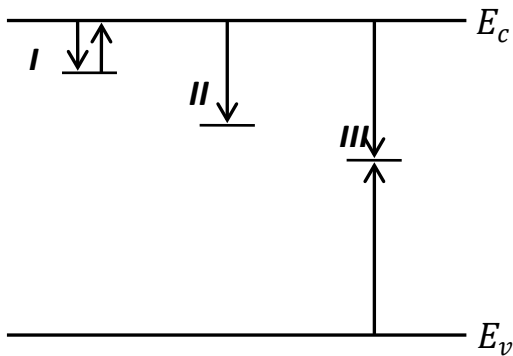


Рис. 2.13. Схематичне зображення трьох основних типів захоплення носіїв заряду в забороненій зоні напівпровідника (пояснення в тексті)

В забороненій зоні фотозбудженого напівпровідника знаходяться не менше трьох типів основних локальних енергетичних рівнів (рис. 2.13), які беруть участь у процесах захвату основних і неосновних носіїв заряду. До них відносяться центри прилипання носіїв заряду (I, рис. 2.13), центри захоплення носіїв заряду (II, рис. 2.13) та центри рекомбінації носіїв заряду (III, рис. 2.13).

У випадку центрів прилипання (I) для носія, який захоплений на центр I, існує велика ймовірність його термічного звільнення до зони провідності завдяки тому, що його енергетичний рівень розташовується на невеликій енергетичній глибині від дна зони провідності E_c .

Центри захоплення зарядів II типу, при кімнатній температурі захопивши електрон з зони провідності, утримують його надзвичайно довго. Таким чином, ймовірність захоплення електрона на центри II набагато переважає ймовірність звільнення його до зони провідності за тих самих умов. Для швидкого повернення електрона з центра захоплення II до зони провідності необхідно підвищити температуру напівпровідника, тобто виконати операцію термостимуляції.

Центр типу III відрізняється тим, що після захоплення на нього електрона з зони провідності на цей же центр відразу захоплюється дірка з валентної зони. Таким чином відбувається процес рекомбінації – взаємного знищення зарядів протилежних знаків. У більшості випадків ймовірності захоплення зарядів протилежних знаків на такі центри приблизно однакові. Такі центри

називаються центрами рекомбінації. Для них характерно, що ймовірність рекомбінації електрона з діркою набагато перевищує ймовірність його термічного звільнення до зони провідності.

Рекомбінація обмежує час, протягом якого електрон знаходиться у вільному стані і може переміщуватись у зоні провідності. Такий час називається *час життя електрона у вільному стані*.

Як видно з *рис. 2.11*, поперечний переріз $S = \pi r^2$ за 1 сек опише об'єм циліндра, рівний $\pi r^2 v_n = S v_n$. Якщо в цьому об'ємі знаходяться центри рекомбінації з концентрацією N_r , то час життя електрона τ_n в цьому циліндричному об'ємі до першого ж зіткнення з центром рекомбінації буде

$$\tau_n = \frac{1}{v_n S_{rn} N_r}. \quad (2.44)$$

Величина, обернена τ_n , є частота зіткнень вільного електрона з центрами рекомбінації в циліндричному об'ємі

$$(\tau_n)^{-1} = v_n S_{rn} N_r. \quad (2.45)$$

Центри рекомбінації в даний момент часу, як правило, частково заповнені електронами (n_r), а частково дірками (p_r), так що

$$N_r = n_r + p_r. \quad (2.46)$$

Тому можна розглядати час життя вільних електронів відносно незаповнених електронами центрів рекомбінації p_r

$$\tau_{rn} = \frac{1}{v_n S_{rn} p_r} \quad (2.47)$$

або час життя вільних дірок відносно незаповнених дірками центрів рекомбінації n_r

$$\tau_p = \frac{1}{v_p S_{rp} n_r}. \quad (2.48)$$

Користуючись *рис. 2.13* можна у такий же спосіб розглядати час життя електронів відносно захоплення їх центрами прилипання (І)

$$\tau_{npr} = \frac{1}{v_n S_n (N_{np} - n_{np})}, \quad (2.49)$$

(S_n – попередній переріз захвата вільного електрона центром прилипання, $N_{np} - n_{np}$ – концентрація центрів прилипання, вільних

від електронів в даний момент часу, n_{np} – концентрація електронів, захоплених центрами прилипання в даний момент часу).

Час життя вільних електронів відносно центрів захоплення (II) визначається аналогічно

$$\tau_{tn} = \frac{1}{v_n S_{tn} (N_t - n_t)}, \quad (2.50)$$

(S_{tn} – поперечний переріз захвата вільних електронів центрами захоплення, $N_t - n_t$ – концентрація центрів захоплення вільних від електронів в даний момент часу, n_t – концентрація електронів на центрах захоплення, локалізованих в даний момент часу).

Рівняння (2.47), (2.49), (2.50) показують, що існує певна ймовірність (частота) τ_n^{-1} захоплення вільного електрона кожним типом центрів (I, II, III, рис. 2.13), тому сумарна ймовірність захоплення вільного електрона буде

$$\tau_n^{-1} = \tau_{rn}^{-1} + \tau_{npr}^{-1} + \tau_{tn}^{-1}. \quad (2.51)$$

Узагальнення рівняння (2.51) приводить до виразу

$$\tau_n^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}, \quad (2.52)$$

в якому τ_i – час життя вільного електрона відносно визначеного центра захоплення електрона. З виразу (2.51) слідує, що *середній час життя вільного електрона, який проходить між актами його генерації і рекомбінації, визначається найменшим по величині часом життя*. В більшості випадків найменшим є час життя вільних електронів відносно центрів рекомбінації.

Контрольні питання та завдання до Розділу 2

1. Дайте визначення рівноважним та нерівноважним носіям заряду. Поясніть принципові відмінності їх характеристик і властивостей.
2. Поясніть роль квазірівнів Фермі в описуванні розподілу носіїв заряду по енергіях.
3. Опишіть взаємне розташування в забороненій зоні E_{fn} та E_{fp} та їх властивості.
4. В чому є принципова різниця між центрами прилипання та центрами рекомбінації.
5. Чому при освітлені напівпровідника концентрація нерівноважних носіїв заряду з часом сягає стаціонарного значення?
6. Визначіть фізичну сутність демаркаційного рівня.
7. В чому полягають особливості розташування E_{dn} відносно E_{fn} та E_{dp} відносно E_{fp} в забороненій зоні?
8. Наведіть приклад зонної діаграми та поясніть за її допомогою як E_{dn} та E_{dp} ділять заборонену зону.
9. Поясніть характерні особливості часу життя нерівноважних носіїв заряду, обумовлені їх взаємодією з різними центрами в забороненій зоні.

Розділ 3

ПРОЦЕСИ ГЕНЕРАЦІЇ ТА РЕКОМБІНАЦІЇ НЕРІВНОВАЖНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ

3.1. Швидкість оптичної генерації нерівноважних носіїв заряду

Припустимо, що кожний квант світла при поглинанні його

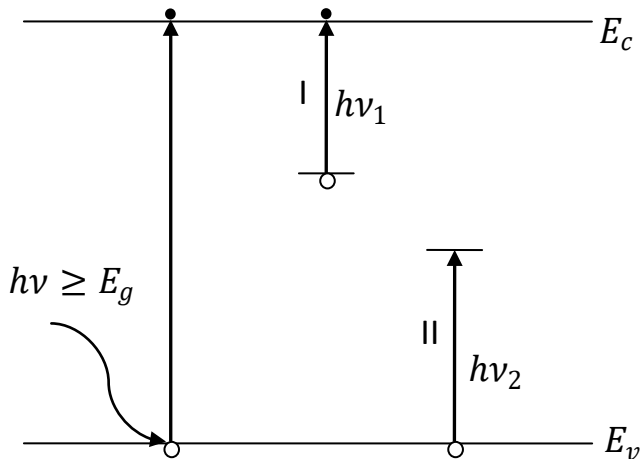


Рис. 3.1. Переходи, стимульовані оптичним збудженням електронів фотонами $h\nu \geq E_g$ та $h\nu_{1,2} < E_g$

приводить до утворення у напівпровіднику β електронно-діркових пар (рис. 3.1). Величина β у такому разі є квантовим виходом внутрішнього фотоефекту. Тоді швидкість оптичної генерації нерівноважних носіїв струму $g(x)$ буде являти собою число електронно-діркових пар, які генеруються фотонами $h\nu$ в 1 м^3 за 1 сек

$$g(x) = \beta \alpha \Phi(x),$$

$\Phi(x)$ світловий потік, α – коефіцієнт поглинання.

Наведений вище вираз описує швидкість генерації електронно-діркових пар, коли для оптичного збудження використовується світло з області власного поглинання напівпровідника. В цьому випадку електронно-діркова пара утворюється як результат одночасного народження електрона і дірки завдяки зона-зонному переходу електрона внаслідок поглинання кванта світла $h\nu$ (рис. 3.1).

Поглинання світла може відбуватись зі зміною зарядового стану домішки у напівпровіднику. В результаті поглинання кванта світла вони можуть втрачати свою нейтральність у два способи. Втрата зарядової нейтральності домішки відбувається в результаті

збудження електрона квантом світла $h\nu_1$ з енергетичного рівня домішки до зони провідності (*перехід I, рис. 3.1*). Якщо електрон, поглинаючи квант світла $h\nu_2$, переводиться з валентної зони на локальний енергетичний рівень домішки у забороненій зоні (*перехід II, рис. 3.1*), то домішка теж втрачає електронейтральність. В обох випадках число поглинаємих у напівпровіднику фотонів буде пропорційне концентрації заряджених (іонізованих) локальних енергетичних станів домішок у забороненій зоні.

У випадку, коли, наприклад, домішками є дефекти донорного типу, концентрація яких N_d , то їх заповненість електронами можна позначити n_d . Якщо при такій температурі не всі домішки отримали оптично збуджений електрон з валентної зони, тоді $n_d < N_d$. Це означає, що $N_d - n_d$ домішок ще залишаються у нейтральному стані. За таких обставин швидкість генерації електронів квантами світла із заряджених дефектів в одиниці об'єму за одиницю часу, буде

$$g(x) = q_n n_d \Phi(x).$$

В цьому виразі q_n — площа поперечного перерізу захвата фотона домішковим локальним енергетичним рівнем, який зайнятий електроном, а добуток $q_n n_d$ має сенс коефіцієнта поглинання фотонів при домішковому збудженні напівпровідника.

Якщо $q_n \approx 10^{-20} \text{ м}^2$ практично дорівнює площі поперечного перерізу нейтрального атома, а $n_d \approx 10^{20} \text{ м}^{-3}$, то коефіцієнт поглинання світла з області домішкового збудження буде рівним 1 м^{-1} , в той час як коефіцієнт поглинання світла з області власного (фундаментального) поглинання напівпровідників на декілька порядків більший. Отже, *при однакових потоках Φ концентрація вільних електронів, збуджених світлом з області власного поглинання, буде на декілька порядків більша, ніж концентрація вільних електронів, які з'являються у зоні провідності в результаті домішкового збудження.*

3.2. Основні види (типи) та механізми рекомбінації нерівноважних носіїв заряду у напівпровідниках

Процеси рекомбінації нерівноважних носіїв заряду можуть бути поділені на два основних типи: 1) міжзонна рекомбінація; 2) рекомбінація через локальні енергетичні рівні, створені в забороненій зоні домішковими чи власними дефектами напівпровідника. У розгляді питання про фізику рекомбінаційного процесу основним є аналіз механізму відведення енергії, яка виділяється в результаті рекомбінації.

Міжзонна рекомбінація, в свою чергу, може бути поділена на три типи. Здійснення міжзонної рекомбінації відбувається як процес переходу вільного електрона з зони провідності у стан, вільний від електрона (дірка) у валентній зоні, тобто як взаємне знищення електрона і дірки. Цей процес супроводжується виділенням енергії, сумарно не меншої ширини забороненої зони E_g , яка повинна бути розсіяна у напівпровіднику. Саме за механізмом розсіювання енергії, що виділяється при міжзонній рекомбінації, цей процес і поділяється на декілька типів, серед яких основними є три наступних:

1. Рекомбінацію називають випромінювальною або фотонною, якщо вивільнена в процесі енергія випромінюється у вигляді кванта світла.

2. Якщо вивільнена під час рекомбінації енергія передається гратці, тобто йде на утворення фононів, то її називають невивромінювальною або фононною.

3. Рекомбінація, під час якої вивільнена енергія передається третьому тілу – третьому вільному носію заряду, називається ударною або Оже-рекомбінація.

Крім того, в результаті так званої плазмової рекомбінації виділена енергія витрачається на збудження коливань електронної плазми у напівпровіднику.

Під час екситонної рекомбінації вивільнена енергія йде на утворення екситонів у напівпровіднику.

Окремий вид рекомбінаційних процесів являє собою поверхнева рекомбінація. Її особливості детально обговорюються під час аналізу фізики поверхні напівпровідників.

3.3. Міжзонна рекомбінація нерівноважних носіїв заряду, за відсутності локальних енергетичних рівнів в забороненій зоні

Оптичне збудження напівпровідника квантами світла $h\nu \geq E_g$ обумовлює процес одночасного утворення вільних електронів та дірок в зоні провідності та валентній зоні відповідно. Це веде до зростання з часом концентрації вільних носіїв заряду в результаті біполярної генерації (рис. 2.7).

Одночасно з оптичною генерацією нерівноважних вільних носіїв заряду, що відбувається зі швидкістю $g(x)$, має місце рекомбінація генерованих світлом носіїв. Швидкість рекомбінації r вимірюється в таких же одиницях, як і швидкість генерації g , а саме $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$. Швидкість рекомбінації – це є число вільних нерівноважних носіїв заряду, які прорекомбінували за 1 с в об'ємі 1м^3 напівпровідника.

Одночасний розвиток процесів генерації та рекомбінації нерівноважних носіїв заряду з часом приводить до вирівнювання швидкостей їх генерації та рекомбінації. Це проявляється в тому, що, починаючи з деякого часу, концентрація оптично збуджених носіїв заряду у напівпровіднику стабілізується (рис. 2.7) і залишається незмінною у часі.

Електрони можуть вільно рухатись у напівпровіднику, коли вони знаходяться у вільному стані, тобто у зоні провідності. Дірки знаходяться у вільному стані у валентній зоні і саме там можуть пересуватись. *Якщо вільні електрони та дірки під час руху у напівпровіднику рекомбінують між собою, то така рекомбінація називається міжзонною рекомбінацією.*

В результаті міжзонної рекомбінації у напівпровіднику стає менше на один електрон і одну дірку одночасно. Це обумовлює те, що за деякий проміжок часу у визначеному об'ємі напівпровідника рекомбінують рівні кількості електронів і дірок. З іншого боку, у стані термічної рівноваги концентрації n_0 та p_0 залишаються незмінними. Цей факт свідчить про те, що в одному і тому ж об'ємі напівпровідника, за один і той же проміжок часу, термічно генерується така ж кількість електронно-діркових пар, як і та їх

кількість, що зникає в результаті рекомбінації. Отже, в розглянутих умовах швидкості термічної генерації електронів і дірок однакові. Так само однакові швидкості їх рекомбінації. Такий висновок справедливий незалежно від співвідношення між концентраціями донорів і акцепторів у напівпровіднику, тобто він має місце і для загального випадку, коли $n_0 \neq p_0$.

Розглянуте співвідношення між швидкістю термічної генерації вільних носіїв струму, тобто електронно-діркових пар $g_0 (\text{м}^{-3}\text{с}^{-1})$ та швидкістю їх рекомбінації $r_0 (\text{м}^{-3}\text{с}^{-1})$ в рівноважних умовах може бути записана аналітично:

$$g_0 = r_0 = \gamma n_0 p_0 = \gamma n_i^2 \quad (3.1)$$

(n_i — концентрація вільних носіїв заряду у власному напівпровіднику). В (3.1) $\gamma (\text{м}^3\text{с}^{-1})$ є коефіцієнт пропорційності між лівою та правою сторонами рівності, який називається *коефіцієнт рекомбінації*.

Якщо напівпровідник вивести зі стану рівноваги, наприклад, освітленням квантами з енергією $h\nu$, більшою ширини забороненої зони E_g

$$h\nu \geq E_g, \quad (3.2)$$

то в зоні провідності та валентній зоні носіями заряду, наряду з рівноважними n_0 та p_0 , будуть генеровані нерівноважні електрони та дірки у концентраціях Δn та Δp відповідно. Тоді згідно з (2.11) загальні концентрації вільних електронів і дірок будуть:

$$n = n_0 + \Delta n,$$

$$p = p_0 + \Delta p.$$

Нерівноважні електрони Δn та дірки Δp утворюються одночасно як результат оптичного збудження квантом світла електрона з валентної зони до зони провідності. Одночасно в валентній зоні утворюється вільна дірка. Таким чином, в результаті оптичного збудження народжується електронно-діркова пара, тобто утворюються та рекомбінують рівні кількості вільних нерівноважних (оптично збуджених) електронів і дірок у визначеному об'ємі за одиницю часу. Звідси, як наслідок

$$\Delta n = \Delta p . \quad (3.3)$$

В такому разі для швидкості рекомбінації вільних носіїв заряду в умовах оптичної генерації у напівпровіднику r буде справедливим, аналогічно (3.1), співвідношення

$$r = \gamma np . \quad (3.4)$$

Якщо із швидкості рекомбінації r (3.4) відняти швидкість рекомбінації рівноважних носіїв заряду r_0 (3.1), то отримаємо *абсолютну швидкість рекомбінації, яка враховує лише швидкість рекомбінації нерівноважних носіїв заряду*

$$R_0 = r - r_0 = \gamma (np - n_i^2) . \quad (3.5)$$

Порівняння рівнянь (3.1), (3.4) та (3.5) показує, що швидкість рекомбінації рівноважних носіїв заряду, швидкість рекомбінації повної концентрації нарівноважних носіїв струму та абсолютна швидкість рекомбінації нерівноважних оптично збуджених носіїв характеризується одним і тим же коефіцієнтом міжзонної рекомбінації γ .

З (3.1) слідує, що

$$\gamma = \frac{r_0}{n_i^2} . \quad (3.6)$$

З урахуванням (3.6) рівняння (3.4) приводить до виразу:

$$r = r_0 \frac{np}{n_i^2} . \quad (3.7)$$

В результаті оптичної генерації світловими квантами (3.2) у напівпровіднику утворюється

$$\Delta n = n - n_0 \quad (3.8)$$

нерівновноважних електронів в зоні провідності. Ці електрони певний час вільно рухаються по зоні провідності до зустрічі з вільною діркою. В результаті такої зустрічі відбувається їх рекомбінація. *Час життя електрона та дірки від моменту їх генерації до моменту їх рекомбінації називається рекомбінаційний час життя нерівноважних носіїв заряду.*

Якщо в результаті оптичної генерації у напівпровіднику утворюється Δn нерівноважних електронів у зоні провідності, а за одну секунду за рахунок рекомбінації їх число зменшується на R_0

електронів, то після виникнення збудження нерівноважні електрони Δn повністю прорекомбінують за час

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{R_0} = \frac{n - n_0}{R_0}, \quad (3.8, a)$$

який називається *стаціонарний час життя нерівноважних носіїв заряду*.

Виразом (3.8, a) визначається середній час життя нерівноважних електронів у зоні провідності напівпровідника. Врахування (3.3) показує за допомогою (3.8, a), що середній час життя дірок τ_p є таким же, як і середній час життя електронів:

$$\tau_n = \tau_p = \tau. \quad (3.9)$$

Величину R_0 з (3.5) підставимо до (3.8) і для τ будемо мати:

$$\tau = \frac{\Delta n}{R_0} = \frac{\Delta n}{\gamma[(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) - n_0 p_0]} = \frac{1}{\gamma(n_0 + p_0 + \Delta n)}. \quad (3.10)$$

В (3.10) враховано, що $\Delta n = \Delta p$.

Концентрації рівноважних електронів n_0 і дірок p_0 залежать від ступеня легування напівпровідника та його E_g . Це свідчить про те, що зі зростанням концентрації донорів (n_0) або акцепторів (p_0) відповідно до (3.10) середній час нерівноважних носіїв заряду буде зменшуватись. Оскільки n_0 та p_0 експоненціально зростають при підвищенні T , то τ буде зменшуватись при зростанні T .

Збільшення інтенсивності освітлення напівпровідника веде до зростання концентрації нерівноважних носіїв заряду $\Delta n = \Delta p$ в (3.10), що також приводить до зменшення середнього рекомбінаційного часу життя нерівноважних носіїв заряду.

Якщо у напівпровіднику усі донори концентрацію N_d іонізовані, то можна покласти, що $n_0 = N_d$. За умови невисокої інтенсивності фотозбудження, тобто коли $\Delta n \ll n_0$, у напівпровіднику n -типу провідності, в якому $n_0 \gg p_0$, рекомбінаційний час життя буде

$$\tau = \frac{1}{\gamma N_d}. \quad (3.11)$$

В результаті переходу електрона з більш високого енергетичного рівня (дно зони провідності E_c , наприклад) на

енергетичний рівень, розташований нижче (верх валентної зони E_v) має виділитись деяка порція енергії

$$E_c - E_v = E_g = h\nu . \quad (3.12)$$

Якщо ця енергія виділяється у вигляді кванта світла $h\nu$ (3.12), то має місце люмінесценція. В такому випадку міжзонна рекомбінація називається випромінювальною рекомбінацією.

Енергія електронів, рівна E_g , може випускатись також у вигляді фононів в результаті їх взаємодії з кристалічною ґраткою. Фонони мають енергію квантів з області теплового (інфрачервоного) випромінювання і залишаються в невидимій області спектра. У такому випадку міжзонна рекомбінація називається невидиміювальною або фононною рекомбінацією.

3.4. Ударна (Оже) рекомбінація

У деяких випадках рекомбінаційний процес здійснюється за участю двох електронів та однієї дірки або двох дірок та одного електрона. У початковому стані електронно-діркова пара має енергію, яка перевищує теплову (рис. 3.2, а, б).

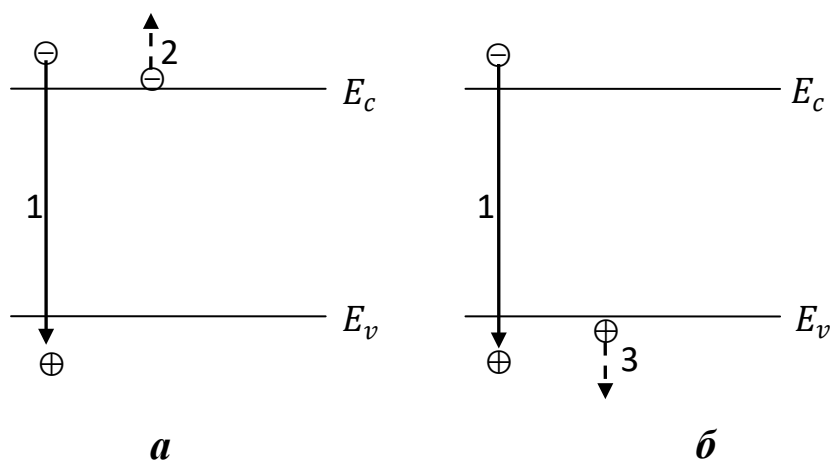


Рис. 3.2. Схема передачі енергії під час ударної (Оже) рекомбінації
(пояснення в тексті)

Енергія, яка виділяється в результаті одночасного зіткнення електрона та дірки (рис. 3.2, а, б, перехід 1), може передаватись

третьому носію заряду, а саме електрону (рис. 3.2, а, перехід 2) або дірці (рис. 3.2, б, перехід 3).

Такі процеси називаються ударною рекомбінацією або Оже (Auger) рекомбінацією. Їх результатом стає перехід третього носія заряду на більш високий рівень енергії в його зоні аж до вильоту з напівпровідника.

Ймовірність троїстого зіткнення двох електронів та дірки (рис. 3.2, а) пропорційна n^2p , а для двох дірок та одного електрона вона визначається через добуток p^2n (рис. 3.2, б). Звідси видно, що швидкість ударної (Оже) рекомбінації сильно залежить від концентрації основних носіїв заряду та викликає значне зниження величини їх часу життя. Носій заряду, який в результаті ударної рекомбінації отримав додаткову енергію, інколи називають «гарячим». «Гарячий» носій, який отримав досить велику енергію, може покинути напівпровідник або передати свою енергію фононам. Звідси слідує, що ударна рекомбінація є процесом зворотним до ударної іонізації.

3.5. Рекомбінація через елементарні локальні центри рекомбінації. Основи теорії Шоклі-Ріда-Холла

Елементарні локальні центри можуть знаходитись у напівпровіднику в нейтральному або одноразово зарядженому стані. В рівноважному стані напівпровідника донорні центри можуть мати нейтральний чи позитивний заряд, а акцептори — нейтральний та негативно заряджений стан. Кожному такому центру у забороненій зоні відповідає один елементарний локальний енергетичний центр.

В окремих випадках створені дефектами структури напівпровідника або домішками локальні центри, крім нейтрального, можуть знаходитись у декількох позитивно або негативно заряджених станах. Таким центрам у забороненій зоні відповідають декілька енергетичних рівнів.

Розглянемо напівпровідник, в якому є елементарні локальні центри лише одного типу (рис. 3.3).

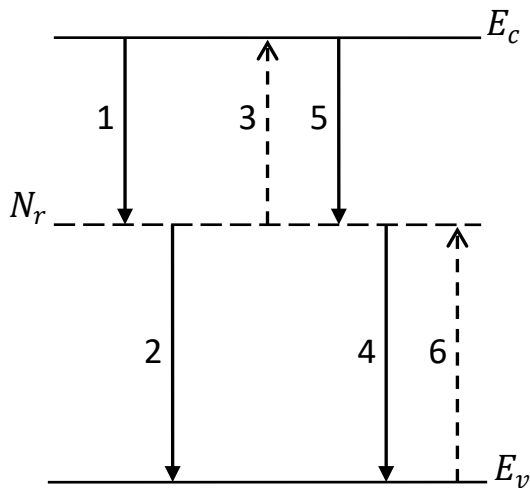


Рис. 3.3. Переходи електронів під час рекомбінації через елементарний локальний енергетичний рівень центра рекомбінації

У напівпровіднику n -типу провідності з N_r центрами рекомбінації одного типу (рис. 3.3) при рекомбінації реалізуються наступні процеси. Нейтральний локальний центр захоплює електрон із зони провідності і заряджається негативно (рис. 3.3, перехід 1). Далі електрон із цього рівня переходить у валентну зону (перехід 2). Такий перехід

рівнозначний тому, що негативно заряджений локальний центр рекомбінації захопив дірку з валентної зони (перехід 2). В результаті такого *переходу 2* кількість дірок у валентній зоні зменшується, завдяки чому частина електронів, локалізованих на N_r , не дочекавшись «своїх» дірок, термічно стимульовано повертаються до зони провідності (перехід 3).

Якщо напівпровідник має p -тип провідності, тобто $p_0 \gg n_0$, то вільні дірки валентної зони інтенсивно захоплюються на N_r (електрони швидко переходять з N_r до валентної зони), що відповідає *переходу 4*. Слідом на цей же центр N_r відбувається захват вільного електрона із зони провідності (перехід 5). Якщо в результаті *переходу 5* концентрація вільних електронів в зоні провідності стає занадто малою, то дірки з N_r повертаються до валентної зони, не дочекавшись «своїх» електронів (перехід 6).

Отже, нехай в кожній одиниці об'єму напівпровідника знаходиться N_r локалізованих станів. Ці стани містять n_r електронів та p_r дірок, так що

$$N_r = n_r + p_r . \quad (3.13)$$

Відповідний енергетичний рівень E_r розміщується в забороненій зоні напівпровідника (рис. 3.4). Позначимо швидкість переходу електронів із зони провідності в локалізований стан через r_n ($\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$), Очевидно, що

$$r_n = \gamma_n n p_r , \quad (3.13a)$$

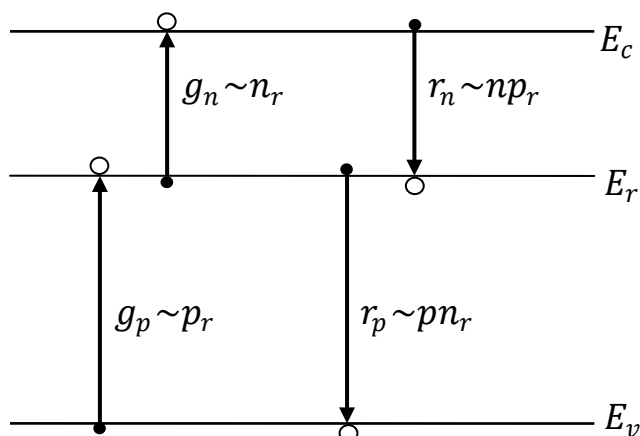


Рис. 3.4. Схема процесів збудження вільних носіїв струму та їх рекомбінації через локалізовані стани в забороненій зоні напівпровідника (пояснення в тексті)

де $\gamma_n = v_n S_n$ – коефіцієнт рекомбінації вільного електрона з локалізованою діркою, v_n – теплова швидкість руху електрона, S_n – поперечний переріз захвату вільного електрона локальним центром, що вже захопив дірку. Відповідна швидкість зворотнього процесу (термічної генерації електронів) повинна бути пропорційною числу зайнятих локалізованих станів в одиниці об’єму кристала n_r , тобто

$$g_n = \alpha_n n_r , \quad (3.14)$$

де α_n (с^{-1}) – ймовірність термічного визволення електрона, яка визначається наступним чином:

$$\alpha_n = v_n S_n n_1 . \quad (3.15)$$

Тут

$$n_1 = N_c e^{-\frac{E_c - E_r}{kT}} . \quad (3.16)$$

Фізичний зміст величини n_1 полягає в тому, що це є концентрація електронів в зоні провідності в умовах, коли електронний квазірівень Фермі співпадає з рівнем E_r .

Обчислимо тепер абсолютну швидкість захвата електронів провідності та дірок на локальні центри рекомбінації напівпровідника

$$R_n^0 = r_n - g_n = \gamma_n(np_r - n_r n_1). \quad (3.17)$$

Аналогічно знаходимо абсолютну швидкість захвата дірок із валентної зони:

$$R_p^0 = r_p - g_p = \gamma_p(pn_r - p_r p_1). \quad (3.18)$$

Тут $\gamma_p = v_p S_p$, v_p – швидкість теплового руху вільних дірок; S_p – поперечний переріз захоплення дірки центром рекомбінації, на якому уже знаходиться електрон, а

$$p_1 = P_v e^{\frac{E_r - E_v}{kT}} \quad (3.19)$$

концентрація дірок у валентній зоні у випадку, коли дірковий квазірівень Фермі співпадає з рівнем рекомбінаційного центру.

При написанні формули (3.18) перехід електрона з локалізованого стану з енергією E_r на рівень E_v , що відповідає верхньому краю валентної зони, представлений як захоплення дірки з валентної зони, а перехід його в локальний стан інтерпретований як перехід дірки з цього стану у валентну зону.

Після певного часу з початку оптичного збудження зразка швидкості рекомбінації електронів та дірок повинні зрівнятися, тобто $R_n^0 = R_p^0 = R^0$. З формул (3.17) та (3.18) та з врахуванням рівності (3.14) отримаємо:

$$R^0 = \frac{np - n_i^2}{\tau_{op}(n + n_1) + \tau_{on}(p + p_1)}. \quad (3.20)$$

Цей вираз має назву **формула Шоклі-Ріда-Холла**. Тут

$$\tau_{op} = \frac{1}{\gamma_p N_r} \quad \text{і} \quad \tau_{on} = \frac{1}{\gamma_n N_r}. \quad (3.21)$$

Фізично τ_{op} та τ_{on} мають зміст часу життя дірок в деяких граничних випадках. Величина τ_{op} реалізується, коли центри рекомбінації повністю зайняті електронами (напівпровідник n -типу при низьких температурах), а – τ_{on} – коли центри рекомбінації заповнені дірками (напівпровідник p -типу). Як в першому, так і в другому випадку інтенсивність фотозбудження повинна бути

невеликою, щоб поява нерівноважних носіїв в зонах не змогла привести до суттєвої зміни темної наповненості центрів рекомбінації, яка на основі співвідношень (3.15) та (3.18) визначається тільки термічним обміном центра із зонами.

В розглянутих умовах генерації нерівноважних носіїв заряду напівпровідник залишається електронейтральним, тому між змінами концентрації електронів на центрах рекомбінації Δn_r при освітленні, концентрації вільних електронів Δn і дірок Δp теж при освітленні можна записати співвідношення

$$\Delta n + \Delta n_r = \Delta p . \quad (3.22)$$

За умови, що у напівпровіднику порівняно невисока концентрація центрів рекомбінації, буде виконуватись нерівність

$$\Delta n_r \ll \Delta n , \Delta p . \quad (3.23)$$

З урахуванням (3.23) рівняння (3.22) приводить до

$$\Delta n = \Delta p . \quad (3.23, a)$$

Вираз (3.23) дає можливість записати, що

$$\tau = \frac{\Delta n}{R_0} = \frac{\Delta p}{R_0} . \quad (3.24)$$

З (3.24) слідує, що *нерівноважні електрони і дірки мають однаковий час життя.*

Якщо використати формулу Шоклі-Ріда-Холла і до (3.24) підставити вираз для R_0 з (3.20), то для часу життя буде

$$\tau = \tau_{on} \frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{p_0 + n_0 + \Delta p} + \tau_{op} \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{n_0 + n_1 + \Delta n} . \quad (3.25)$$

Розглянемо два крайніх випадки:

1) *Високий рівень оптичного збудження сильно легованого напівпровідника n-типу.* У такому випадку справедливі наступні співвідношення $\Delta n \gg n_0$, $\Delta p \gg p_0$, $\Delta n \gg n_1$, $\Delta p \gg p_1$. З урахуванням цих співвідношень вираз (3.25) приводиться до простого вигляду

$$\tau_{\infty} \approx \tau_{op} + \tau_{on} . \quad (3.26)$$

2) *Низький рівень збудження напівпровідника* приводить до співвідношення

$$\Delta n \ll n_0 + p_0 , \quad (3.27)$$

завдяки якому величиною Δn в чисельнику та знаменнику виразу (3.25) можна знехтувати і отримати рівняння:

$$\tau = \tau_{op} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{on} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0}, \quad (3.28)$$

яке теж називають формулою Шоклі-Ріда-Холла, як і рівняння (3.25). З рівняння (3.28) слідує, що в умовах низького рівня оптичного збудження напівпровідника час життя електронно-діркових пар не залежить від концентрації надлишкових нерівноважних електронів Δn , але визначається концентраціями рівноважних електронів n_0 та дірок p_0 , а також енергетичним положенням в забороненій зоні локального енергетичного рівня елементарного рекомбінаційного рівня E_r .

З рівняння (3.25) слідує, що у випадку сильно легованого напівпровідника n -типу, для нього справедливі наступні співвідношення

$$n_0 \gg p_0, n_0 \gg n_1, n_0 \gg p_1. \quad (3.29)$$

Вираз для τ буде мати такий вигляд

$$\tau = \tau_{on} \frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{n_0 + \Delta p} + \tau_{op}. \quad (3.30)$$

Рівняння (3.30) свідчить про те, що із збільшенням Δp чисельник першого доданку має зростати, а знаменник його буде залишатись незмінним поки $\Delta p < n_0$. Отже, у сильно легованому напівпровіднику час життя τ буде зростати в результаті підвищення інтенсивності оптичного збудження.

3.6. Час життя нерівноважних носіїв заряду в умовах високої інтенсивності оптичного збудження напівпровідника з одним локальним елементарним центром рекомбінації

У напівпровіднику n -типу є локальні елементарні центри рекомбінації одного типу, концентрація яких N_r . Розташовані вони на енергетичній глибині E_r від дна зони провідності (рис. 3.4), поперечні перерізи захвату на них електронів S_n і дірок S_p . Припускається, що швидкості руху електронів і дірок однакові $v_n = v_p = v$.

В початковий момент, коли $t = 0$ та $n = 0$, вмикається освітлення і завдяки наявності рекомбінаційного процесу з часом встановлюються стаціонарні концентрації нерівноважних електронів

$$n = f\tau_n \quad (3.30, a)$$

та дірок

$$p = f\tau_p . \quad (3.31)$$

Вирази (3.30, a) та (3.31) являються результатом, отриманим після інтегрування рівняння кінетики концентрації фотозбудження носіїв заряду

$$\frac{dn}{dt} = f - \frac{n}{\tau_n} . \quad (3.32)$$

В лівій частині рівняння (3.32) представлена швидкість зміни концентрації нерівноважних носіїв заряду в зоні провідності, яка отримується в результаті конкуренції між процесами оптичної генерації зазначених носіїв f та їх рекомбінації $\frac{n}{\tau_n}$. З часом встановлюється стаціонарне співвідношення між цими процесами, тобто досягається стан, в якому

$$\frac{dn}{dt} = 0 ,$$

(3.33)

і, як результат, з (3.32) для нерівноважних електронів отримуємо формулу (3.30, a). Аналогічно можна отримати і вираз (3.31) для нерівноважних дірок.

До встановлення стаціонарного стану зміни концентрації, наприклад, нерівноважних електронів, описуються рівнянням (3.32), інтегрування якого за початкових умов

$$t = 0 , n = 0 , \quad (3.34)$$

приводить до виразу

$$n = f\tau_n \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right) . \quad (3.35)$$

Величина τ_0 в (3.35) називається постійною часу релаксації концентрації оптично збуджених носіїв заряду. Фізичний зміст її, як видно з (3.35), полягає у тому, що τ_0 — це час ($t = \tau_0$), за який

концентрація нерівноважних носіїв заряду досягає величини, рівної $1 - e^{-1}$ частини від її стаціонарного значення (3.30).

Для випадку високої інтенсивності освітлення напівпровідника характерно, що

$$n, p \gg n_r, p_r. \quad (3.36)$$

З (3.36) слідує, що концентрація центрів рекомбінації N_r менша за концентрацію нерівноважних електронно-діркових пар

$$n + p > n_r + p_r = N_r. \quad (3.37)$$

Отже, різниця $n - p$ буде рівною зміні заповнення центрів рекомбінації носіями заряду.

Оскільки при високій інтенсивності освітлення $n = p$, то буде спостерігатись, що

$$\tau_n = \tau_p. \quad (3.38)$$

У загальному випадку

$$\tau = \frac{1}{v S N_r}. \quad (3.39)$$

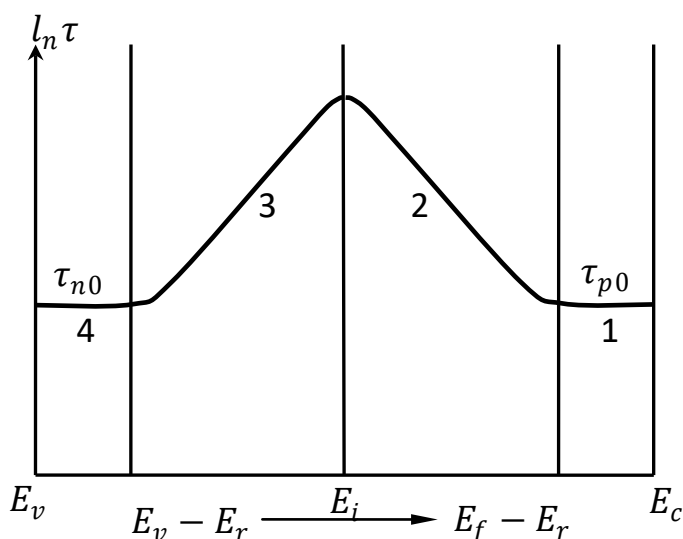


Рис. 3.5. Залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду від положення рівня Фермі (пояснення в тексті)

Тому рівність (3.38) приводить до виразу

$$\nu S_n (N_r - n_r) = \nu S_p n_r, \quad (3.40)$$

де $N_r - n_r = p_r$. Провівши скорочення та перетворення маємо концентрацію електронів на центрах рекомбінації

$$n_r = N_r \frac{S_n}{S_n + S_p}. \quad (3.41)$$

Скориставшись (3.41) та (3.30) отримаємо вираз для часу життя нерівноважних електронів та дірок, у даному випадку високої інтенсивності оптичного збудження:

$$\tau_n = \tau_p = \frac{1}{\nu N_r} \cdot \frac{S_n + S_p}{S_n S_p}. \quad (3.42)$$

Як видно з (3.42), в умовах сильного оптичного збудження, якщо, наприклад, $S_n \ll S_p$, час життя буде визначатись величиною найбільшого перерізу захвата носія заряду, тобто

$$\tau_n = \tau_p \approx \frac{1}{\nu N_r} \frac{1}{S_n}. \quad (3.43)$$

З (3.43) слідує, що в умовах сильного збудження час життя нерівноважних носіїв заряду не залежить від інтенсивності збуджуючого світла.

3.7. Залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду від положення рівня Фермі у забороненій зоні напівпровідника

Використовуючи формулу Шоклі-Ріда-Холла (3.28), можна виділити чотири основні області на залежності часу життя від положення рівня Фермі (рис. 3.5). Аналіз зручно вести, якщо результати представити у напівлогарифмічних координатах $\ln \tau = f(E_f)$.

1. Напівпровіднику *n*-типу провідності, який сильно легований, відповідає область 1 на рис. 3.5.

Рівень Фермі E_f у такому випадку розташовується вище енергетичного рівня центра рекомбінації E_r , але нижче від дна зони провідності: $E_r < E_f < E_c$.

Якщо розглядається сильно легований напівпровідник *n*-типу, то справедливі співвідношення:

$$n_0 \gg p_0, n_0 \gg n_1, n_0 \gg p_1, \quad (3.44)$$

з урахуванням яких з (3.28) отримаємо

$$\tau = \tau_{op} = \frac{1}{v S_n N_r}. \quad (3.45)$$

З виразу (3.45) слідує, що у *сильно легованому напівпровіднику з n-типом провідності* часи життя електронів і дірок постійні і визначаються часом життя неосновних рівноважних носіїв заряду, тобто дірок. Швидкість рекомбінації залежить від числа актів захвата дірок центрами рекомбінації, заповнених електронами.

Рівність (3.45) показує, що кожна вільна дірка під час руху з валентної зони має доволі значну ймовірність бути захопленою на негативно заряджений рекомбінаційний центр, і вона визначається величиною

$$\gamma_p = v S_p. \quad (3.46)$$

Користуючись (3.46), за допомогою (3.45) отримаємо вираз

$$\tau = \tau_{op} = \frac{1}{\gamma_p N_r} = \frac{1}{v S_n N_r}, \quad (3.47)$$

який показує, що збільшення концентрації рекомбінаційних центрів так само як і зростання температури (росте v), приводить до зменшення часу життя дірки у напівпровіднику n-типу.

2. Залежність $\ln \tau$ від E_f для слабо легованого напівпровідника n-типу показана на рис. 3.5 в області 2. У цьому випадку рівень Фермі у забороненій зоні розташований нижче енергетичного рівня центра рекомбінації E_r , але вище середини забороненої зони E_i . Це можна записати як таку нерівність $E_i < E_f < E_r$. Виходячи з цього співвідношення будемо мати, що

$$n_0 \gg p_0, n_0 \gg p_1, n_0 < n_1. \quad (3.48)$$

Відповідно вираз для часу життя набуває наступного вигляду

$$\tau \approx \tau_{op} \frac{n_1}{n_0} = \tau_{op} \exp\left(\frac{E_r - E_f}{kT}\right). \quad (3.49)$$

Вираз (3.49) показує, що при віддалені рівня Фермі E_f від зони провідності час життя носіїв заряду у напівпровіднику експоненціально зростає.

Чим далі від E_c опускається E_f , тим меншою стає ступінь заповнення електронами центрів рекомбінації. Це приводить до зменшення ймовірності захоплення дірки на центр рекомбінації. Отже, швидкість рекомбінації знижується, а час життя дірок відповідно зростає.

3. Слабко легований напівпровідник p -типу провідності, якому відповідає область 3 на рис. 3.5. У такому напівпровіднику, характерним є таке положення рівня Фермі E_f , що визначається нерівністю $(E_v - E_r) < E_f < E_i$. З цієї нерівності слідують наступні співвідношення для концентрацій носіїв зарядів

$$p_0 \gg n_0, p_0 \gg p_1, n_1 > p_0. \quad (3.50)$$

Застосування нерівностей (3.50) до формули (3.28) приводить до наступного виразу для часу життя носіїв заряду

$$\tau \approx \tau_{op} \frac{n_1}{p_0} = \tau_{op} \frac{N_c}{P_v} \exp \left[- \left(\frac{E_c + E_v - E_r - E_f}{kT} \right) \right]. \quad (3.51)$$

Вираз (3.51) показує, що у напівпровіднику p -типу провідності при віддалені E_f від середини забороненої зони E_i в сторону E_v в результаті легування, час життя нерівноважних носіїв заряду зменшується експоненціально.

Фізичний механізм явища полягає у наступному. У слабко легovanому напівпровіднику p -типу практично всі рекомбінаційні центри вільні від електронів і «охоче» захоплюють їх із зони провідності. По мірі того, як зростає концентрація дірок провідності, зростає ймовірність захоплення їх на центри рекомбінації. У зв'язку з цим зменшується ймовірність вивільнення електронів із центрів рекомбінації. Це, в свою чергу, обумовлює зменшення часу життя нерівноважних носіїв заряду.

4. Сильно легований напівпровідник p -типу провідності – область 4 на рис. 3.5.

У такому напівпровіднику E_f розташовується у забороненій зоні таким чином, що $E_v < E_f < (E_v - E_r)$. Зазначене положення E_f обумовлює наступні співвідношення між концентраціями носіїв заряду у напівпровіднику

$$p_0 \gg n_0, p_0 \gg p_1, p_0 \gg n_1. \quad (3.52)$$

Застосування нерівностей (3.52) до рівняння Шоклі-Ріда-Холла (3.28) дає можливість визначити час життя нерівноважних носіїв заряду у сильно легованому напівпровіднику p -типу

$$\tau = \tau_{on} = \frac{1}{\gamma_n N_r} = \frac{1}{v S_n N_r}. \quad (3.53)$$

З виразу (3.53) слідує, що в сильно легованому напівпровіднику p -типу час життя нерівноважних носіїв заряду постійний $\tau = \tau_{on} = \text{const}$, визначається часом життя неосновних носіїв заряду – електронів і не залежить від положення рівня Фермі. При цьому всі центри рекомбінації вільні від електронів, тому що кожен електрон, захоплений центром рекомбінації, негайно рекомбінує з діркою з валентної зони, яких там велика кількість.

Зворотній термічний викид електронів з центрів рекомбінації до зони провідності практично відсутній завдяки великому значенню E_r і тому на час життя не впливає.

Аналіз часу життя нерівноважних носіїв заряду у напівпровіднику n -типу в умовах сильного оптичного збудження показав, що згідно з (3.42)

$$\tau_n = \tau_p = \frac{1}{v N_r} \frac{S_n + S_p}{S_n S_p}.$$

З цього виразу слідує, що при збудженні напівпровідника світлом високої інтенсивності час життя нерівноважних носіїв заряду при рекомбінації через центри рекомбінації не залежить від концентрацій носіїв заряду та від положення рівня Фермі, а визначається лише характеристиками центрів рекомбінації N_r , S_n , S_p .

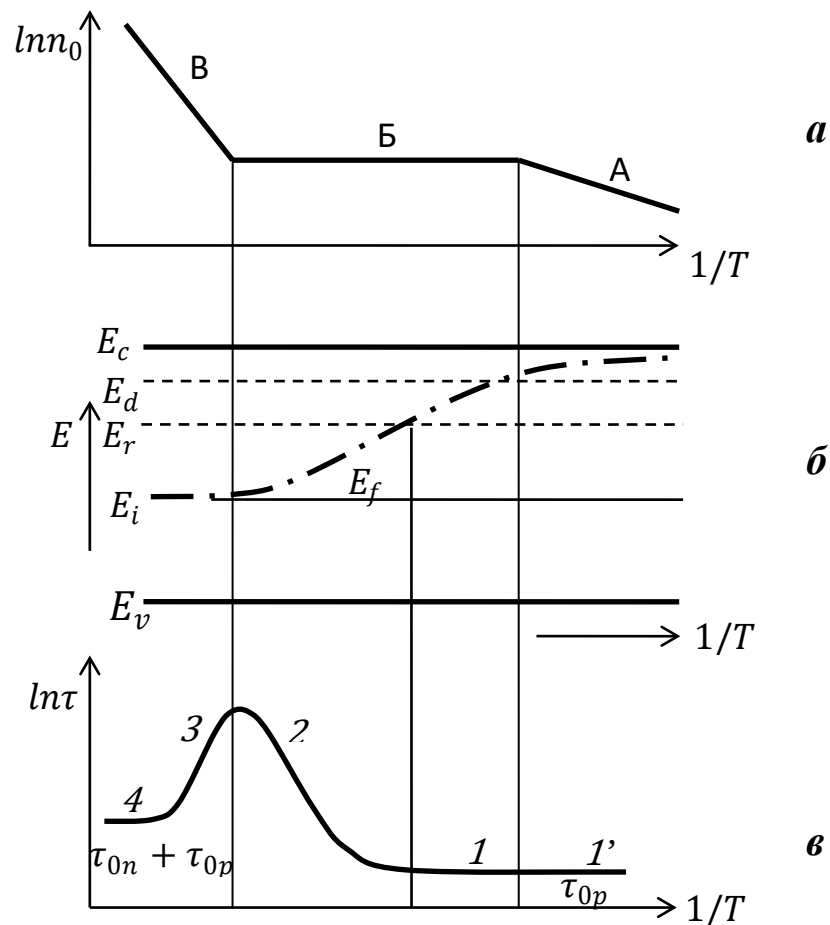


Рис. 3.6. Температурні залежності рівноважної концентрації носіїв заряду (а), рівня Фермі (б) і часу життя (в) (пояснення в тексті)

3.8. Залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду від температури

Температурну залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду розглянемо на прикладі напівпровідника n -типу провідності (рис. 3.6, а, б, в), в якому є біографічні донори, розташовані на E_d від дна зони провідності E_c , та центри рекомбінації, енергетичні рівні яких відстоять на E_r від E_c (рис. 3.6, б). На температурній залежності концентрації електронів у зоні провідності спостерігаються три характерні області А, Б, В (рис. 3.6, а). В області температур, характерних для ділянки А, концентрація вільних електронів експоненціально зростає із збільшенням T , в координатах Арреніуса

дає залежність $\ln n = f\left(1/T\right)$ у вигляді прямої лінії (область А на рис. 3.6, а). По нахилу цієї лінії визначають енергетичне положення домішкових донорних рівнів E_d в забороненій зоні напівпровідника. Таку ділянку називають областю домішкової провідності або ділянкою вимерзання домішок (рис. 3.6, а, область А).

Після повного спустошення енергетичних рівнів домішок E_d від електронів, тобто після повної термічної іонізації атомів домішок починається область температур повного виснаження домішок (рис. 3.6, а, область Б), в межах якої концентрація вільних електронів не залежить від температури. Така область Б буде мати місце за умови, якщо на глибині $E_d + (3 - 4)kT$ від дна зони провідності відсутні енергетичні рівні інших домішок. Характерною особливістю області Б виснаження домішок є те, що в ній концентрація вільних електронів в зоні провідності не залежить від температури (рис. 3.6, а, область Б).

Після області Б повного виснаження домішки починається область В власної провідності (рис. 3.6, а, область В).

Зі збільшенням температури рівень Фермі E_f в забороненій зоні може змінювати своє розташування від положення дещо нижче від E_c до середини забороненої зони E_i (рис. 3.6, б, крива E_f).

В початковому стані при відносно низьких температурах рівень Фермі E_f на початку області А розташовується між дном зони провідності E_c та енергетичним рівнем донорної домішки E_d (рис. 3.6, б). При підвищенні температури рівень Фермі віддаляється від зони провідності, рухаючись в сторону середини забороненої зони E_i , досягає положення енергетичного донорного рівня E_d на межі області А та Б (рис. 3.6, а, б). Як слідує з рис. 3.6, а, б, вздовж усієї області А рівень Фермі знаходиться вище E_d , хоча і рухається в його сторону. При цьому E_f увесь час знаходиться і вище енергетичного рівня рекомбінаційного центра E_r . Тому для концентрацій носіїв зарядів в області А виконуються такі співвідношення $n_0 \gg n_1, n_0 \gg p_0, n_0 \gg p_1$. Відповідно до рівняння (3.45) справедливості зазначених

нерівностей приводить до незмінності часу життя нерівноважних дірок, яке дорівнює τ_{p0} (рис. 3.6, для ділянки 1').

Після досягнення межі між областями А і Б при подальшому зростанні температури, коли атоми домішок перейшли в стан повної іонізації, рівень Фермі E_f продовжує віддалятися від дна зони провідності і досягає положення енергетичного рівня рекомбінаційного центра, тобто E_f зміщується з температурою в інтервалі $E_d < E_f < E_r$ (рис. 3.6, а, б, область Б). Впродовж зазначеного енергетичного інтервалу концентрація вільних електронів n_0 залишається сталою (рис. 3.6, а, область Б). Концентрація

$$n_1 = N_c \exp \left[-\frac{(E_c - E_r)}{kT} \right] \quad (3.54)$$

хоча експоненціально зростає з температурою, але все ще залишається справедливою нерівність $n_0 \gg n_1$, і тому n_1 на хід кривої $\ln n = f\left(1/T\right)$ в області Б не впливає. Оскільки, як і раніше $n_0 \gg p_0, n_0 \gg p_1$, то на ділянці 1 рис. 3.6, в, відповідно до рівняння (3.45), час життя також незмінний і дорівнює τ_{op} .

Подальше підвищення температури приводить до нового віддалення рівня Фермі E_f від дна зони провідності і він розташовується нижче енергетичного рівня центрів рекомбінації E_r (рис. 3.6, в, ділянка 2). На цій ділянці n_0 залишається величиною незмінною (рис. 3.6, а, область Б), але згідно з (3.54) n_1 суттєво зростає. Тому рівняння (3.51) приводить до наступного виразу для часу життя

$$\tau = \tau_{op} \frac{n_1}{n_0} = \tau_{op} N_c \exp \left[-\frac{(E_c - E_r)}{kT} \right], \quad (3.55)$$

з якого слідує, що час життя нерівноважних носіїв заряду зростає при підвищенні температури (рис. 3.6, в, ділянка 2). Процес зростання τ при підвищенні T має місце аж до межі ділянки 2. Він обумовлений тим, що відбувається термічно стимульована активація електронів з центрів рекомбінації до зони провідності. Зменшення заповнення центрів рекомбінації електронами знижує

ймовірність рекомбінації дірок i , отже, збільшує час їх життя. Оскільки неосновні носії заряду – дірки саме i визначають час життя, то величина τ зростає (рис. 3.6, в, ділянка 2).

В області власної провідності (рис. 3.6, а, область В) підвищення температури не впливає на положення рівня Фермі $E_f = \text{const}$ (рис. 3.6, б). При цьому концентрація носіїв заряду в зонах різко зростає, що приводить до значного заповнення рекомбінаційних центрів носіями заряду, відповідно обумовлює значне зростання швидкості їх рекомбінації i , в результаті, є причиною різкого зменшення часу їх життя (рис. 3.6, в, ділянка 3).

В подальшому, із зростанням T в області власної провідності концентрація носіїв заряду сильно збільшується, а це приводить до того, що час життя нерівноважних електронів i дірок стає незалежним від температури i визначається тільки характеристиками рекомбінаційних центрів (рис. 3.6, в, ділянка 4).

3.9. Лінійна (мономолекулярна) рекомбінація нерівноважних носіїв заряду в напівпровіднику

Розглянемо напівпровідник, в якому концентрація вільних електронів значно переважає концентрацію вільних дірок. Однією з причин такого співвідношення між концентраціями носіїв заряду протилежного знаку може бути те, що час життя, наприклад, вільних електронів значно більший за час життя вільних дірок. В такому разі напівпровідник має n -тип провідності i його називають монополярним. Так само монополярним є напівпровідник p -типу.

Отже, розглянемо монополярний напівпровідник n -типу, в якому основними носіями заряду є електрони. Після включення оптичного збудження в момент часу $t = 0$ концентрація нерівноважних електронів у напівпровіднику з часом змінюється згідно з рівнянням

$$\frac{dn}{dt} = g - n\gamma_n (N_r - n_r) \quad (3.56)$$

аж до досягнення стаціонарного значення.

В (3.56) перший доданок у правій частині g описує

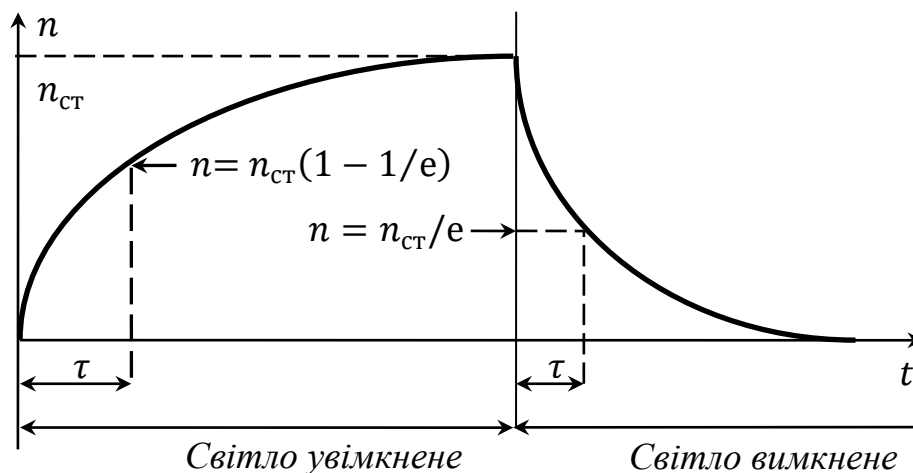


Рис. 3.7. Релаксація концентрації нерівноважних носіїв струму при увімкненні й вимиканні збуджуючого світла у разі лінійної рекомбінації

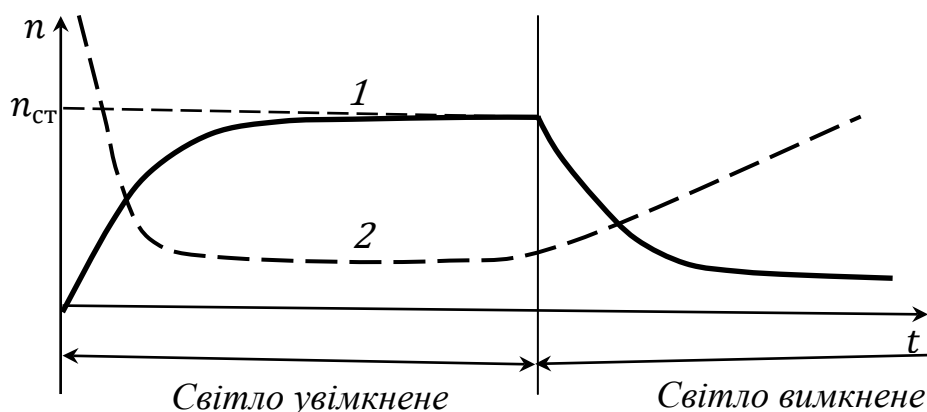


Рис. 3.8. Релаксація концентрації нерівноважних носіїв (1) і їх часу життя (2) при увімкненні й вимиканні збуджуючого світла у разі квадратичної рекомбінації

швидкість оптичної генерації нерівноважних носіїв заряду. Другий доданок – швидкість їх рекомбінації. Множник $N_r - n_r = p_r$ визначає концентрацію дірок на центрах рекомбінації, загальна концентрація яких N_r , і лише n_r з них зайняті електронами.

Фізичний зміст рівняння (3.56) полягає в тому, що швидкість зміни концентрації нерівноважних електронів у часі $\frac{dn}{dt}$ визначається співвідношенням між швидкостями їх генерації g та рекомбінації $n\gamma_n (N_r - n_r)$.

При великих концентраціях центрів рекомбінації $N_r \gg n_r$, концентрація дірок на них залишається незмінною $N_r - n_r = p_r = \text{const}$ при збільшенні інтенсивності оптичного збудження напівпровідника. У такому випадку нерівноважні електрони будуть характеризуватись стаціонарним часом їх життя (3.8).

Якщо швидкість зміни концентрації нерівноважних носіїв заряду пропорційна їх концентрації, як в (3.56), то рекомбінація називається лінійною або мономолекулярною.

У разі лінійної рекомбінації за початкових умов $t = 0$, $n = 0$ інтегрування рівняння (3.56) дає простий експоненціальний закон залежності концентрації нерівноважних електронів від часу

$$n(t) = g\tau_n \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \right]. \quad (3.57)$$

Якщо в (3.57) t спрямувати до безмежності, то отримаємо вираз для стаціонарного значення $n_{\text{ст}}$ після завершення релаксації

$$n_{\text{ст}} = g\tau_n. \quad (3.58)$$

Це відповідає ділянці насичення кривої наростаючої релаксації на рис. 3.7.

Після вимкнення світла концентрація нерівноважних електронів буде експоненціально зменшуватись, починаючи від досягнутої її стаціонарної величини

$$n(t) = n_{\text{ст}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right). \quad (3.59)$$

У випадку спадаючої релаксації $n(t)$ значення $n_{\text{ст}}$ дорівнює величині $n(t)$ в момент виключення світла, тобто при $t = 0$.

Параметр τ_0 у випадку увімкнення світла є час, за який концентрація нерівноважних електронів досягає величини

$$n = n_{\text{ст}} \left(1 - 1/e \right), \quad (3.60)$$

як показано на рис. 3.7.

У випадку вимкнення світла, постійна часу релаксації τ_0 є час, за який концентрація нерівноважних носіїв струму зменшується в e раз (рис. 3.7, крива спадаючої релаксації) у порівнянні з її початковою величиною $n = n_{\text{ст}}/e$. У цьому разі для багатьох випадків можна вважати, що τ_0 приблизно рівна часу життя нерівноважних електронів.

3.10. Квадратична (бімолекулярна) рекомбінація

Швидкість зміни концентрації нерівноважних носіїв заряду, наприклад, електронів може бути пропорційна квадрату їх концентрації у даний момент часу

$$\frac{dn}{dt} = g_n - \gamma' n^2. \quad (3.61)$$

Рекомбінація, швидкість якої залежить від квадрату концентрації нерівноважних носіїв заряду, називається квадратичною або бімолекулярною рекомбінацією. В (3.61) γ' є коефіцієнтом пропорційності.

Взявши за початкові умови те, що при $t = 0$, $n = 0$, після інтегрування (3.61) отримаємо

$$n(t) = \sqrt{\frac{g}{\gamma'}} \operatorname{th}(\sqrt{g\gamma'} t). \quad (3.62)$$

З (3.62) слідує, що при увімкненні оптичного збудження для квадратичної рекомбінації характерним є наростання концентрації нерівноважних носіїв струму з часом по гіперболічній тангенсоїді (рис. 3.8, суцільна крива 1). Як видно з кривої 2 на рис. 3.8, час життя нерівноважних носіїв заряду не є постійною величиною, але змінюється впродовж усього рекомбінаційного процесу. Тому для характеристики квадратичної рекомбінації не можна застосовувати такий параметр як час життя, що визначається виразом (3.8). Натомість розглядають миттєве значення часу життя, величина якого залежить від часу спостереження та інтенсивності освітлення.

Аналіз рішення рівняння (3.61) у вигляді (3.62) зручно виконати для двох крайніх випадків:

1. В області малих часів після увімкнення світла, тобто

$$t \ll \frac{1}{\sqrt{g\gamma'}}, \quad (3.63)$$

концентрація нерівноважних електронів лінійно зростає з часом, як на початковій ділянці кривої 1 рис. 3.8

$$n = gt. \quad (3.64)$$

2. При великих значеннях часу t , коли

$$t \gg \frac{1}{\sqrt{g\gamma'}}, \quad (3.65)$$

концентрація нерівноважних електронів прямує до своєї стаціонарної величини

$$n_{\text{ст}} = \sqrt{\frac{g}{\gamma'}}, \quad (3.66)$$

як на кривій 1 рис. 3.8.

Припустимо, що n досягла своєї стаціонарної величини $n_{\text{ст}}$. Тепер у момент часу $t = 0$ вимкнемо світло, оскільки в цьому випадку $g = 0$, то рівняння (3.61) зводиться до виразу

$$\frac{dn}{n^2} = -\gamma' dt, \quad (3.67)$$

розв'язок якого

$$n(t) = \frac{n_{\text{ст}}}{1 + \gamma' n_{\text{ст}} t} \sim \frac{1}{t} \quad (3.68)$$

показує, що концентрація нерівноважних електронів зменшується з часом по гіперболічному закону як на рис. 3.8.

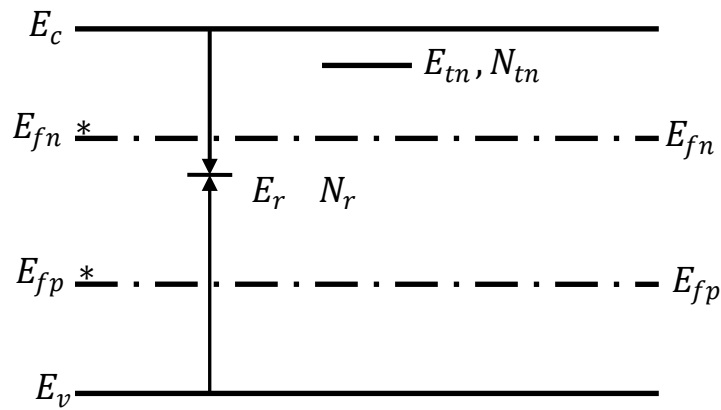


Рис. 3.9. Зонна схема напівпровідника з центрами рекомбінації одного типу та з електронними і дірковими центрами прилипання

У випадку квадратичної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду наростання їх концентрації з часом після увімкнення оптичного збудження відбувається значно швидше, ніж зменшення її величини після вимкнення світла. Тому *при квадратичній рекомбінації не спостерігається симетрія між кривими наростаючої релаксації n (увімкнення світла) та спадаючої релаксації (вимкнення світла), як це має місце для лінійної рекомбінації (рис. 3.7).*

3.11. Особливості рекомбінації у напівпровіднику з одним типом центрів рекомбінації та одним видом центрів прилипання (пасток) великої концентрації

Розглянемо напівпровідник n -типу провідності, в якому є один тип центрів рекомбінації з концентрацією N_r , енергетичний рівень яких розташований на E_r нижче дна зони провідності (рис. 3.9). Характерною особливістю центрів рекомбінації є те, що вони обмінюються носіями заряду з обома зонами: з зоною провідності і з валентною зоною.

У напівпровіднику є також один вид центрів прилипання (пасток) для електронів, які, на відміну від центрів рекомбінації, обмінюються носіями заряду лише з однією зоною – зоною провідності. Концентрація центрів прилипання N_{tn} , їх енергетичний рівень розташований на E_{tn} нижче від дна зони провідності (рис. 3.9).

Відмінною особливістю центрів прилипання є те, що захоплений на них електрон з більшою ймовірністю буде термічно активований до зони провідності, ніж перейде до валентної зони. Усі центри знаходяться у стані термічної рівноваги з зонами дозволених енергій.

Якщо центри прилипання розташовані так, як на *рис. 3.9*, тобто вище електронного квазірівня Фермі E_{fn} і нижче E_c , то можна записати, що

$$n_{tn} = N_{tn} \exp\left(\frac{E_{fn} - E_{tn}}{kT}\right), \quad (3.69)$$

або

$$n_{tn} = \frac{n}{N_c} N_{tn} \exp\left(\frac{E_{tn} - E_c}{kT}\right). \quad (3.70)$$

В області *низького рівня оптичного збудження* $n + n_t \ll n_r$ і величини n_r та p_r при освітленні залишаються практично незмінними, а час життя продовжує залишатися незалежним від інтенсивності світла. В цій області низьких інтенсивностей світла квазірівень Фермі E_{fn} знаходиться досить далеко від дна зони провідності E_c , так, що $E_c - E_{fn} > E_c - E_{tn}$. Центри прилипання заповнені незначно, тобто $n_{tn} \ll N_{tn}$. Це обумовлює співвідношення *прямої пропорційності між концентраціями вільних і захоплених на пастки електронів*

$$n_{tn} = n \frac{N_{tn}}{n_1}. \quad (3.71)$$

При цьому в області малих інтенсивностей світла $n_{tn} \gg n$.

Разом з тим час релаксації електронної компоненти повної концентрації фотозбуджених носіїв заряду τ_{on} (3.53) вже не буде дорівнювати часу життя нерівноважних електронів, оскільки помітна їх частина буде захоплена пастками. В таких умовах, щоб підвищити концентрацію електронів в зоні провідності за рахунок збільшення інтенсивності світла, необхідно затратити додатковий час $\Delta\tau_n$, потрібний для збільшення концентрації електронів захоплених на центри прилипання n_{tn} , як це слідує з співвідношення

$$\frac{\Delta\tau_n}{\tau_n} = \frac{n_{tn}}{n}. \quad (3.72)$$

Користуючись (3.72), час релаксації електронної складової повної концентрації нерівноважних носіїв заряду можна записати наступним чином:

$$\tau_{on} = \tau_n + \Delta\tau_n = \tau_n \left(1 + \frac{n_{tn}}{n}\right) = \tau_n \left[1 + \frac{N_{tn}}{N_c} \exp\left(\frac{E_{tn} - E_c}{kT}\right)\right] \quad (3.73)$$

З рівняння (3.73) слідує, що із збільшенням T другий член в квадратних дужках зменшується, і величина τ_{on} спадаючи прямує до часу життя нерівноважних електронів τ_n . Зростання концентрації центрів прилипання N_{tn} обумовлює збільшення часу релаксації τ_{on} , тобто чим більше N_{tn} , тим значніше час релаксації τ_{on} відрізняється від часу життя нерівноважних електронів τ_n .

В області високих інтенсивностей освітлення пастки практично повністю заповнюються електронами так, що $n_{tn} \approx N_{tn}$, тому що $E_c - E_{fn} < E_c - E_{tn}$. З моменту встановлення цієї рівності час релаксації τ_{on} починає зменшуватись із збільшенням інтенсивності світла.

Таким чином, наявність пасток у напівпровіднику приводить до зростання часу релаксації концентрації нерівноважних носіїв заряду, і тим більшого, чим сильніше збільшується концентрація пасток N_{tn} . Час життя нерівноважних носіїв заряду залишається незмінним і визначається центрами рекомбінації. Лише в області високих інтенсивностей світла наявність пасток у напівпровіднику може привести до зміни часу життя нерівноважних електронів τ_n , а, отже, і величини їх стаціонарної концентрації $n_{ст} = g_n \tau_n$.

Такий результат обумовлений тим, що накопичення електронів на пастках n_{tn} , як слідує з рівняння електронейтральності

$$n + n_t = p_r, \quad (3.74)$$

має привести до помітного збільшення концентрації дірок на центрах рекомбінації і, як наслідок, до зменшення часу життя електронів τ_n .

Контрольні питання та завдання до Розділу 3

1. Дайте визначення і поясніть зміст терміну «швидкість оптичної генерації».
2. Які є основні типи рекомбінації нерівноважних носіїв заряду?
3. В чому полягають основні особливості міжзонної рекомбінації? Дайте фізичний та математичний опис процесу та його характеристикам.
4. Дайте характеристику основним положенням теорії Шоклі-Ріда-Холла.
5. На зонній діаграмі розгляньте і опишіть основні переходи нерівноважних носіїв заряду, використані в теорії Шоклі-Ріда-Холла.
6. Поясніть фізичний зміст величини n_1 .
7. Відтворіть схему отримання формули Шоклі-Ріда-Холла та поясніть фізичний зміст параметрів, що входять до її складу.
8. Опишіть час життя нерівноважних носіїв заряду в умовах низького рівня збудження напівпровідника, так що $\Delta n \ll n_0 + p_0$.
9. Визначте аналітично час життя нерівноважних носіїв заряду в сильно оптично збудженому напівпровіднику з одним центром рекомбінації.
10. В межах теорії Шоклі-Ріда-Холла покажіть, як залежить час життя нерівноважних носіїв заряду від положення E_f в забороненій зоні напівпровідника:
 - а) сильно легований n -напівпровідник;
 - б) слабо легований n -напівпровідник, в якому $E_i < E_f < E_r$;
 - в) слабо легований p -напівпровідник, в якому $E_v < E_r < E_f < E_i$;
 - г) сильно легований p -напівпровідник, в якому $E_v < E_f < E_v - E_r$.
11. При збудженні напівпровідника світлом високої інтенсивності, як час життя нерівноважних носіїв струму залежить від їх концентрації та E_f . Докажіть.

12. Опишіть залежність часу життя нерівноважних носіїв заряду від температури. Які фізичні процеси її обумовлюють?

13. Виконайте аналіз основних закономірностей лінійної (мономолекулярної) рекомбінації нерівноважних носіїв заряду.

14. В чому полягає принципова різниця у фізичних механізмах лінійної та квадратичної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду?

15. Дайте пояснення основним закономірностям бімолекулярної рекомбінації.

16. В чому полягає вплив одного типу пасток на закономірності рекомбінації через один тип центрів рекомбінації у напівпровіднику?

Розділ 4

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПРОЦЕСИ

4.1. Фотоефект

В результаті збудження фотопровідника світлом одночасно у напівпровіднику можуть розвиватися три основних процеси.

1. Якщо енергія фотонів передається електронам у валентній зоні і її достатньо, щоб перевести їх до зони провідності, то має місце поглинання, яке називається власним поглинанням (рис. 4.1, перехід 1). Реалізується одночасне утворення вільного електрона в зоні провідності та вільної дірки у валентній зоні (біполярна генерація).

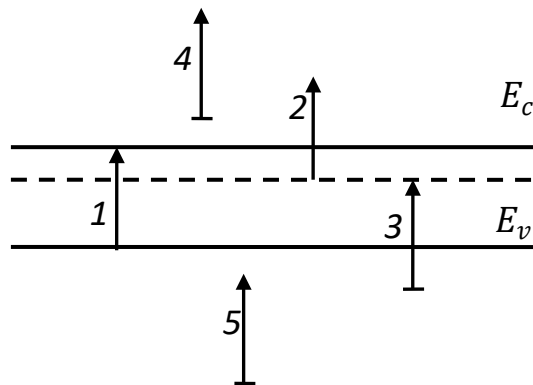


Рис. 4.1. Ймовірні переходи в області власного поглинання

2. У випадку, коли фотони передають енергію лише електронам або тільки діркам, які знаходяться на локальних енергетичних рівнях домішок або структурних дефектів в забороненій зоні напівпровідника, то генерується або лише вільний електрон, або вільна дірка (рис. 4.1, переходи 2, 3). За таких умов має місце домішкове поглинання (монополярна генерація).

3. Енергія фотонів може поглинатися вільними електронами у зоні провідності або вільними дірками у валентній зоні. В цьому разі вільні носії заряду переходять в новий стан з більшою енергією,

тобто відбувається «розігрівання» носіїв заряду без зміни їх концентрацій (рис. 4.1, переходи 4, 5).

4.1.1. Внутрішній фотоефект

Внутрішній фотоефект – це процес внутрішньої іонізації атомів напівпровідника фотонами. Характерною особливістю цього явища є те, що вільні електрони та вільні дірки, що утворились під дією випромінювання, не мають достатньої енергії, щоб залишити напівпровідник. Вони продовжують брати участь у внутрішніх процесах у напівпровіднику. При внутрішньому фотоефекті первинним актом є поглинання фотона.

В результаті біполярного збудження відбуваються міжзонні переходи носіїв заряду та має місце власне поглинання (рис. 4.1, перехід 1). У випадку напівпровідника з прямими зонами мають місце вертикальні переходи, для здійснення яких енергія фотонів повинна бути

$$h\nu \geq E_g . \quad (4.1)$$

Якщо ж мають місце непрямі переходи, то збереження імпульсу досягається за рахунок випромінювання фонона з енергією E_p . Тому довгохвильовий край поглинання повинен бути при енергії

$$h\nu = E_g + E_p . \quad (4.2)$$

При наявності в забороненій зоні напівпровідника локальних енергетичних рівнів буде мати місце домішкове поглинання (рис. 4.1, переходи 2, 3), яке забезпечує переходи носіїв зарядів між енергетичними рівнями домішок і зонами дозволених енергій.

У цьому випадку енергія іонізації домішки фотоном менша, ніж енергія ширини забороненої зони. Тому спектр поглинання для цього процесу зміщується у довгохвильову область.

За наявності ексітонного поглинання створюються пари електрон-дірка, тобто заряди, які пов'язані між собою і утворюють ексітонну пару, яка є нейтральним утворенням.

Нейтральність ексітону обумовлює той факт, що ексітонне поглинання на початку не приводить до утворення вільних носіїв заряду. З часом, в результаті взаємодії з фотонами, ексітони дисоціюють, що обумовлює утворення вільних електронів і дірок. Така дисоціація веде до зростання концентрації вільних носіїв заряду.

Особливості спектру ексітонного поглинання залежать від багатьох факторів: 1) стану поверхні напівпровідника; 2) амбіполярної дифузійної довжини; 3) дифузійної довжини самого ексітону.

4.1.2. Зовнішній фотоефект

Явище емісії електрона з напівпровідника в зовнішнє середовище в результаті взаємодії фотона з напівпровідником називається зовнішнім фотоефектом.

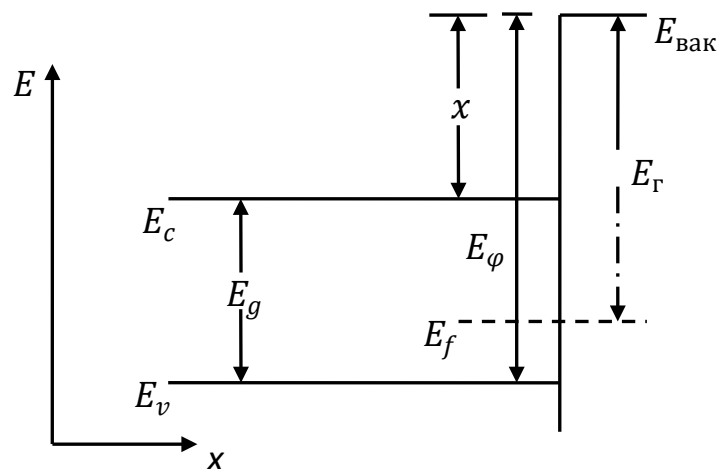


Рис. 4.2. Структура зон і переходів при зовнішньому фотоефекті
(пояснення в тексті)

На *рис. 4.2* $E_{\text{вак}}$ – це енергія, яку має електрон, що після виходу з напівпровідника має кінетичну енергію, практично рівну нулю. *Енергетична відстань* від дна зони провідності до енергетичного рівня вакууму

$$\chi = E_{\text{вак}} - E_c \quad (4.3)$$

називається енергією електронної спорідненості або електронегативністю.

Різниця енергій

$$E_T = E_{\text{вак}} - E_f \quad (4.4)$$

між енергетичним рівнем вакууму $E_{\text{вак}}$ та рівнем Фермі E_f називається термоелектронною роботою виходу і являє собою найменшу енергію, яка достатня для видалення електрона з рівня Фермі напівпровідника за відсутності фотозбудження.

Поріг зовнішнього фотоефекту – це є енергія фотона, достатня для видалення електрона з самого верхнього рівня валентної зони із напівпровідника (рис. 4.2) на рівень вакууму

$$E_\phi = E_g + \chi. \quad (4.5)$$

Фотоефект – це процес, який має, в основному, об’ємну природу. Це обумовлено тим, що видалення електронів з поверхневих енергетичних станів робить занадто малий внесок завдяки значно меншій кількості поверхневих станів порівняно з кількістю об’ємних енергетичних станів.

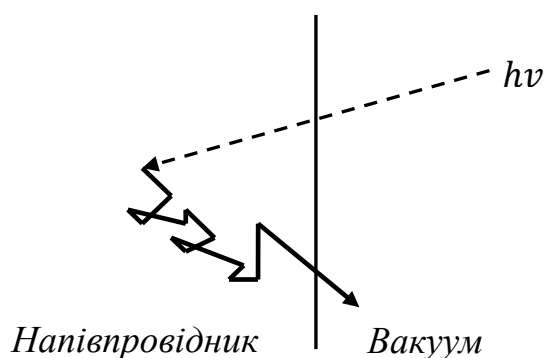


Рис. 4.3. Збудження, розсіювання і вихід фотоелектронів з напівпровідників

Явище фотоефекту відбувається у три стадії (рис. 4.3). Спочатку електрон оптичним збудженням переводиться у більш високоенергетичний стан. Далі відбувається розсіювання збудженого електрона під час його руху у напівпровіднику, в результаті якого він втрачає деяку частину своєї енергії. Наприкінці електрон залишає

напівпровідник з кінетичною енергією, рівною різниці між його повною енергією на момент емісії і енергією, що відповідає енергетичному рівню вакууму.

У видимому діапазоні фотозбудження електрон поглинає фотон на глибині від 60 до 300 Å від поверхні напівпровідника. Середня довжина вільного пробігу електрона між зіткненнями у напівпровіднику – 60 Å. При кожному акті розсіювання електрон втрачає близько 0,0673 його енергії. Для того, щоб втратити 1 еВ електрону, потрібні $N_{\text{роз}} = 17$ зіткнень, і щоб їх здійснити, він має пройти приблизно 1000 Å. Завдяки чисельним актам розсіювання (17), електрон з середньою довжиною вільного пробігу $\ell = 60$ Å зможе покинути напівпровідник, почавши свій рух в середньому з глибини 140 Å

$$d \approx \left(\frac{N_{\text{роз}}}{3} \right)^{1/2} \ell = 140 \text{ Å}.$$

4.1.3. Вплив поверхні на зовнішній фотоефект

Поверхневі енергетичні рівні, які утримують на собі локалізовані носії заряду, створюють безпосередньо біля поверхні, включаючи і площину поверхні, область просторового заряду (ОПЗ). Утворення ОПЗ приводить до вигину зон в цій області або вгору, або вниз, залежно від знаку носіїв заряду, локалізованих на поверхні.

У найбільш простому випадку власного напівпровідника, якщо зони на поверхні вигнуті вгору на величину енергії ΔE , як на *рис. 4.4, а*, то поріг зовнішнього фотоефекту в об'ємній частині (лівіше від ОПЗ з ΔE) збільшиться на величину ΔE . Якщо зони вигнуті донизу на ΔE , то поріг зовнішнього фотоефекту зменшиться на величину ΔE (*рис. 4.4, б*).

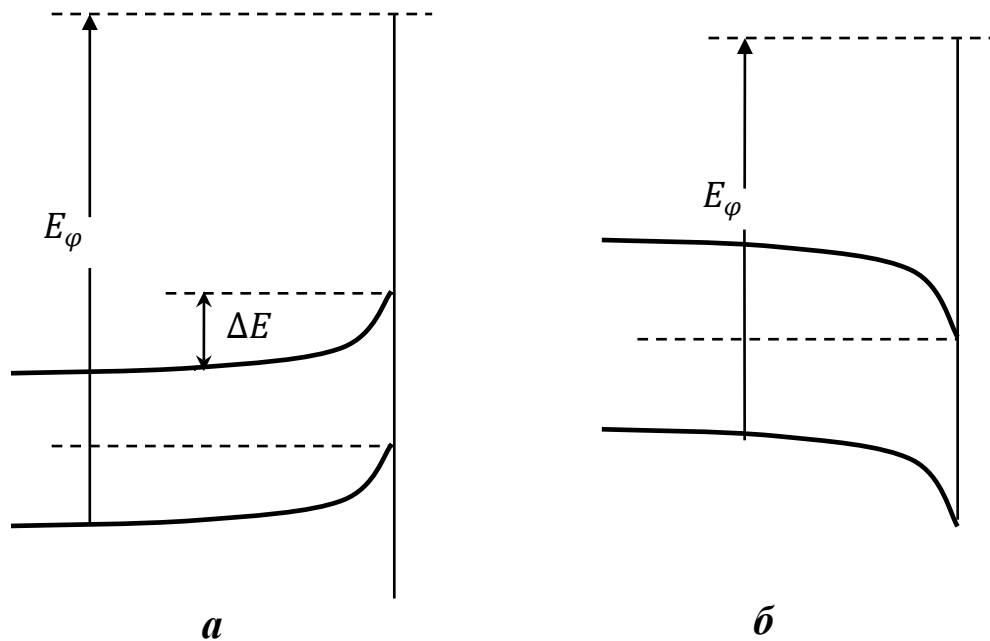
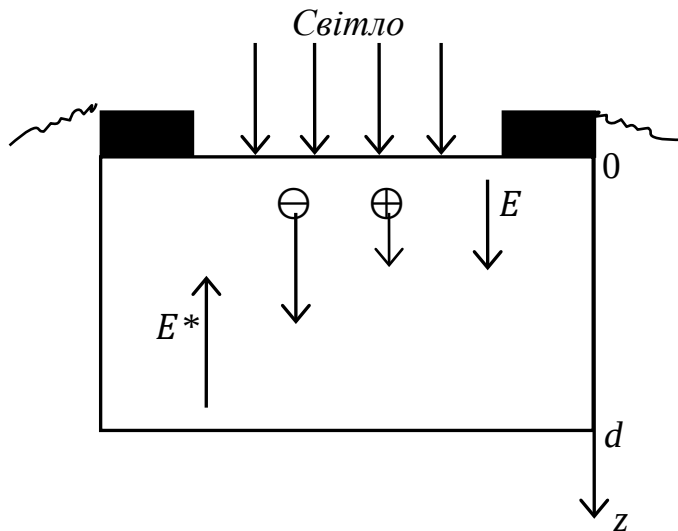


Рис. 4.4. Вплив вигину зон на поріг фотоефекту

4.2. Ефект Дембера

Під час оптичного збудження напівпровідника зі сторони однієї з його поверхонь (рис. 4.5) світлом довжиною хвилі з області власного поглинання поблизу поверхні в області, де світло поглинається, утворюються вільні електрони та дірки. За рахунок наявності градієнта концентрації, збуджені світлом носії можуть дифундувати в області напівпровідника, де їх концентрація менша.



**Рис. 4.5. Утворення ерс
Дембера**
(пояснення в тексті)

Відомо, що рухомість електронів μ_n , як правило, більша за рухомість дірок μ_p . Отже, коефіцієнт дифузії електронів $\mathcal{D}_n$ більший за коефіцієнт дифузії дірок $\mathcal{D}_p$. Тому з часом електрони випереджають дірки. Це приводить до того, що освітлена поверхня напівпровідника стає більш позитивно зарядженою по відношенню до об'єму, до якого встигли продифундувати електрони. Це порушує електронейтральність розглянутої частини напівпровідника і приводить до виникнення ерс.

Виникнення електрорушійної сили в напівпровіднику, освітленому зі сторони однієї поверхні, обумовлене різницею в коефіцієнтах дифузії та рухомості електронів та дірок, називається *ефектом Дембера*. Завдяки ефекту Дембера між поверхнею та об'ємом напівпровідника утворюється різниця потенціалів, яка називається *електрорушійною силою Дембера*. Електрорушійна сила (ерс) Дембера утворюється на відстані від поверхні, приблизно рівній дифузійній довжині.

У напівпровіднику, в якому відсутнє виродження, співвідношення Ейнштейна, пов'язують коефіцієнти дифузії носіїв заряду та їх рухомості

$$\mathcal{D}_n = \mu_n \frac{kT}{e} , \quad \mathcal{D}_p = \mu_p \frac{kT}{e} . \quad (4.6)$$

Тому в результаті такої генерації нерівноважних носіїв струму, що $\Delta n = \Delta p$, напруженість електричного поля, яка утворилась за рахунок різниці в дифузійних потоках електронів і дірок, буде:

$$E_z = \frac{kT}{e} \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \right) \frac{1}{\sigma} \frac{d\Delta\phi}{dz}. \quad (4.7)$$

Різницю потенціалів Дембера між освітленою та тильною поверхнями напівпровідника можна отримати, якщо виконати інтегрування рівняння (4.7)

$$V_d = - \int_d^0 E_z dz = \frac{kt}{e} \left(\frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n} \right) \ln \frac{\sigma_o^*}{\sigma_d} \quad (4.8)$$

(σ_o^*, σ_d – питома електропровідність освітленої та тильної сторін напівпровідника, відповідно).

Завдяки тому, що $\mu_n > \mu_p$ і електрони випереджають дірок в дифузійному русі, потенціал поверхні відносно об'єму буде вищий, а, отже, $V_d > 0$.

4.3. Фотопровідність

Фотозбуджені надлишкові над рівноважними електрони Δn і дірки Δp в результаті оптичної генерації мають енергії значно більші за середню енергію рівноважних (в темноті) носіїв заряду. Завдяки зіткненням з фононами, дефектами та вузлами кристалічної ґратки, нерівноважні носії заряду приходять у рівновагу з рівноважними носіями струму за час приблизно 10^{-10} - 10^{-12} с. Надалі нерівноважні носії заряду мають такий самий розподіл по енергіям та квазіімпульсам, як рівноважні носії струму. В кінцевому результаті це призводить до того, що рухомості рівноважних та нерівноважних носіїв заряду вирівнюються. Тому повну питому електропровідність фотозбудженого напівпровідника можна записати з урахуванням внеску до неї як рівноважних електронів n_0 і дірок p_0 , так і нерівноважних Δn , Δp наступним чином:

$$\sigma = e[(n_0 + \Delta n)\mu_n + (p_0 + \Delta p)\mu_p]. \quad (4.9)$$

Якщо врахувати, що в (4.9) рівноважна (темнова) провідність це

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p), \quad (4.10)$$

то з (4.9) отримаємо, що обумовлена оптичним збудженням провідність дорівнює:

$$\sigma_\phi = \sigma - \sigma_0 = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p). \quad (4.11)$$

Цей внесок фотозбуджених носіїв струму до повної провідності напівпровідника називають фотопровідністю. Фактично це є додаткова провідність, створена носіями заряду генерованими оптичним збудженням.

Зміну електричної провідності напівпровідника завдяки дії світлового збудження називають фоторезистивним ефектом.

Величина фотопровідності, як і її складових $\Delta n + \Delta p$, залежить і від інтенсивності, і від довжини хвилі світла.

Вимірюють фотопровідність за допомогою двох основних схем, в кожній з яких обов'язковим елементом є джерело струму V (рис. 4.6).

1. Вимірювання повздовжньої фотопровідності виконується таким чином, щоб напрямок електричного поля збігався з напрямком поширення світла у напівпровіднику (рис. 4.6).

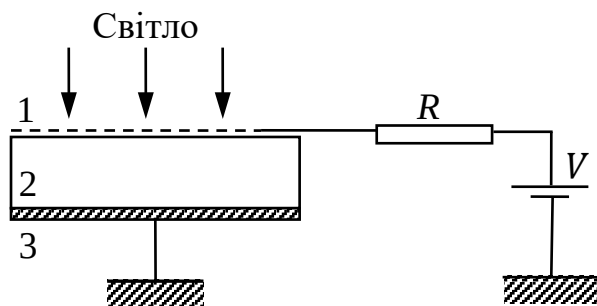


Рис. 4.6. Схема вимірювання повздовжньої фотопровідності:

- 1 – прозорий електрод,
- 2 – напівпровідник,
- 3 – непрозорий контакт

Для застосування такої схеми вимірювання фотопровідності контакти необхідно наносити на протилежні площини напівпровідника, виготовленого у формі паралелепіпеда. Крім того, контакт зі сторони джерела світла має бути прозорим.

2. Якщо вимірювання виконується так, щоб вектор напруженості електронного поля був перпендикулярним до напрямку поширення світла, то знайдена величина називається *поперечною фотопровідністю* (рис. 4.7).

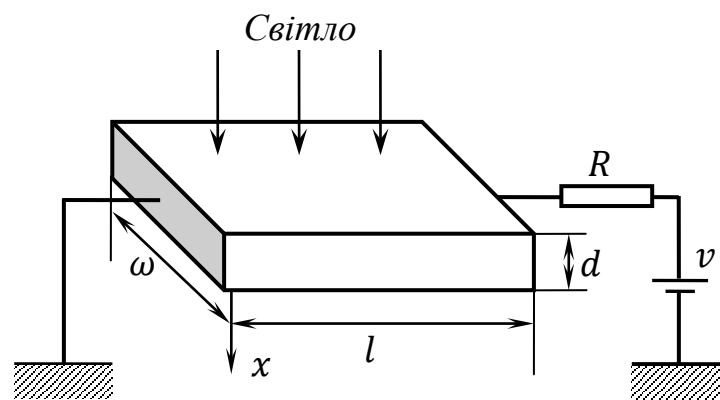


Рис. 4.7. Схема вимірювання поперечної фотопровідності
(показані геометричні розміри напівпровідника і напрямок осі x)

Схема вимірювань поперечної фотопровідності має перевагу над схемою для повздовжньої фотопровідності, яка полягає в тому, що для її застосування не потрібно використовувати прозорий контакт. Тому застосовується поперечна схема вимірювань фотопровідності набагато частіше, ніж повздовжня схема.

4.4. Спектральний розподіл фотопровідності

Для вимірів спектрального розподілу фотопровідності використовується схема, зображена на рис. 4.7. Єдиним параметром, який змінюється, є довжина хвилі, тобто вимірюється залежність величини фотопровідності від довжини хвилі

$$\sigma_{\phi} = e\Delta n\mu_n$$

у напівпровіднику n -типа у припущенні, що у напівпровіднику μ_n від λ не залежить. Тоді для встановлення закономірних змін σ_{ϕ} від λ достатньо виконати аналіз залежності Δn від λ або від коефіцієнта поглинання світла α :

$$\Delta n = n - n_0 = \frac{\alpha\Phi_0\tau}{1-\alpha^2L^2} \left[e^{-\alpha x} - \frac{L(1+\alpha L_s)}{L+L_s} e^{-\frac{x}{L}} \right] \quad (4.12)$$

(α – коефіцієнт поглинання світла, Φ_0 – інтенсивність світла, що падає на поверхню напівпровідника, τ – час життя фотозбуджених електронів у напівпровіднику, L – дифузійна довжина, яка визначає відстань, на яку розповсюджуються електронно-діркові пари від місця їх генерації, x – координата, що змінюється від поверхні ($x = 0$) напівпровідника до його протилежної площини ($x = d$), d – товщина напівпровідника, $L_s = \frac{D_{\text{еф}}}{S}$).

Оскільки α є функцією λ , то, відповідно до (4.12), Δn , а, отже, і струм у ланцюгу на *рис. 4.7*, буде змінюватись при варіаціях λ .

Розглянемо напівпровідник n -типа, в якому середня концентрація фотозбуджених електронів визначається виразом

$$\Delta \bar{n} = \frac{1}{d} \int_0^d (n - n_0) dx, \quad (4.13)$$

для якого величину $n - n_0$ необхідно взяти з (4.12).

Підстановка $n - n_0$ і подальші перетворення приводять до виразу:

$$\Delta \bar{n} = \frac{1}{d} \frac{\alpha\Phi_0\tau}{1-\alpha^2L^2} \left[\frac{L^2(1+\alpha L_s)}{L_s+L} \left(e^{-\frac{d}{L}} - 1 \right) + \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha d}) \right]. \quad (4.14)$$

В області хвиль великої довжини величина коефіцієнта поглинання α мала. Тому можна нехтувати першим доданком в квадратних дужках (4.14), в результаті чого буде:

$$\Delta \bar{n} = \frac{1}{d} \frac{\Phi_0\tau}{1-\alpha^2L^2} (1 - e^{-\alpha d}). \quad (4.15)$$

З рівняння (4.15) слідує, що при зменшенні довжини хвилі збуджуючого світла, тобто зі збільшенням α , число оптично генерованих електронів $\Delta\bar{n}$ зростає (рис. 4.8, ділянка а).

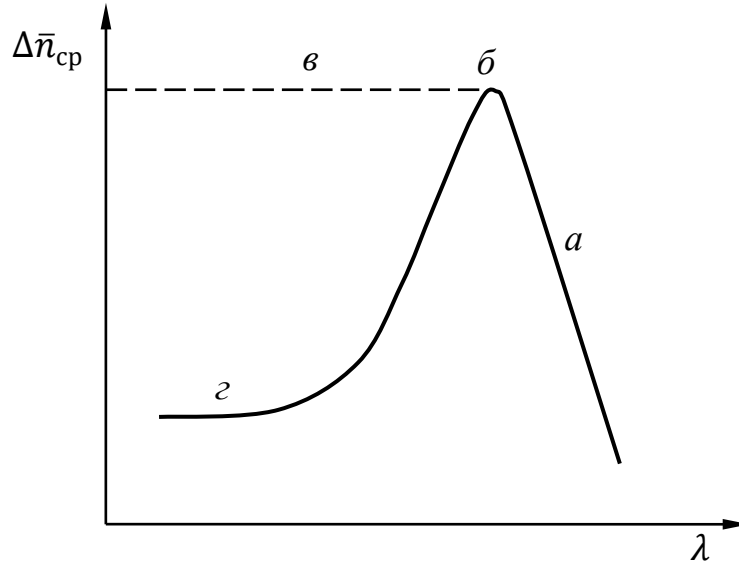


Рис. 4.8. Схематична залежність концентрації оптично генерованих електронів $\Delta\bar{n}$ у напівпровіднику від довжини хвилі збуджуючого світла λ

Якщо збільшувати фотозбуджувану товщину у напівпровідника і зробити її такою, щоб при великих значеннях α можна було знехтувати експоненціальними членами в (4.14), то

$$\Delta\bar{n} = \frac{1}{d} \frac{\Phi_0 \tau}{L + L_s} \left(\frac{L}{1 + \alpha L} + L_s \right). \quad (4.16)$$

Після досягнення деякого порогового значення λ , при якому коефіцієнт α вже великий, але все ще $\alpha L \ll 1$, вираз (4.16) зводиться до

$$\Delta\bar{n} = \frac{1}{d} \Phi_0 \tau. \quad (4.17)$$

Величина (4.17) показує, яким є максимальне значення середньої концентрації фотозбуджених електронів (рис. 4.8, ділянка б).

При подальшому зменшенні λ в область, де коефіцієнт поглинання α стає таким великим, що виконуються нерівності $\alpha L \gg 1, \alpha L_s \gg 1$ рівняння (4.16) зводиться до виразу

$$\Delta \bar{n} = \frac{1}{d} \Phi_0 \tau \frac{L_s}{L+L_s}, \quad (4.18)$$

для якого спостерігаються два випадки.

1. Мала швидкість поверхневої рекомбінації. В такому разі величина L_s велика, а, отже, $L_s \gg L$. Тому з (4.18) слідує, що як і в (4.17)

$$\Delta \bar{n} = \frac{1}{d} \Phi_0 \tau.$$

Тобто величина $\Delta \bar{n}$ зберігає своє значення і не залежить від λ (рис. 4.8, ділянка в).

2. Велика швидкість поверхневої рекомбінації. У такому випадку $\Delta \bar{n}$ стає величиною, меншою за значення, яке дає вираз (4.17), тобто має місце спад кількості нерівноважних електронів зі зменшенням довжини хвилі збуджуючого світла (рис. 4.8, ділянка г).

4.5. Домішкова фотопровідність

Збудження напівпровідника світлом довжиною хвилі з області його фундаментального поглинання забезпечує електрони енергією, яка є достатньою для їх переходу з валентної зони в зону провідності. При цьому кожний переведений до зони провідності електрон поглинає квант світла з енергією

$$h\nu \geq E_g.$$

Як результат такого збудження, утворюються два вільних носія струму: 1) вільний електрон в зоні провідності і 2) вільна дірка у валентній зоні. Схематично утворення біполярної фотопровідності $\sigma_{\text{фбп}}$ можна представити так, як показано на рис. 4.9, а.

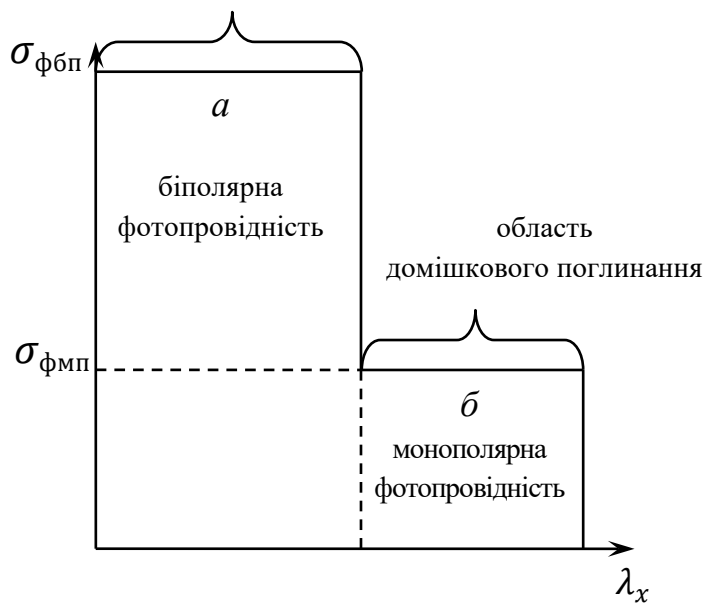


Рис. 4.9. Схематичне зображення розподілу по довжинам хвиль λ біполярної фотопровідності $\sigma_{\text{фбп}}$ (а) та монополярної фотопровідності $\sigma_{\text{фмп}}$ (б)

Якщо напівпровідник не має домішок (рис. 4.10, а), то в результаті збільшення довжини хвилі таким чином, що її величина вийде за межі області власного фундаментального поглинання, значення $\sigma_{\text{фбп}}$ сягне значення рівного нулю. Це обумовлено тим, що кванти світла з довжиною хвилі із-за краю області фундаментального поглинання мають енергію

$$h\nu < E_g ,$$

а тому не здатні створювати пару вільний електрон у зоні провідності — вільна дірка у валентній зоні.

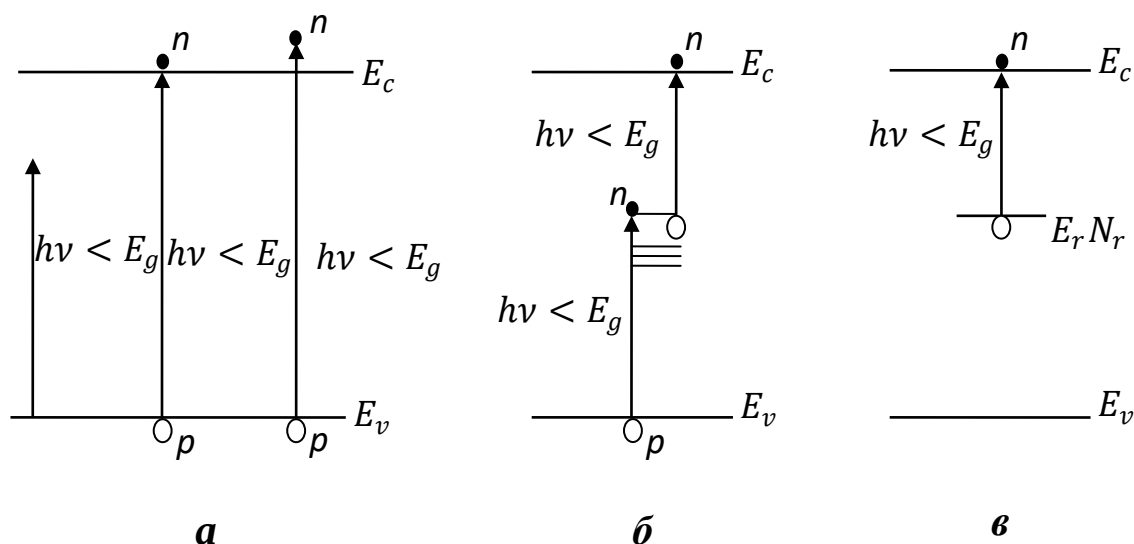


Рис. 4.10. Зонні діаграми напівпровідника без домішок (а), з домішками, енергетичні рівні яких розташовані в деякому енергетичному інтервалі в забороненій зоні (б), з домішками, які представлені лише одним енергетичним рівнем у забороненій зоні (в)

В забороненій зоні напівпровідника можуть знаходитись енергетичні рівні, створені присутніми в їх структурі домішками. Такі рівні, в залежності від природи домішок, інколи розподіляються в забороненій зоні у визначеному енергетичному інтервалі (рис. 4.10, б) або утворюють лише один локальний енергетичний рівень в забороненій зоні (рис. 4.10, в).

Виходячи з рис. 4.10, б, в, можна виділити три основні особливості поглинання світла домішками.

Перша з них полягає в тому, що при збудженні напівпровідника світла з області домішкового поглинання, утворюються вільні носії струму лише одного типу, наприклад, електрони, які у випадку рис. 4.10, в є основними носіями струму.

По-друге, в області домішкового поглинання коефіцієнт поглинання дуже малий. Тому генерація нерівноважних носіїв струму відбувається досить однорідно, по всій товщині напівпровідника. В такому разі в аналізі явища домішкової фотопровідності можна нехтувати дифузією фотозбуджених носіїв струму.

Як *третю особливість* слід розглядати той факт, що коефіцієнт поглинання в домішковому діапазоні залежить від інтенсивності світла значно сильніше, ніж в області власного поглинання. Тому *залежність коефіцієнта поглинання від інтенсивності світла стає явно вираженою за рахунок виснаження домішок* при помітно менших інтенсивностях, ніж у випадку фундаментального поглинання.

Саме цією третьою особливістю обумовлено характерну форму люксамперної характеристики (ЛАХ) домішкової фотопровідності $I_{\text{фл}}$, яка є фактичною залежністю стаціонарної домішкової фотопровідності від інтенсивності світла L (рис. 4.11).

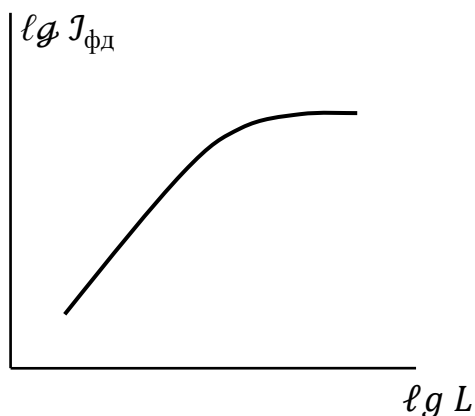


Рис. 4.11. Схематична люксамперна характеристика домішкової фотопровідності $I_{\text{фл}}$ напівпровідника

Як слідує з рис. 4.11, в області малих інтенсивностей світла L , обумовлений домішками фотострум $I_{\text{фл}}$ лінійно залежить від L . При переході в область високих інтенсивностей світла L , нахил кривої $\lg I_{\text{фл}} = f(\lg L)$ спочатку зменшується, а потім крива виходить на насичення. *Насичення ЛАХ обумовлене саме тим*

фактом, що концентрація фотозбуджених електронів не може перевищити концентрацію електронів, які були на рівнях домішки у початковому стані.

Крім того, повністю перевести ці електрони з рівнів домішки до зони провідності неможливо, тому що із зменшенням наповненості домішкових рівнів електронами ймовірність збудження електронів до зони провідності зменшується, а ймовірність їх повторного захвату із зони провідності на домішкові рівні зростає.

4.6. Кінетика домішкової фотопровідності

Розглянемо напівпровідник з одним типом домішкових енергетичних рівнів у забороненій зоні (рис. 4.10, в). Їх енергетичний рівень знаходиться на енергетичній глибині від дна зони провідності E_r . Потік світлових квантів Φ_0 збуджує електрони із домішкових рівнів E_r на дно зони провідності. Існує певна ймовірність теплового збудження електронів з рівнів E_r до зони провідності. Крім того є можливим повторний захват електронів із зони провідності на домішкові рівні. З урахуванням таких процесів швидкість зміни концентрації нерівноважних електронів у зоні провідності можна записати у вигляді наступного рівняння:

$$\frac{dn}{dt} = q_n n_r \Phi_0 + n_r \gamma_n N_c \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) - n \gamma_n (N_r - n_r). \quad (4.19)$$

В правій частині рівняння (4.19) перший член описує стимульовану світлом генерацію електронів із домішкових рівнів до зони провідності, другий – термічну стимуляцію електронів до зони провідності із E_r . Захоплення електронів назад на рівні E_r із зони провідності в (4.19) представлене третім доданком.

Якщо домішкові енергетичні рівні розташовані досить «глибоко» від дна зони провідності, то другим доданком можна знехтувати. Тоді із (4.19) отримаємо

$$\frac{dn}{dt} = q_n n_r \Phi_0 - n \gamma_n (N_r - n_r). \quad (4.20)$$

В (4.20) q_n – площа поперечного перерізу захвату фотона домішковими атомами, n_r – концентрація електронів на домішкових рівнях E_r , $\gamma_n = v_n S_n$ – коефіцієнт захвату електронів із зони провідності на домішкові рівні, v_n – швидкість теплового руху електронів, S_n – площа поперечного перерізу захвату електронів на домішковий рівень.

Низька інтенсивність збуджуючого світла. В цій області інтенсивності світла люксамперна характеристика лінійна (рис. 4.11), а добавку фотозбуджених електронів до зони провідності із

домішкових рівнів можна рахувати значно меншою за повну концентрацію нерівноважних носіїв струму в забороненій зоні. За таких обставин та при початкових умовах $t = 0, n = 0$ наближене рішення рівняння (4.20) для випадку увімкнення світла має вигляд експоненціальної кривої, яка характеризується певним часом наростаючої релаксації $\tau_{\text{св}}$

$$\Delta n_{\text{св}}(t) = \Delta n_{\text{ст}} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_{\text{св}}} \right) \right]. \quad (4.21)$$

Якщо світло вимкнути, то концентрація нерівноважних електронів з часом буде зменшуватись завдяки їх рекомбінації з дірками на домішкових рівнях. Цей процес характеризується своїм часом релаксації $\tau_{\text{тем}}$, який не дорівнює $\tau_{\text{св}}$. При цьому Δn з часом зменшується також по експоненціальному закону

$$\Delta n_{\text{тем}} t = \Delta n_{\text{ст}} \exp \left(-\frac{t}{\tau_{\text{тем}}} \right). \quad (4.22)$$

Оскільки $\tau_{\text{св}} \neq \tau_{\text{тем}}$, то криві наростання та спаду домішкової фотопровідності не будуть симетричними (рис. 4.12).

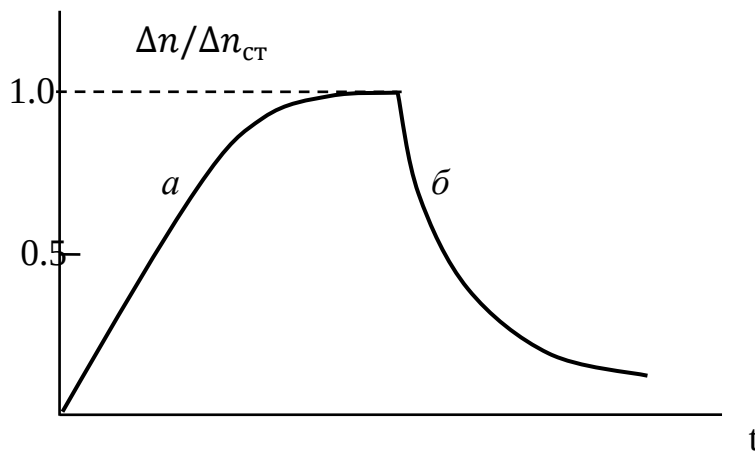


Рис. 4.12. Наростаюча (а) та спадаюча (б) релаксація домішкової фотопровідності при освітленні напівпровідника світлом низької інтенсивності (а) та після його вимкнення (б)

У рівняннях (4.21) та (4.22) величина $\Delta n_{\text{ст}}$ визначає стаціонарну концентрацію нерівноважних носіїв струму у зоні провідності

$$\Delta n_{\text{ст}} = n_{r0} q_n \Phi_0 \tau_{\text{св}} \quad (4.23)$$

(n_{r0} – концентрація електронів на домішкових рівнях у відсутності освітлення).

Висока інтенсивність світла. При високому рівні інтенсивності світла ЛАХ відхиляється від лінійності (рис. 4.11). При включенні збуджуючого світла спостерігається наростаюча релаксація домішкової фотопровідності, яка описується гіперболічною тангенсоїдою

$$\Delta n(t) \sim th(A\gamma_n t) - B \quad (4.24)$$

(A, B – константи).

Якщо в цій області інтенсивностей виключити світло, що збуджує напівпровідник, то його домішкова фотопровідність зменшується з часом по гіперболі

$$\Delta n(t) \sim \frac{const}{\gamma_n t} \quad (4.25)$$

Як видно з виразів (4.24) та (4.25), криві релаксації домішкової фотопровідності при увімкненні світла і при його вимкненні, асиметричні між собою.

4.7. Оптичне звільнення попередньо заповнених центрів захоплення при постійному часі життя нерівноважних носіїв струму

4.7.1. Індукована фотопровідність

Фотопровідність напівпровідника виникає в тому випадку, коли він опромінюється квантами світла з енергією

$$h\nu \geq E_g ,$$

яка забезпечує переведення збудженого електрона з валентної зони до зони провідності (рис. 4.13, перехід 1). Кванти світла з енергією

$$h\nu < E_g$$

не можуть стимулювати фотопровідність у напівпровіднику, в якому в забороненій зоні відсутні локальні енергетичні рівні. Наявність домішок у структурі напівпровідника приводить до утворення таких

енергетичних рівнів. Вони забезпечують виникнення домішкової фотопровідності, як показано в п. 4.5. Однак, в напівпровідниках існують в забороненій зоні і такі локальні енергетичні рівні, які у початковому стані не заповнені електронами. Тому спроба збуджувати їх квантами світла з $h\nu < E_g$ не приводить до утворення фотопровідності. У цьому випадку спочатку напівпровідник опромінують квантами світла, які забезпечують збудження електронів з валентної зони або безпосередньо на рівні захвату електронів, створені домішками (рис. 4.13, перехід 2), або через зону провідності (перехід 1, 2'). Далі напівпровідник опромінують квантами світла, які переводять запасені на домішкових рівнях електрони до зони провідності (перехід 3). Такі електрони забезпечують фотопровідність напівпровідника. Створену таким чином фотопровідність називають *індукована фотопровідність*, тому що для її виникнення необхідна попередня оптична стимуляція напівпровідника.

Спектральний розподіл індукованої фотопровідності має максимум в довгохвильовій області спектра (рис. 4.14) при довжині хвилі, яка забезпечує енергію, необхідну електрону для здійснення *переходу 3* на рис. 4.13.

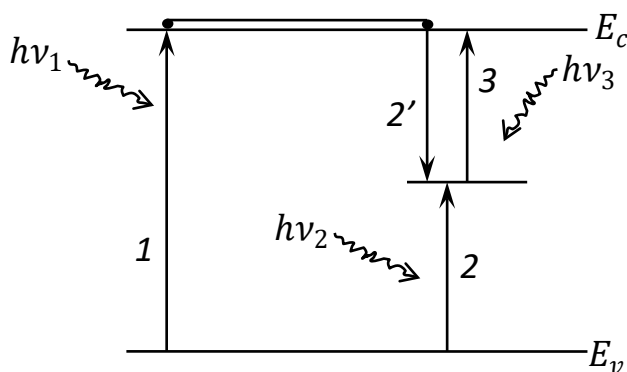


Рис. 4.13. Схематичне зображення переходів стимульованих світлом електронів, що забезпечують утворення індукованої фотопровідності (пояснення в тексті)

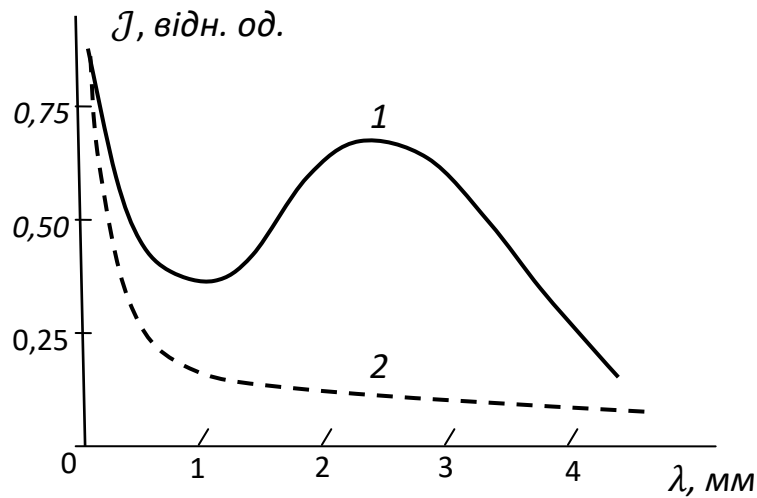


Рис. 4.14. Спектральний розподіл індукованої фотопровідності напівпровідника в довгохвильовій області спектра:

**1 – спектр індукованої фотопровідності під час стимуляції напівпровідника світлом $h\nu_3$ після попередньої активації світлом $h\nu_2$;
2 - спектральний розподіл фотопровідності при освітленні квантами $h\nu_2$**

4.7.2. Кінетика індукованої фотопровідності

Розглянемо напівпровідник, в забороненій зоні якого є локальні енергетичні рівні захоплення електронів, створені домішками E_d (рис. 4.15) та рекомбінаційні центри одного типу E_r . Якщо електрони з валентної зони безпосередньо або через зону провідності світлом переводяться на домішкові центри (рис. 4.14), то утворені в результаті дірки з валентної зони в рівній кількості захоплюються на центри рекомбінації E_r (рис. 4.15).

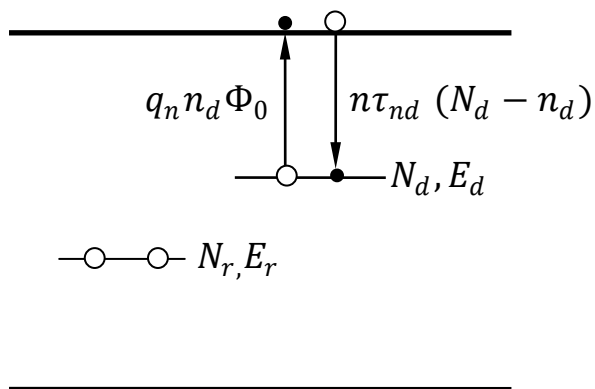


Рис. 4.15. Зонна діаграма напівпровідника з одним типом домішкових рівнів E_d та з одним типом центрів рекомбінації в забороненій зоні

В подальшому квантами світла з енергією $h\nu = E_d$ електрони звільняються з домішкових рівнів E_d до зони провідності. Одночасно рівномірно зменшується концентрація дірок на центрах рекомбінації. Оскільки концентрація дірок на центрах рекомбінації визначає час життя нерівноважних фотозбуджених носіїв заряду, то мають бути зареєстровані експериментально зміни часу життя вільних електронів. Коли їх час життя практично не змінюється, рекомбінація відбувається по мономолекулярному механізму, тобто її швидкість лінійно залежить від концентрації електронів і тому $\tau_n = \text{const}$.

Незмінність τ_n вказує на те, що у напівпровіднику, окрім домішкових рівнів E_d , є і інші центри захоплення електронів, які залишаються заповненими електронами. Концентрація електронів на інших центрах захоплення має бути значно більшою за їх концентрацію на рівнях E_d , тоді концентрація дірок на центрах рекомбінації залишається незмінною. Отже і час життя нерівноважних носіїв струму теж залишається сталим.

Такий механізм змін заповненості електронами та дірками центрів рекомбінації та домішкових центрів захоплення електронів може бути описаний аналітично за допомогою двох кінетичних рівнянь.

Перше з них описує швидкість зміни концентрації вільних електронів в зоні провідності і враховує усі процеси, які мають місце при оптичному збудженні напівпровідника

$$\frac{dn}{dt} = q_n n_d \Phi_0 - \frac{n}{\tau_n} - n \gamma_{nd} (N_d - n_d), \quad (4.26)$$

а саме генерацію вільних електронів з центрів E_d до зони провідності (перший член у правій частині рівняння (4.26)), їх рекомбінацію на центрах рекомбінації E_r (другий член) та захоплення електронів на домішкові рівні E_d (третій член).

В рівнянні (4.26) q_n — коефіцієнт захвата кванта світла, Φ_0 — світловий потік, n_d — концентрація електронів захоплення на центри захоплення E_d , γ_{nd} — коефіцієнт захоплення електронів на центри E_d , N_d — повна концентрація домішкових центрів E_d .

Одночасно відбуваються зміни концентрації захоплених електронів на домішкових рівнях E_d зі швидкістю

$$\frac{dn_d}{dt} = -q_n n_d \Phi_0 + n \gamma_{nd} (N_d - n_d), \quad (4.27)$$

якщо несуттєвий повторний захват на центри захоплення електронів, попередньо активованих світлом до зони провідності, то в рівняннях (4.26) та (4.27) останніми членами можна знехтувати. Отримана система двох рівнянь розв'язується із початковою умовою $n(0) = 0$ і приводить до експоненціальної залежності від часу концентрації вільних електронів в зоні провідності напівпровідника

$$n(t) = \frac{q_n n_d^0 \Phi_0}{\tau_n^{-1} - q_n \Phi_0} \exp(-q_n \Phi_0 t) \cdot [1 - \exp\{-(\tau_n^{-1} - q_n \Phi_0)t\}]. \quad (4.28)$$

В (4.28) n_d^0 — початкове заповнення електронами центрів захоплення, тобто в момент часу $t = 0$.

З рівняння (4.28) слідує, що можуть мати місце і наростання (член в квадратних дужках), і спад індукованої фотопровідності (множник перед квадратними дужками).

Як наростаюча *релаксація індукованої фотопровідності*, так і її спад *відбуваються за експоненціальним законом*. *Наявність двох протилежно направлених механізмів змін величини індукованої*

фотопровідності свідчить про те, що крива її кінетики проходить через максимум (рис. 4.16) в момент часу t_{max} , який визначається як

$$t_{max} = \frac{\ln(q_n \Phi_0 \tau_n)}{q_n \Phi_0 - \tau_n^{-1}}. \quad (4.29)$$

При великому повторному захваті електронів на центри захоплення E_d в рівнянні (4.26) другим членом (рекомбінація) можна знехтувати у порівнянні з третім (захоплення електронів на E_d).

$$n_d \gamma_{n_d} (N_d - n_d) \gg \frac{n}{\tau_n}. \quad (4.30)$$

В таких умовах з часом між центрами захоплення E_d і зоною провідності встановлюється динамічна рівновага: швидкість оптичного збудження електронів з центрів E_d практично дорівнює швидкості їх повторного захоплення на ці ж самі центри. У цьому випадку спад індукованої фотопровідності з часом припиняється на рівні, вищому за величину провідності напівпровідника у темряві (рис. 4.16, крива 2).

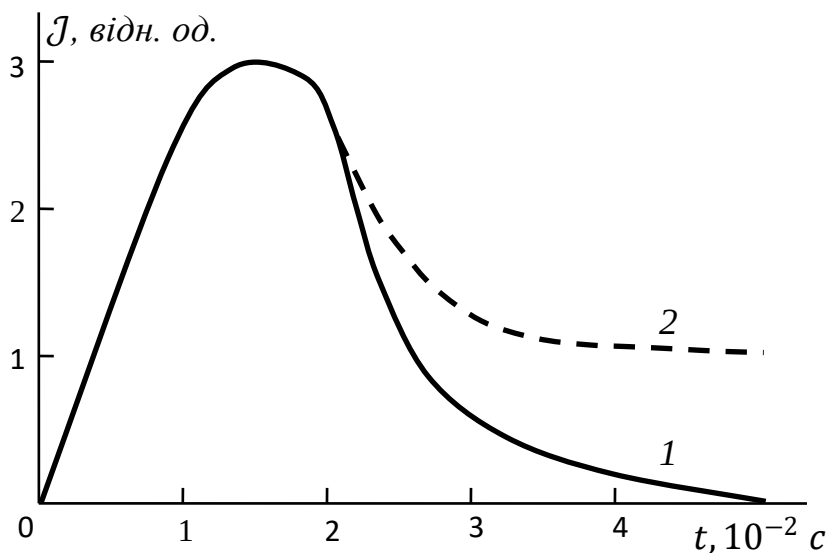


Рис. 4.16. Релаксація індукованої фотопровідності за відсутності (1) та переважанні (2) повторного захвату над рекомбінацією

З *рис. 4.16* слідує, що характерною особливістю індукованої фотопровідності є спалахова форма кривої її кінетики. Час досягнення максимуму на цій кривій залежить від величини світлового потоку Φ_0 і зменшується зі зростанням Φ_0 так, що при достатньо високих Φ_0 наростаюча гілка кінетики може бути незареєстрована.

Контрольні питання та завдання до Розділу 4

1. Розкрийте фізичну сутність внутрішнього фотоефекту.
2. Поясніть в чому полягає принципова різниця між зовнішнім та внутрішнім фотоефектами.
3. Дайте пояснення механізму впливу поверхні на здійснення внутрішнього фотоефекту.
4. Опишіть механізм появи ефекту Дембера.
5. Розкрийте сутність явища фотопровідності і поясніть різницю між повздовжньою та поперечною фотопровідностями.
6. Якими фізичними процесами у напівпровіднику обумовлена залежність його провідності від довжини хвилі збуджуючого світла?
7. Поясніть роль домішок у визначенні кількісних та спектральних властивостей фотопровідності.
8. Які фізичні процеси обумовлюють експоненціальну залежність домішкової фотопровідності від часу? Поясніть.
9. Опишіть аналітично та графічно як змінюється фотопровідність з часом після вимкнення оптичного збудження напівпровідника.
10. В чому полягають властивості індукованої фотопровідності?

Розділ 5

ФОТОПРОВІДНІСТЬ НАПІВПРОВІДНИКІВ З ДВОМА ТИПАМИ ЦЕНТРІВ РЕКОМБІНАЦІЇ

5.1. Труднощі моделі напівпровідника з одним типом центрів рекомбінації

Модель напівпровідника з одним типом центрів рекомбінації дозволяє аналізувати та давати інтерпретацію фотоелектронним процесам за участю нерівноважних носіїв заряду, визначати такі важливі параметри як час життя носіїв струму та характеристики центрів рекомбінації.

Однак дослідження фотоелектричних властивостей різноманітних напівпровідників показали, що *існує ряд явищ, які не можуть бути описані за допомогою даної моделі напівпровідника лише з одним типом (класом) центрів рекомбінації.*

До таких явищ відносяться: 1) температурне гасіння фотоструму; 2) оптичне гасіння фотоструму; 3) зростання фоточутливості напівпровідника в результаті легування специфічними домішками та деякі інші.

Температурне гасіння фотоструму (ТГФ) спостерігається в обмеженому інтервалі температур. При підвищенні температури фотострум спочатку практично не залежить від температури, починаючи з деякої її величини T_1 , фотострум із зростанням T зменшується, досягає нового стаціонарного значення (T_2) і далі не змінюється (рис. 5.1). Саме явище зменшення I_{ϕ} із зростанням T називається температурне гасіння фотоструму.

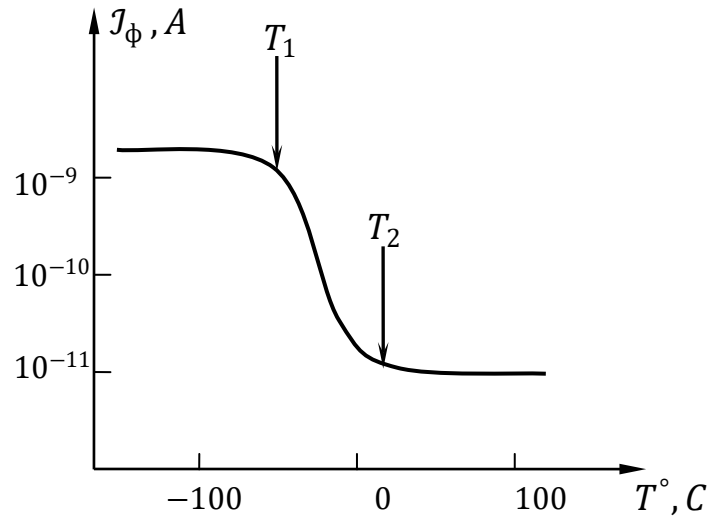


Рис. 5.1. Температурна залежність концентрації фотоструму в напівпровіднику з рекомбінаційними центрами двох типів

Оптичне гасіння фотоструму (ОГФ) спостерігається у напівпровідниках, збуджених світловими квантами $h\nu_1 \geq E_g$ у тому разі, коли їх додатково опромінюють світлом, довжина хвилі якого належить до довгохвильового діапазону, який знаходиться за межами області власного поглинання напівпровідника $h\nu_2 < E_g$ (рис. 5.2).

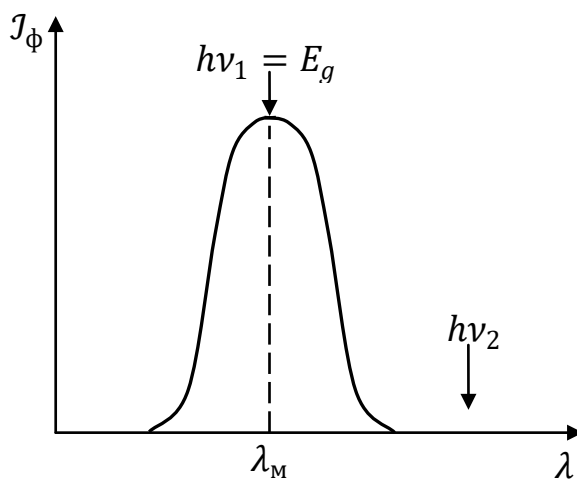


Рис. 5.2. Схематичне зображення спектрального розподілу фотоструму J_ϕ у напівпровіднику (пояснення в тексті)

Світло із області довжин хвиль, які відповідають частотам $h\nu_2 < E_g$, не може продукувати фотострум, оскільки електрони валентної зони не отримують енергії, достатньої для переведення їх до зони провідності.

Явище зменшення фотопровідності напівпровідника, стимульованої світлом з області фундаментального поглинання, в результаті додаткового освітлення довгохвильовим світлом ($h\nu_2 < E_g$) називається оптичним гасінням фотоструму.

Фоточутливість напівпровідників – це параметр, який відображає зміни їх електропровідності або опору в результаті освітлення квантами світла з енергією, що відповідає власному поглинанню матеріала.

Вимірюють фоточутливість або як різницю електропровідностей при освітленні σ_f і в темноті σ_t ($\Delta\sigma = \sigma_f - \sigma_t$), або як відношення вказаних параметрів σ_f/σ_t , або як $\gamma = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\Phi}$ ($\Delta\Phi$ – зміна світлового потоку, яка забезпечує зміну $\Delta\sigma$). Під час технологічних пошуків з'ясувалось, що фоточутливість багатьох фотопровідників можна збільшити навіть в 10^6 разів, якщо до їх складу ввести домішки, які у темноті відіграють роль акцепторів.

В подальшому з'ясувалось, що вказані акцептори при освітленні відіграють роль нових центрів рекомбінації, які по своїй природі та характеристикам суттєво відрізняються від центрів рекомбінації, які були в напівпровіднику у початковому стані та збереглися після його легування атомами домішки.

Експериментально та теоретично показано, що за допомогою зонної моделі з двома типами (класами) центрів рекомбінації явища ТГФ, ОГФ та збільшення фоточутливості можуть бути логічно пояснені (рис. 5.3).

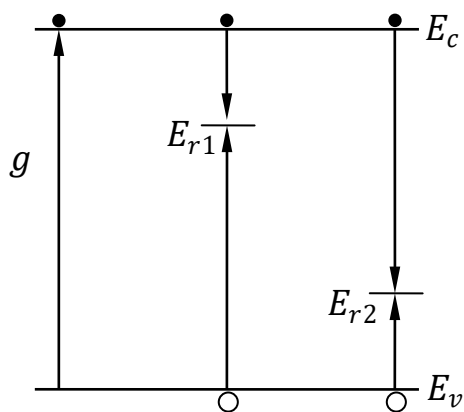


Рис. 5.3. Схематичне зображення зонної моделі напівпровідника з двома класами рекомбінаційних центрів, енергетичні рівні яких розташовані на E_{r1} eB та E_{r2} eB від дна зони провідності (пояснення в тексті)

5.2. Особливості рекомбінації у напівпровіднику з двома класами центрів рекомбінації

Розглянемо напівпровідник з двома класами центрів рекомбінації, зонна діаграма якого показана на *рис. 5.3*, та введемо для нього наступні початкові умови.

Концентрація *центрів рекомбінації першого класу* N_{r1} , вони розташовані на енергетичній глибині E_{r1} від дна зони провідності E_c та мають практично однакові коефіцієнти захвата електронів $\gamma_{n1} = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ та дірок $\gamma_{p1} = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Значно далі від E_c на енергетичній глибині E_{r2} знаходяться центри рекомбінації другого класу, що були введені в напівпровідник технологічно. Їх концентрація N_{r2} . *Особливістю центрів рекомбінації другого класу є те, що коефіцієнти захвата електронів і дірок на них між собою відрізняються на декілька порядків.* Коефіцієнт захвата дірок на центри рекомбінації другого класу практично не відрізняється від такого ж коефіцієнта для центрів рекомбінації першого класу, тобто $\gamma_{p2} = \gamma_{p1} = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$. В той же час коефіцієнт захвата електронів на центри рекомбінації другого класу γ_{n2} на декілька порядків величини менший за коефіцієнт захвата електронів на центри рекомбінації першого класу γ_{n1} , а саме $\gamma_{n2} = 10^{-19} - 10^{-20} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$.

Відповідно до положення в забороненій зоні у *темряві центри рекомбінації першого класу виконують роль донорів, а центри рекомбінації другого класу – акцепторів.*

З рисунка 5.3 слідує, що під дією світла електрони беруть участь у трьох процесах:

1. Генерація електронно-діркових пар g (рис. 5.3) в результаті стимульованих світлом переходів електронів із валентної зони до зони провідності.
2. Рекомбінація з дірками на центрах рекомбінації першого класу.
3. Рекомбінація з дірками на центрах рекомбінації другого класу.

Захват вільних електронів n на центри рекомбінації першого класу можна представити як добуток

$$n\gamma_{n1} p_{r1},$$

в якому p_{r1} — це концентрація дірок на E_{r1} . Захват електронів на центри рекомбінації другого класу теж описується добутком

$$n\gamma_{n2} p_{r2},$$

де p_{r2} — концентрація дірок на центрах рекомбінації другого класу.

У такому разі швидкість зміни концентрації електронів у зоні провідності буде:

$$\frac{dn}{dt} = g - n\gamma_{n1}p_{r1} - n\gamma_{n2}p_{r2} = g - n(\gamma_{n1}p_{r1} + \gamma_{n2}p_{r2}). \quad (5.1)$$

У рівнянні (5.1) у правій частині перший доданок описує швидкість генерації електронно-діркових пар світлом з області власного поглинання, а другий та третій доданок характеризують швидкість рекомбінації електронів з дірками на центрах рекомбінації першого та другого класів, відповідно.

Аналогічним чином можна записати рівняння для швидкості зміни концентрації вільних дірок у валентній зоні:

$$\frac{dp}{dt} = g - p\gamma_{p1}n_{r1} - p\gamma_{p2}n_{r2} = g - p(\gamma_{p1}n_{r1} + \gamma_{p2}n_{r2}), \quad (5.2)$$

в якому на правій стороні рівняння g — це швидкість одночасної генерації світлом $h\nu \geq E_g$ електронів і дірок, а другий та третій доданки характеризують швидкість рекомбінації дірок на центрах рекомбінації першого та другого класів, відповідно.

Візьмемо для розгляду напівпровідник з електронним типом електропровідності. Це значить, що концентрація донорів в ньому N_{r1} помітно більша за концентрацію акцепторів N_{r2} .

Якщо припустити, що напівпровідник знаходиться при досить низькій температурі, то майже N_{r2} електронів з донорних рівнів через зону провідності будуть «виморожені» на акцептори. Фотозбудження напівпровідника в такому стані приведе до перерозподілу електронів між центрами рекомбінації N_{r1} та N_{r2} . Після увімкнення світла дірки почнуть накопичуватись на N_{r2} , тому що завдяки співвідношенню $\gamma_{n2} \ll \gamma_{p2}$ електрони не встигають рекомбінувати з дірками і видаляти їх з N_{r2} . Таким чином утворюється два канали рекомбінації, які відрізняються своїми параметрами завдяки різним співвідношенням між γ_n та γ_p , характерним для них.

Для центрів першого класу було покладено $\gamma_{n1} = \gamma_{p1}$, що забезпечує швидку анігіляцію електронів з дірками і тому цей канал рекомбінації називають *канал швидкої рекомбінації*.

Оскільки $\gamma_{n2} \ll \gamma_{p2}$, то електрони попадають на центри N_{r2} значно повільніше і цей канал рекомбінації називають *канал (потік) повільної рекомбінації*.

При фотозбудженні напівпровідника світлом з області власного поглинання в ньому одночасно генеруються однакові кількості вільних електронів і дірок, тому тип його провідності в темноті, як правило, залишається незмінним і після освітлення. Отже, в напівпровіднику n -типу при оптичному збудженні повна концентрація вільних електронів n значно більша за повну концентрацію вільних дірок p , тобто $n \gg p$. Оскільки $n = g\tau_n$, а $p = g\tau_p$, то з цього слідує, що $\tau_n \gg \tau_p$.

З іншого боку

$$\tau_n = \frac{1}{V S_{nr} p_r} \quad (5.3)$$

$$\tau_p = \frac{1}{V_p S_{pr} n_r} \quad (5.4)$$

Із (5.3) та (5.4) слідує, що відповідно до зонної моделі з двома центрами рекомбінації з різними співвідношеннями між γ_n та γ_p , зміна

заселеності центрів рекомбінації носіями заряду під дією світла обов'язково буде викликати зміни їх часу життя.

В забороненій зоні моделі на *рис. 5.1* показані тільки два класи центрів рекомбінації, через які проходять два потоки рекомбінації: потік швидкої рекомбінації через центри першого класу E_{r1} і потік повільної рекомбінації через центри другого класу E_{r2} . Тоді повний (сумарний) рекомбінаційний потік у напівпровіднику можна прийняти за 1. Через рекомбінаційні центри першого класу проходить лише частина рекомбінаційного потоку, яку позначаємо a_1 . Інша частина a_2 рекомбінаційного потоку проходить через центри рекомбінації другого класу так, що в результаті маємо

$$a_1 + a_2 = 1. \quad (5.5)$$

Рівняння (5.5) свідчить, що повний рекомбінаційний потік є сталим, а будь-які зміни рекомбінаційного потоку через один клас центрів рекомбінації компенсуються рівними змінами рекомбінаційного потоку через центри рекомбінації іншого класу.

1. *Основний рекомбінаційний потік проходить через центри рекомбінації першого класу.*

Величина N_{r2} відносно N_{r1} мала. У цьому випадку

$$a_2 \ll a_1 \frac{\gamma_{n2}}{\gamma_{n1}} \quad (5.6)$$

і час життя нерівноважних фотоелектронів визначається саме центрами рекомбінації першого класу

$$\tau_{n1} = \frac{a_1}{\gamma_{n1}(n+N_{r2})}. \quad (5.7)$$

Вирази (5.6) та (5.7) справедливі, коли концентрація центрів рекомбінації другого класу N_{r2} мала відносно N_{r1} .

2. Якщо N_{r2} збільшувати, то за деякої її величини почне виконуватись співвідношення

$$a_2 \gg a_1 \frac{\gamma_{n2}}{\gamma_{n1}}, \quad (5.8)$$

а рекомбінаційний потік буде реалізовуватись в основному через центри рекомбінації другого класу і саме вони будуть визначати час життя фотозбуджених електронів

$$\tau_{n2} = \frac{a_2}{\gamma_{n2}n + N_{r2}}. \quad (5.9)$$

Оскільки $\gamma_{n2} \ll \gamma_{n1}$ за початковою умовою, то $a_2 > a_1$ може бути і в разі досить значних значень рекомбінаційного потоку a_1 .

Використовуючи (5.7) та (5.9), отримаємо, що

$$\frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} = \frac{a_2}{a_1} \frac{\gamma_{n1}}{\gamma_{n2}}, \quad (5.10)$$

тобто, *при переході основного рекомбінаційного потоку з центрів рекомбінації першого класу на центри рекомбінації другого класу відбувається значне збільшення часу життя фотозбуджених електронів*. Такий висновок слідує з того, що в (5.10) $a_2 > a_1$, $\gamma_{n1} \gg \gamma_{n2}$ і в результаті

$$\tau_{n2} \gg \tau_{n1}. \quad (5.11)$$

Величина часу життя τ_n визначає концентрацію вільних нерівноважних фотоелектронів у зоні провідності напівпровідника при незмінній величині генерації g

$$\tau_n = \frac{n}{g} \quad (5.12)$$

Користуючись (5.12), отримаємо для першого випадку

$$\tau_{n1} = \frac{n_1}{g}, \quad (5.13)$$

$$\tau_{n2} = \frac{n_2}{g}. \quad (5.14)$$

Порівняння величин концентрацій вільних фотоелектронів в зоні провідності напівпровідника для першого випадку n_1 і для другого випадку n_2 показує, що

$$\frac{n_2}{n_1} \gg 1. \quad (5.15)$$

В результаті переведення основної частини рекомбінаційного потоку на канал повільної рекомбінації відбувається зростання концентрації фотоелектронів в зоні провідності завдяки збільшенню часу їх життя (5.11).

Фотопровідність напівпровідника визначається як

$$\sigma = e n \mu. \quad (5.16)$$

Експериментально встановлено, що в межах вживаних інтенсивностей світла рухомість фотоелектронів від освітлення практично не залежить. В такому разі можна записати

$$\frac{\tau_{n2}}{\tau_{n1}} = \frac{\sigma_{\phi 2}}{\sigma_{\phi 1}} = K \gg 1. \quad (5.17)$$

В (5.17) $\sigma_{\phi 1}$, $\sigma_{\phi 2}$ – фотопровідності напівпровідника у випадках 1 та 2 відповідно.

Коефіцієнт K називають фактором зростання фоточутливості напівпровідника в результаті переведення рекомбінаційного потоку з центрів N_{r1} на центри N_{r2} .

Заселеність дірками центрів рекомбінації обох класів залежить від інтенсивності освітлення напівпровідника. В області значної інтенсивності світла відношення концентрації дірок на центрах першого класу p_{r1} до концентрації дірок на центрах другого класу p_{r2} становить

$$\frac{p_{r1}}{p_{r2}} = \frac{a_1 \gamma_{n2}}{a_2 \gamma_{n1}} = \frac{1}{K} \ll 1. \quad (5.18)$$

З (5.18) слідує, що у високофоточутливому напівпровіднику концентрація дірок на центрах рекомбінації першого класу значно менша за концентрацію дірок на центрах рекомбінації другого класу. Це обумовлено тим, що дірки накопичуються на центрах рекомбінації другого класу, які мають мінімальну величину відношення між коефіцієнтами захвата електронів і дірок, відповідно.

В області малих інтенсивностей світла центри рекомбінації обох класів мінімально заповнені дірками. Тому наближено можна записати, що

$$n_{r2} \approx N_{r2}, n_{r1} \approx N_{r1}. \quad (5.19)$$

Використовуючи (5.19) та взявши до уваги початкову умову $\gamma_{n1}/\gamma_{p1} = 1$ отримаємо, що у високофоточутливому напівпровіднику

$$N_{r2} \gg N_{r1} \frac{\gamma_{n2}}{\gamma_{p2}}. \quad (5.20)$$

Таким чином, умовою високої фоточутливості напівпровідника є наявність в ньому деякої мінімально необхідної концентрації центрів рекомбінації другого класу (центрів повільної рекомбінації), які відрізняються від центрів рекомбінації першого класу (швидкої рекомбінації) різкою асиметрією величин коефіцієнтів захвата електронів і дірок.

Вирази (5.17), (5.18) та (5.20) мають практично одне і теж значення як критерії високої фоточутливості напівпровідника.

5.3. Явище температурного гасіння фотопровідності напівпровідника

Напівпровідник з двома класами центрів рекомбінації має високу фоточутливість, значно більшу, ніж у випадку наявності лише одного класу центрів рекомбінації, для якого $\gamma_{n1} = \gamma_{p1}$ (п. 5.2). Однак це виконується в тому випадку, коли при освітленні у забороненій зоні дірковий та електронний демаркаційні рівні при даній температурі T_1 розташовані так, що рівні E_{r1} та E_{r2} відносяться до групи рекомбінаційних центрів (рис. 5.4).

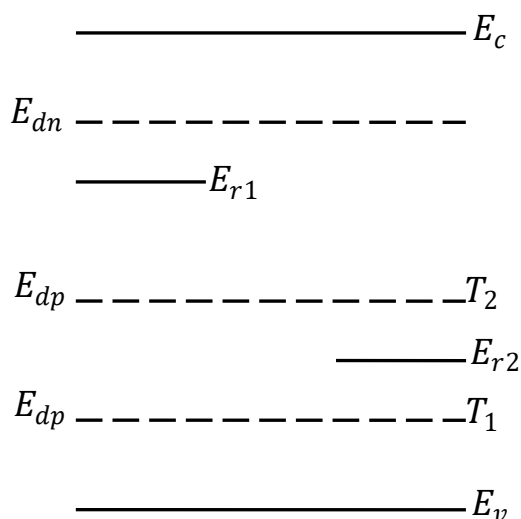


Рис. 5.4. Схематичне зображення відносного розташування демаркаційних (E_{dn} , E_{dp}) та рекомбінаційних рівнів першого E_{r1} та другого E_{r2} класів в забороненій зоні високофоточутливого напівпровідника

Якщо почати збільшувати температуру, то E_{dp} почне наближатись до E_{r2} і ймовірність рекомбінації через центри E_{r2} буде зменшуватись. При співпадинні демаркаційного рівня з положенням центра рекомбінації $E_{dp} = E_{r2}$ ймовірність рекомбінації і ймовірність вивільнення дірки до валентної зони вирівнюються. Якщо E_{dp} при подальшому підвищенні T до T_2 стає ближче до дна зони провідності E_c ніж E_{r2} , то центри рекомбінації E_{r2} перетворюються на центри прилипання для дірок і втрачають свою роль як центри повільної рекомбінації. Завдяки збільшенню температури дірки з них переводяться до валентної зони, звідси захоплюються центрами рекомбінації першого класу E_{r1} , і таким чином, залучаються до процесу швидкої рекомбінації через E_{r1} .

Оскільки процес швидкої рекомбінації характеризується малим часом життя фотоелектронів, то при зростанні T_1 до T_2 в результаті переведення рекомбінаційного потоку з центрів другого класу (повільної рекомбінації) на центри першого класу (швидкої рекомбінації) відбувається зменшення фотопровідності напівпровідника, тобто має місце температурне гасіння фотопровідності.

З аналізу впливу змін температури на фотопровідність напівпровідника за допомогою *рис. 5.4* слідує, що центри рекомбінації не лише захоплюють носії заряду з відповідних зон, але можуть виступати в ролі поставщиків носіїв струму до тих же зон при зміні, наприклад, температури. Це значить, що кожен центр рекомбінації може характеризуватись двома можливими переходами для одного і того ж носія заряду – захоплення і звільнення з певною ймовірністю в залежності від умов.

У зонній моделі з двома класами центрів рекомбінації число можливих переходів носіїв заряду буде рівним чотирьом (*рис. 5.5*).

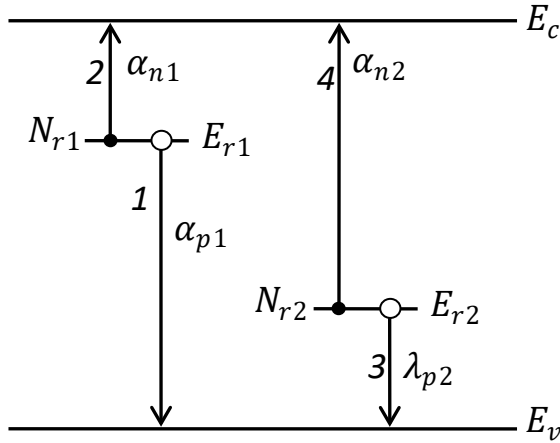


Рис. 5.5. Зонна діаграма напівпровідника зі схемою можливих переходів носіїв заряду в моделі двох класів центрів рекомбінації E_{r1} , E_{r2}

1. Центри рекомбінації першого класу визначають час життя фотоелектронів відносно них як центрів швидкої рекомбінації

$$\tau_{n1} = \frac{n}{g} = \frac{a_1}{\gamma_{n1} p_{r1}}. \quad (5.21)$$

З (5.21)

$$a_1 g = n \gamma_{n1} p_{r1}. \quad (5.22)$$

При наявності термічно стимульованого переходу 1 (рис. 5.5) дірки з центра рекомбінації першого класу у валентну зону з лівої частини рівності (5.22) слід відняти добуток $p_{r1} \alpha_{p1}$ – кількість дірок, збуджених з центрів першого класу в одиниці об'єму напівпровідника в одиницю часу. Величина

$$\alpha_{p1} = \gamma_{p1} P_v e^{-\frac{E_{r1}-E_v}{kT}} \quad (5.23)$$

має фізичний зміст ймовірності термічного збудження дірки з центра рекомбінаційного класу до валентної зони (перехід 1).

В результаті таких термічно стимульованих переходів дірок, їх концентрація у валентній зоні зростає. Проте вони відразу захоплюються на E_{r1} та E_{r2} , тобто вливаються в обидва рекомбінаційні потоки через центри, відповідно, першого та другого класів. Таким чином, дірки, термічно звільнені з центрів рекомбінації першого класу, відразу стають рівноправними учасниками рекомбінаційного процесу, як і дірки, стимульовані джерелом світла.

2. З центрів рекомбінації другого класу теж відбувається термічне звільнення дірок (перехід 3) до валентної зони. В результаті

через валентну зону від E_{r2} на центри рекомбінації першого класу буде переведено наступну кількість дірок:

$$(1 - a_2) \cdot p_{r2} \alpha_{p2} = a_1 p_{r2} \alpha_{p2} . \quad (5.24)$$

В (5.24) ймовірність термічного вивільнення дірки з центра рекомбінації першого класу до валентної зони представлена виразом

$$\alpha_{p2} = \gamma_{p2} P_v e^{-\frac{E_{r2}-E_v}{kT}} . \quad (5.25)$$

Ці дірки з валентної зони приводять до зростання стаціонарної концентрації їх на центрах рекомбінації першого класу.

Розглянемо відношення швидкості термічної генерації дірок з центрів N_{r1} до швидкості захоплення на них електронів і позначимо цю величину

$$x_1 = \frac{a_2 \alpha_{p1}}{n \gamma_{n1}} . \quad (5.26)$$

Аналогічно позначимо

$$x_2 = \frac{a_1 \alpha_{p2}}{n \gamma_{n2}} \quad (5.27)$$

відношення швидкості термічної генерації дірок з центрів рекомбінації другого класу у валентну зону до швидкості захвата на них електронів провідності. З рівняння (5.26) слідує, що якщо $x_1 = 0$, то термічно стимульовані переходи дірок (*перехід 1*) відсутні. Коли $x_1 \rightarrow \infty$, то термічні переходи 1 переважають над рекомбінацією на центрах N_{r1} .

Так само $x_2 = 0$ в (5.27) означає, що термічно стимульовані переходи дірок з N_{r2} до валентної зони (*перехід 3*) відсутні, а $x_2 \rightarrow \infty$ вказує на переважання над рекомбінацією термічно стимульованих переходів дірок з центрів N_{r2} до валентної зони.

З урахуванням виразів (5.26) та (5.27) розглянемо критерій високої фоточутливості напівпровідника *n*-типу та температурну залежність його фотопровідності. У стані високої фоточутливості у напівпровідника кількість дірок на центрах рекомбінації першого класу p_{r1} повинна бути значно меншою за їх концентрацію на центрах рекомбінації другого класу p_{r2} . Враховуючи x_1 та x_2 , цей факт на основі рівняння (5.18) можна представити так:

$$\frac{p_{r1}}{p_{r2}} = \frac{(a_1+x_2)\gamma_{n2}}{(a_2+x_1)\gamma_{n1}} = \frac{1}{K} \ll 1. \quad (5.28)$$

З виразу (5.28) слідує, що збільшення швидкості термічної генерації дірок з центрів рекомбінації першого класу x_1 в (5.26) має збільшувати параметр K , тим самим посилювати нерівність (5.28). Отже, зростання температури напівпровідника в таких умовах буде зменшувати швидкість рекомбінації через центри рекомбінації першого класу і забезпечувати зростання часу життя фотоелектронів, що веде до зростання фоточутливості, а значить, і фотопровідності.

Якщо ж із збільшенням T зростає швидкість термічної генерації дірок до валентної зони з центрів рекомбінації другого класу, тобто збільшується x_2 в (5.27), то фоточутливість в (5.18) і в (5.28), а, відповідно, фотопровідність напівпровідника зменшується. Таким чином, буде мати місце *температурне гасіння фотопровідності*.

Для високофоточутливого напівпровідника характерним є наступний стан: 1) термічні переходи дірок до валентної зони із центрів рекомбінації другого класу відсутні ($x_2 = 0$); 2) дірки розташовуються, в основному, на центрах другого класу; 3) рекомбінаційний потік через центри другого класу такий, що виконується співвідношення (5.8) $a_2 \gg a_1 \frac{\gamma_{n2}}{\gamma_{n1}}$.

В області низьких температур при помірному фотозбудженні $x_2 \ll 1$, тобто швидкість термічного звільнення дірок з центрів другого класу значно менше швидкості захоплення на них електронів із зони провідності. За цих умов концентрація вільних електронів має незалежну від температури величину

$$n = a_2 \frac{g}{\gamma_{n2} N_{r2}}, \quad (5.29)$$

як показано на *рис. 5.6, ділянка а*.

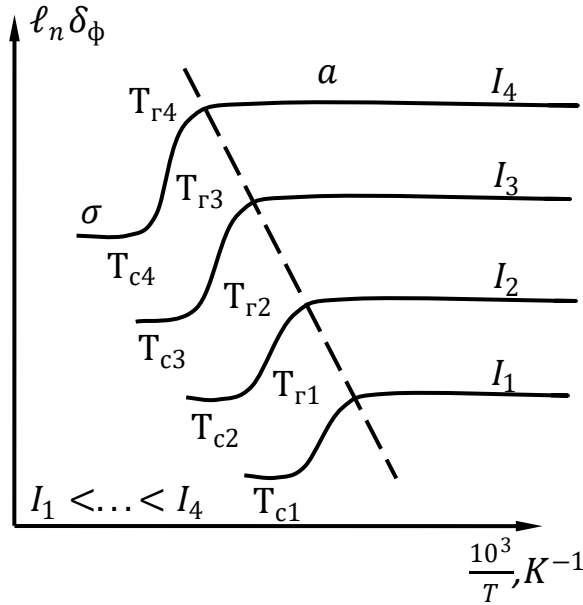


Рис. 5.6. Температурні залежності фотопровідності високофоточутливого напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації, виміряні при різних інтенсивностях освітлення I (пояснення в тексті)

Зі зростанням температури параметр x_2 (5.27) експоненціально зростає завдяки α_{p2} (5.25). В області температур $T > T_r$, при яких $1 \leq x_2 \leq K$, фотопровідність зі збільшенням температури зменшується, тобто спостерігається температурне гасіння фотопровідності. Подальше зростання T стимулює продовження збільшення x_2 . Коли x_2 стає таким, що $x_2 \gg K$, фотопровідність при $T \geq T_c$ знову досягає стаціонарного значення (ділянка σ на рис. 5.6) завдяки тому, що концентрація фотоелектронів знову стає незалежною від температури

$$n = a_2 \frac{g}{\gamma_{n2} N_{r2} K}, \quad (5.30)$$

але в K разів меншою за їх концентрацію в області низьких T , яка визначається виразом (5.29). При $T \geq T_c$ після стабілізації величини фотопровідності σ_ϕ її величина залишається незмінною в області подальшого зростання T . Як видно з рис. 5.6, температура T_c є температурою, при якій завершується температурне гасіння фотопровідності. Область температурного гасіння фотопровідності розташовується в інтервалі $T_r \leq T \leq T_c$.

З рис. 5.6 слідує, що зі зростанням інтенсивності освітлення напівпровідника температура початку ТГФ зміщується в області

високих температур. Чим вище інтенсивність світла, тим вища температура необхідна для початку ТГФ. При збільшенні інтенсивності світла від $\mathcal{I}_1$ до $\mathcal{I}_4$ температура початку ТГФ зростає від $T_{г1}$ до $T_{г4}$, відповідно. Причому величина фотопровідності, а, значить, і концентрація фотоелектронів, при яких починається ТГФ, експоненціально зростає з температурою. На *рис. 5.6* цей факт показано штриховою лінією, яка в явному вигляді винесена на окремий *рис. 5.7*.

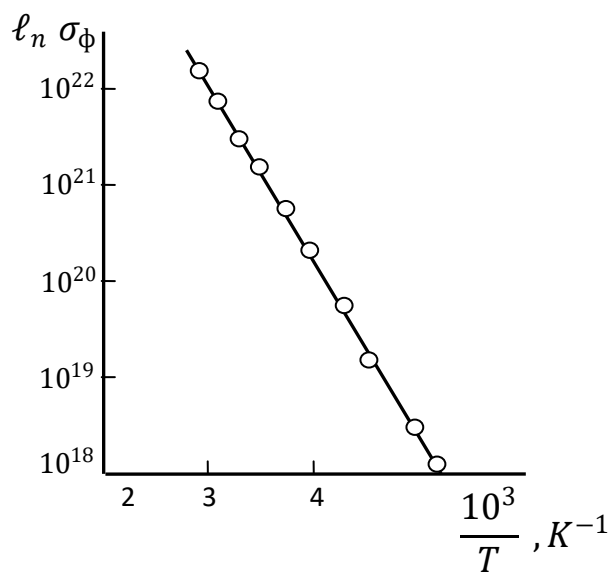


Рис. 5.7. Схематичне зображення експоненціальної залежності від температури величини фотопровідності (концентрації фотоелектронів), при якій за різної інтенсивності світла розпочинається ТГФ у напівпровіднику з двома класами центрів рекомбінації

Експериментально за допомогою такої графічної побудови можна розрахувати енергію термічної активації носіїв заряду із центрів рекомбінації другого класу.

Фотопровідність напівпровідника із зростанням температури почне зменшуватись по мірі того, як дірковий демаркаційний рівень, віддаляючись від E_v , наблизиться до E_{r2} на енергетичну відстань $2 - 3 kT$ (*рис. 5.4*), тобто T увійде в область, близьку до T_r (*рис. 5.6*). В цій області температур із збільшенням T швидкість захвата електронів все більше наближається до швидкості термічного викиду дірок з центрів рекомбінації другого класу до валентної зони. Рівність швидкостей обох вказаних процесів – це і є умова початку

температурного гасіння фотопровідності, яку відповідно можна записати наступним чином:

$$n\gamma_{n2} p_{r2} = p_{r2} \gamma_{p2} P_v e^{-\frac{E_{r2}-E_v}{kT}}. \quad (5.31)$$

5.4. Оптичне гасіння фотопровідності

Для того щоб перевести дірки із центрів рекомбінації першого класу E_{r1} , або другого класу E_{r2} необхідно затратити деяку енергію (рис. 5.4), яку носії заряду отримували (п. 5.3) завдяки термічному розігріву напівпровідника зовнішнім джерелом тепла. Очевидно, що це не єдиний спосіб передачі енергії носію заряду, який знаходиться або у зоні дозволених енергій, або на локальному енергетичному рівні в забороненій зоні напівпровідника. Носії заряду можуть отримати енергію, необхідну для переходів із дозволеної зони на локальний енергетичний рівень або для переходу з локального рівня до зони, в результаті безпосереднього поглинання кванта світла відповідної достатньої для переходу енергії. При цьому для таких переходів необхідна енергія значно менша за енергію ширини забороненої зони $h\nu < E_g$. Завдяки тому, що таке світло має $h\nu < E_g$, воно може забезпечувати обмін зарядами між локальними рівнями в забороненій зоні і валентною зоною, але не спроможне викликати появу фотопровідності.

В експерименті по стимуляції оптичного гасіння фотопровідності необхідно використовувати два джерела світла. Перше джерело опромінює напівпровідник квантами світла з $h\nu \geq E_g$, що створюють фотопровідність матеріалу. Випромінення від другого джерела забезпечує переходи зарядів між локальними енергетичними рівнями в забороненій зоні і валентною зоною $h\nu < E_g$. Наприклад, у випадку монокристалів CdS спектральний розподіл фотопровідності, отриманий за допомогою першого джерела (рис. 5.8, а), має максимум на довжині хвилі випромінення $\lambda_m = 520$ нм, що відповідає ширині забороненої зони $E_g = 2,4$ еВ. Далі, не вимикаючи першого джерела зі світлом із $\lambda_m = 520$ нм, опромінюють кристал світлом з $\lambda > \lambda_m$, поступово

збільшуючи довжину хвилі. В результаті отримують залежність змін фотопровідності від довжини хвилі (рис. 5.8, б). Як видно з рис. 5.8, б, увімкнення додаткового довгохвильового світла приводить до зменшення фотопровідності напівпровідника. Спектральний розподіл змін фотопровідності під дією довгохвильового світла (ДХС) може мати мінімум і навіть більше ніж один (рис. 5.8, б). Зміни фотопровідності під дією довгохвильового світла обчислюється як різниця $\Delta\sigma_{\phi}$ між її величиною, отриманою завдяки освітленню від першого джерела ($\lambda_m = 520$ нм) $\sigma_{\phi 520}$ і величиною σ , яка має місце при зміні довжини хвилі світла від другого джерела ДХС $\sigma_{\phi 520 + \text{ДХС}}$, тобто $\Delta\sigma_{\phi} = \sigma_{\phi 520} - \sigma_{\phi 520 + \text{ДХС}}$.

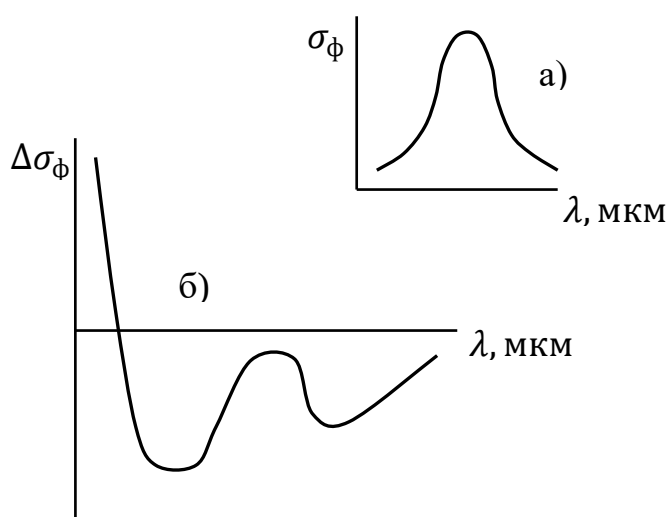


Рис. 5.8. Залежність фотопровідності σ_{ϕ} напівпровідника від довжини хвилі (а) та спектральний розподіл зміни фотопровідності $\Delta\sigma_{\phi}$ в залежності від довжини хвилі довгохвильового освітлення від другого джерела (б)

Наявність двох мінімумів на кривій спектрального розподілу оптичного гасіння (рис. 5.8, б) може мати два фізичних механізми. По-перше, їх наявність може бути обумовлена тим, що центр рекомбінації другого класу має два стани: основний і збуджений, кожен з яких виступає в ролі центра повільної рекомбінації. По-друге, присутність в структурі напівпровідника двох близько розташованих на енергетичній шкалі в забороненій зоні локальних рівнів центрів рекомбінації другого класу може бути обумовлена двома типами домішок різної природи.

5.5. Люксамперна характеристика напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації

Використаємо фоточутливий напівпровідник, такий, в якому є центри рекомбінації першого та другого класів N_{r1} , N_{r2} , відповідно (рис. 5.5). Виберемо помірну температуру, щоб термічно стимульованими переходами дірок з N_{r1} та N_{r2} до валентної зони можна було знехтувати. У такому стані результуючий час життя фотоелектронів визначається співвідношенням між рекомбінаційними потоками через центри рекомбінації першого a_1 та другого a_2 класів, так що завжди

$$a_1 + a_2 = 1. \quad (5.32)$$

Будемо опромінювати напівпровідник світлом з області фундаментального поглинання з інтенсивністю Φ_0 , яка прямо пропорційна швидкості генерації електронно-діркових пар g , так що $\Phi_0 \sim g$. Як і раніше, вважаємо, що зміни фотопровідності в залежності від $\Phi_0(g)$ визначаються тільки змінами концентрації фотоелектронів, а їх рухомість від освітлення не залежить.

За введених початкових умов розглянемо *залежність від інтенсивності світла фотоструму у напівпровіднику з двома класами центрів рекомбінації*. Така залежність *називається люксамперною характеристикою (ЛАХ)* напівпровідника.

По мірі посилення інтенсивності фотозбудження напівпровідника буде відбуватись зміна заселеності дірками обох класів центрів рекомбінації. Оскільки коефіцієнти захоплення електронів γ_{n1} , γ_{n2} і дірок γ_{p1} , γ_{p2} на центрах рекомбінації першого і другого класу відрізняються між собою, то перерозподіл носіїв заряду на них в залежності від інтенсивності світла буде відбуватись по різному.

Зміни співвідношення між рекомбінаційними потоками в (5.32) обумовлені зростанням інтенсивності світла, будуть відображатись у змінах форми люксамперної характеристики.

У більшості випадків між величиною фотопровідності (фотоструму) і швидкістю генерації існує степенева залежність $\sigma_f \sim g^a$ ($\mathcal{I}_f \sim g^a$, відповідно). Така залежність представляється лінією в

координатах $\ell g \sigma_{\Phi} = f(\ell g g)$ або $\ell g J_{\Phi} = f(\ell g g)$, з нахилом прямої, рівним показнику степеня a (рис. 5.9)

$$a = \frac{\Delta \ell g J_{\Phi}}{\Delta \ell g g}. \quad (5.33)$$

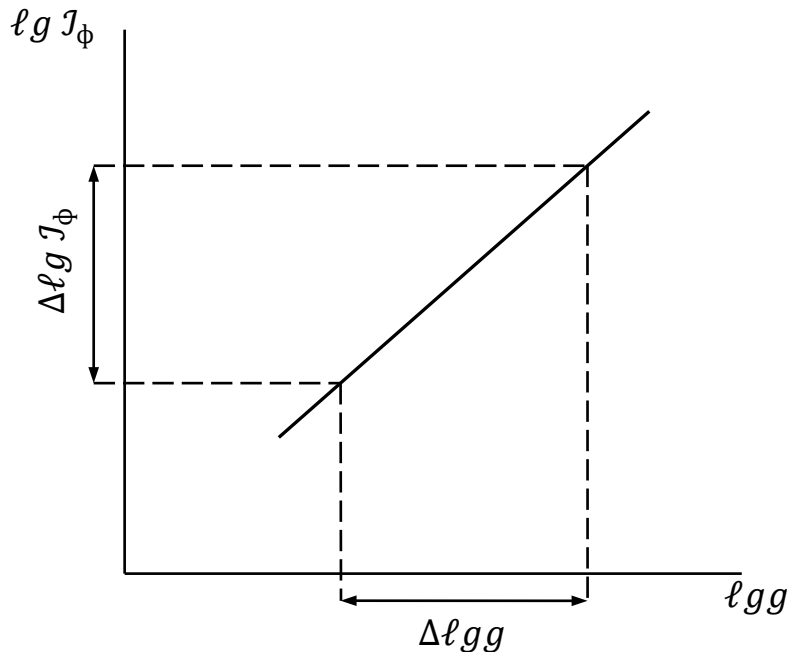


Рис. 5.9. Схематичне представлення люксамперної характеристики напівпровідника

В залежності від інтенсивності світла, яка визначає співвідношення рекомбінаційних потоків в (5.32), а значить, визначає і механізм рекомбінації, коефіцієнт a в (5.33) може бути $a = 1$, $a > 1$, $a < 1$. Це означає, що по нахилу люксамперної характеристики можна робити висновок про механізм рекомбінації, який є основним у напівпровіднику.

1. *Низький рівень оптичного збудження напівпровідника.* У цьому випадку характерною є лінійна ЛАХ, тобто люксамперна характеристика, у якої коефіцієнт нахилу $a = 1$.

Поняття про низьку інтенсивність світла можна виразити співвідношенням

$$n \ll N_{r2}, \quad (5.34)$$

з якого видно, що повна концентрація вільних електронів у зоні провідності значно менша повної концентрації центрів рекомбінації

другого класу. Отже, електрони заповнюють N_{r2} , а тому можна вважати, що початкова концентрація дірок p_{r2}^0 на даних центрах практично не змінюється під час варіацій інтенсивності в зазначеній області її величин. Тому в указаній області інтенсивностей залишатиметься незмінним час життя електронів (розглядається, як і раніше напівпровідник n -типу)

$$\tau_n = \frac{a_{20}}{\gamma_{n2} p_{r2}^0}. \quad (5.35)$$

В (5.35) a_{20} – це частка повного рекомбінаційного потоку, яка реалізується через центри рекомбінації другого класу в області низьких інтенсивностей світла. У цьому випадку концентрація оптично збуджених електронів n змінюється прямо пропорційно швидкості генерації електронно-діркових пар g , тобто $n \sim g$, отже $\sigma_\phi \sim g$ і $\mathcal{I}_\phi \sim g$. Як наслідок, показник степені в (5.33) $a = 1$, що свідчить про лінійність ЛАХ (рис. 5.10, ділянка 1).

2. Середня інтенсивність оптичного збудження напівпровідника. В зазначеній області інтенсивностей опромінення напівпровідника концентрація вільних електронів n перевищує початкову концентрацію дірок на центрах рекомбінації другого класу. Тому у вказаному діапазоні g концентрація дірок p_{r2} на N_{r2} стає співставною з n і сягає величини $p_{r2} = n$. В таких умовах час життя вільних електронів зменшується

$$\tau_n = \frac{a_2}{\gamma_{n2} n}, \quad (5.36)$$

і люксамперна характеристика стає сублінійною $n \sim g^{1/2}$ ($\sigma_\phi \sim g^{1/2}$, $\mathcal{I}_\phi \sim g^{1/2}$), а її показник степені стає рівним $a = 1/2$ (рис. 5.10, ділянка 2).

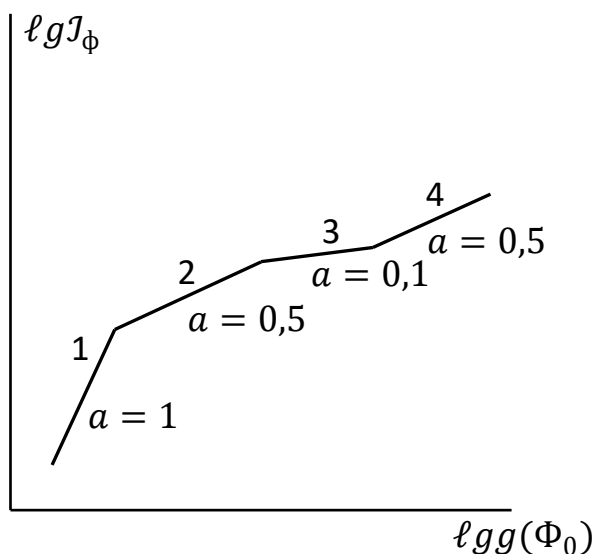


Рис. 5.10. Схематичне представлення змін люксамперної характеристики напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації в залежності від інтенсивності світла Φ_0 (пояснення в тексті)

3. В області достатньо високих інтенсивностей фотозбудження концентрація електронів n_{r2} , захоплених на центри рекомбінації другого класу, стає менше їх початкової величини n_{r2}^0 , тобто $n_{r2} \ll n_{r2}^0$. Зменшення n_{r2} відбувається за рахунок обумовленого асиметрією γ_{n2} і γ_{p2} зростання концентрації дірок p_{r2} , що веде до подальшого суттєвого зменшення рекомбінаційного потоку через N_r . В результаті концентрація вільних електронів прямує до своєї межі (рис. 5.10, ділянка 3).

4. Подальше збільшення інтенсивності світла повністю переводить сумарний рекомбінаційний потік на центри рекомбінації першого класу. Вони починають визначати час життя вільних електронів

$$\tau_n = \frac{a_1}{\gamma_{n1} n}. \quad (5.37)$$

У цьому випадку після ділянки 3 на рис. 5.10 люксамперна характеристика стає сублінійною з коефіцієнтом нахилу $a = 1/2$ (рис. 5.10, ділянка 4).

5.6. Надлінійна люксамперна характеристика напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації

Однотимчасний розвиток у напівпровіднику температурного гасіння фотоструму і його оптичної стимуляції обумовлює наявність на люксамперній характеристиці ділянки, де коефіцієнт нахилу $a > 1$ (рис. 5.11).

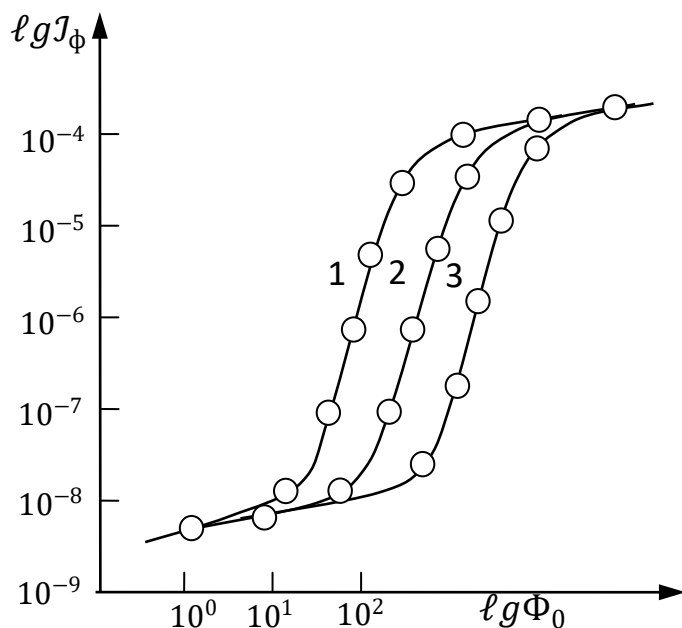


Рис. 5.11. Схематичне зображення люксамперних характеристик напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації, виміряних при температурах $T_1 < T_2 < T_3$ з області температурного гасіння фотоструму (пояснення в тексті)

З п. 5.3 слідує, що температурне гасіння фотоструму (фотопровідності) обумовлено тим, що із зростанням температури демаркаційний рівень для дірок E_{dp} рухається від валентної зони до E_c , перетинає рівень центрів повільної рекомбінації (центри другого класу E_{r2}) і розташовується вище E_{r2} . В результаті E_{r2} з центрів повільної рекомбінації перетворюються в центри прилипання для дірок. При цьому значна частина дірок через валентну зону переводяться на центри швидкої рекомбінації (центри першого класу E_{r1}), для яких $\gamma_{n1} = \gamma_{p1}$. Тому час життя фотоелектронів зменшується, відповідно і меншим стає фотострум (рис. 5.5 та рис. 5.6).

Якщо зафіксувати температуру T_1 при такому взаємному розташуванні E_{r2} і E_{dp} і почати збільшувати інтенсивність освітлення

(рис. 5.11, крива 1), то дірковий демаркаційний рівень E_{dp} почне рухатись у зворотному напрямі до E_v . Коли E_{dp} знаходиться в області $E_{r2} \pm (2 - 3) kT$, центри E_{r2} з центрів прилипання знову перетворюються у центри повільної рекомбінації (рис. 5.4). Це приводить до значного зростання часу життя фотоелектронів завдяки асиметрії коефіцієнтів захвата $\gamma_{n2} \ll \gamma_{p2}$, а отже, і до суттєвого підвищення фотоструму. Тому ЛАХ стає надлінійною у вузькому інтервалі інтенсивностей світла. Підвищення температури напівпровідника до температури T_2 , а потім до T_3 переводить E_{dp} все далі від E_{r2} до зони провідності E_c (рис. 5.4), тому для повернення діркового демаркаційного рівня знову в область на $(2 - 3) kT$ від E_{r2} потрібні все більші інтенсивності світла (рис. 5.11, крива 2, 3). Таким чином, відбувається зміщення області надлінійності ЛАХ в сторону все більших інтенсивностей світла Φ_0 .

Явище надлінійності ЛАХ, як встановлено експериментально, є характерним для напівпровідників з двома класами центрів рекомбінації, в яких реалізується як основний, лінійний (мономолекулярний) механізм рекомбінації.

Контрольні питання та завдання до Розділу 5

1. Поясніть труднощі моделі напівпровідника з одним типом центрів рекомбінації.
2. У яких процесах беруть участь фотозбуджені електрони у напівпровіднику з двома типами центрів рекомбінації? Опишіть їх за допомогою зонної діаграми та аналітично.
3. Розкрийте фізичний зміст термінів «канали швидкої рекомбінації», «канали повільної рекомбінації» та їх роль у рекомбінаційних процесах.
4. Охарактеризуйте час життя фотозбуджених носіїв заряду у випадку швидкої та повільної рекомбінації.
5. В чому полягає механізм температурного гасіння фотопровідності?
6. Чому температурне гасіння фотопровідності залежить від інтенсивності світла?
7. Які спільні риси у оптичного та температурного гасіння фотопровідності? Чим відрізняються їх механізми?
8. Поясніть особливості люксамперних характеристик напівпровідника з двома типами рекомбінаційних центрів.

Розділ 6

ВИПРОМІНЮВАЛЬНА РЕКОМБІНАЦІЯ. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ

6.1. Основні відомості про люмінесценцію. Природа люмінесценції

В попередніх розділах перехід носіїв із зони провідності на більш низькоенергетичні рівні в забороненій зоні чи у валентній зоні напівпровідника розглядається без врахування того, що він може супроводжуватись випромінюванням енергії або у вигляді кванта світла, або фонона, за допомогою яких розсіюється енергія електрона, який переходить з високоенергетичного стану у стан з низькою енергією.

За рахунок фононів реалізується так зване теплове випромінення, що характерне для напівпровідника у рівноважному стані і визначається тільки його температурою та описується формулою Планка:

$$E_w(T) = \frac{\hbar w^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar w}{kT}\right) - 1}. \quad (6.1)$$

Для того, щоб спостерігати люмінесценцію напівпровідника, необхідно його збудити, тобто перевести у нерівноважний стан за рахунок передачі йому додаткової (надрівноважної) енергії. В залежності від типу збудження спостерігаються різні види люмінесценції. Їх усіх об'єднує єдина природа люмінесценції, яка полягає в тому, що *люмінесценція являє собою випромінення надлишкове над рівноважним тепловим випроміненням напівпровідника, яке продовжується після припинення збудження протягом часу, який значно перевищує період світлової хвилі* (визначення С. І. Вавілова).

Люмінесценція є різновидом електромагнітного випромінення, тому описується властивими йому характеристиками: інтенсивністю, спектральним складом, часом світіння, поляризацією та когерентністю випромінення.

Відповідно до типу збудження розрізняють різні види люмінесценції: фотолюмінесценція (збудження світлом), електролюмінесценція (збудження електричним полем), катодолюмінісценція (випромінення світла під дією потоку прискорених електронів), радіолюмінесценція (збудження елементарними частинками), рентгенолюмінесценція (збудження рентгенівським випроміненням), триболюмінесценція (випромінення в результаті механічної дії), хіміолюмінесценція та біолюмінесценція (виникають в результаті хімічних реакцій та біологічних процесів, відповідно).

На відміну від багатьох інших видів випромінювання, які є практично *безінерційними*, люмінесценцію від них відрізняє протяжність після випромінення, а також те, що поглинання та випромінення світла розділені у часі проміжними процесами. Саме їх наявність приводить до порівняно протяжного світіння після припинення збудження напівпровідника світлом.

У більшості випадків при розгляді люмінесценції мається на увазі випромінення напівпровідника, збуджене світлом оптичного діапазону.

Випромінення, що виникає в результаті взаємодії світла з напівпровідником, можна розділити на декілька видів: релеєвське та комбінаційне розсіювання, та люмінесценція термалізована і гаряча.

Після збудження світлом носіїв заряду має місце їх термалізація, а саме їх перехід з високоенергетичного рівня в зоні провідності на рівні, що відповідають інтервалу енергій, близьких до дна зони провідності. Такий процес термалізації відбувається за час $(10^{-13} - 10^{-12})$ с значно менший, ніж випромінювальний перехід зарядів, для якого характерний час 10^{-8} с.

Термалізована люмінесценція відбувається у три етапи. На першому етапі відбувається поглинання енергії напівпровідником і перехід його електронно-діркової системи у нерівноважний стан. *Релаксація без випромінювання (термалізація) є другим етапом*, під час якого електронно-діркова система переходить в стаціонарний, але збуджений стан із більш низькою енергією (для електронів поблизу

дна зони провідності). *Третій етап* – це перехід системи у рівноважний стан, *а саме випромінювальна рекомбінація*, яка відбувається з випромінюванням кванта світла в оточуюче середовище.

У випадку чистих (без домішок, дефектів) напівпровідників випромінювальна рекомбінація здійснюється за механізмом зона-зонних переходів. В легованих та дефектних структурах у розгляд включаються ще і випромінювальні переходи між дозволеними зонами та енергетичними рівнями домішок та дефектів у забороненій зоні, що описуються теорією Шоклі-Ріда.

6.2. Мономолекулярна та рекомбінаційна люмінесценція

У напівпровідниках, головним чином, спостерігаються *два види люмінесценції: мономолекулярна та рекомбінаційна*.

Мономолекулярна рекомбінація має місце в результаті рекомбінаційних переходів між енергетичними рівнями одного і того ж атома (центра), і її ще називають *внутрішньоцентровою рекомбінацією*. Якщо мономолекулярна рекомбінація має місце завдяки дії якихось сторонніх впливів на напівпровідник (поле, тиск і т. п.), то її називають *метастабільною*.

Рекомбінаційне випромінювання у напівпровіднику після його збудження має місце в результаті безпосередньої рекомбінації, створених світлом вільних електронів та дірок, анігіляції екситонів, а також, як наслідок, рекомбінації вільних електронів і дірок на локальних енергетичних рівнях в забороненій зоні. Такі рівні називають *центрами випромінювальної рекомбінації* або *центрами світіння*.

6.2.1. Мономолекулярне випромінювання

Якщо випромінювання світла відбувається в результаті переходів зарядів між енергетичними рівнями в середині домішкового центра, то його називають *мономолекулярним випромінюванням напівпровідника*.

Випромінювання ізольованого атома і атома домішки у напівпровіднику має суттєві відмінності: 1) випромінювання напівпровідника спостерігається у вигляді широких люмінесцентних смуг; 2) згідно до принципу Франка-Кондона та правила Стокса спектр люмінесценції напівпровідника зміщений відносно спектра поглинання в область довгих хвиль. Ця різниця в енергетичному положенні спектрів, яку називають зсувом Стокса, обумовлена взаємодією домішкового атома-центра світіння із атомами кристалічної ґратки. Взаємодія спричиняється кулонівськими притягуванням або відштовхуванням, ван-дер-ваальсовим притягуванням та обмінною взаємодією із атомами найближчого оточення у кристалічній ґратці.

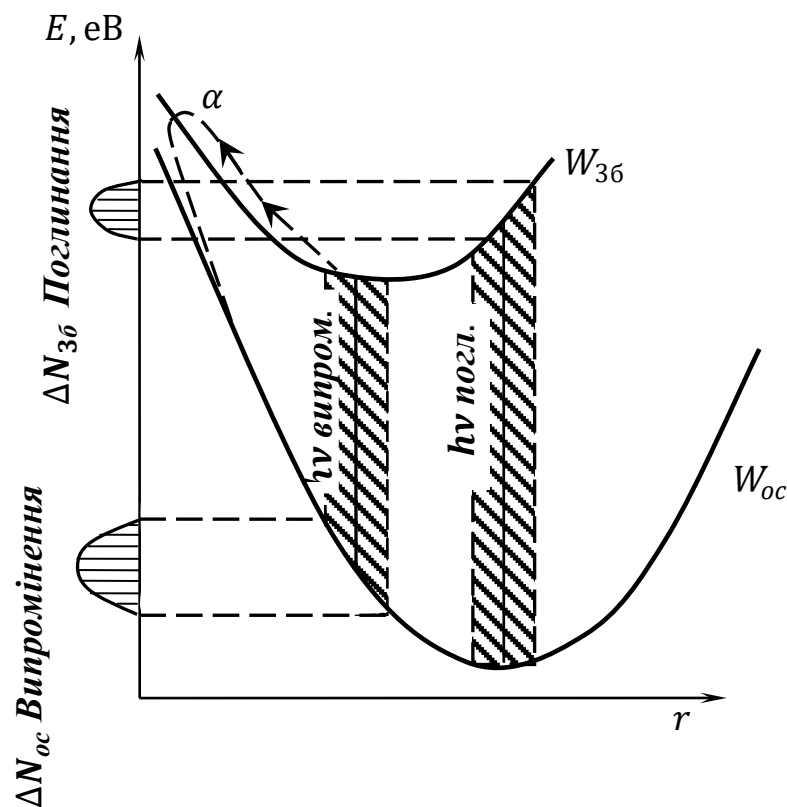


Рис. 6.1. Схема енергетичних рівнів домішкового центру у твердому тілі
(пояснення в тексті)

В результаті усіх взаємодій локальні енергетичні рівні розщеплюються в ΔN_{oc} та $\Delta N_{зб}$ (рис. 6.1) і для основного стану W_{oc} , і для збудженого стану $W_{зб}$ домішкового атома, відповідно.

Під дією оптичного збудження $h\nu_{поч}$ домішкового центру його електрон з основного рівня W_{oc} переходить на збуджений рівень $W_{зб}$. Якщо має місце самодовільне повернення електрона із збудженого рівня на основний $W_{зб} \rightarrow W_{oc}$, то воно може здійснюватись з випроміненням кванта світла з енергією $h\nu_{вип}$. Зазначені переходи мають місце в деякому інтервалі енергій, де розташовані ΔN_{oc} та $\Delta N_{зб}$, що і приводить до появи смуг поглинання та випромінення.

6.3. Рекомбінаційне випромінення при переходах електронів із зони провідності до валентної зони напівпровідника

У попередніх розділах показано, що переходи оптично збуджених електронів з валентної зони до зони провідності є фундаментальними або власними переходами. Поглинання енергії, збуджуючої електрони, називають у цьому випадку фундаментальним або власним поглинанням.

Переходи електронів із зони провідності до валентної зони також відносяться до фундаментальних переходів у напівпровідниках.

Такі фундаментальні переходи, зона валентності - валентна зона, можна розглядати як рекомбінацію вільних електрона і дірки, попередньо утворених оптичним збудженням у напівпровіднику. Рекомбінація електронно-діркової пари може відбуватись із випроміненням кванта світла $h\nu = E_g$, тобто буде супроводжуватись люмінесценцією. В залежності від форми забороненої зони (пряма або непряма заборонена зона), будуть спостерігатись характерні особливості, притаманні обом випадкам.

У напівпровіднику із прямою забороненою зоною відбуваються прямі переходи електронів із зони провідності до валентної зони, і рекомбінація їх із вільними дірками, що супроводжується випроміненням фотона. Процес випромінювальної рекомбінації має найбільшу ймовірність, якщо після релаксації системи будуть

однаковими хвильові вектори електрона і дірки. У цьому разі спектр випромінення фотонів має наступний вигляд

$$I(h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2}. \quad (6.1, a)$$

В (6.1, a) B – постійна величина. З рівняння (6.1, a) слідує, що залежність $I(h\nu)$ із сторони низьких енергій $h\nu - E_g$ має різкий обрив (рис. 6.2).

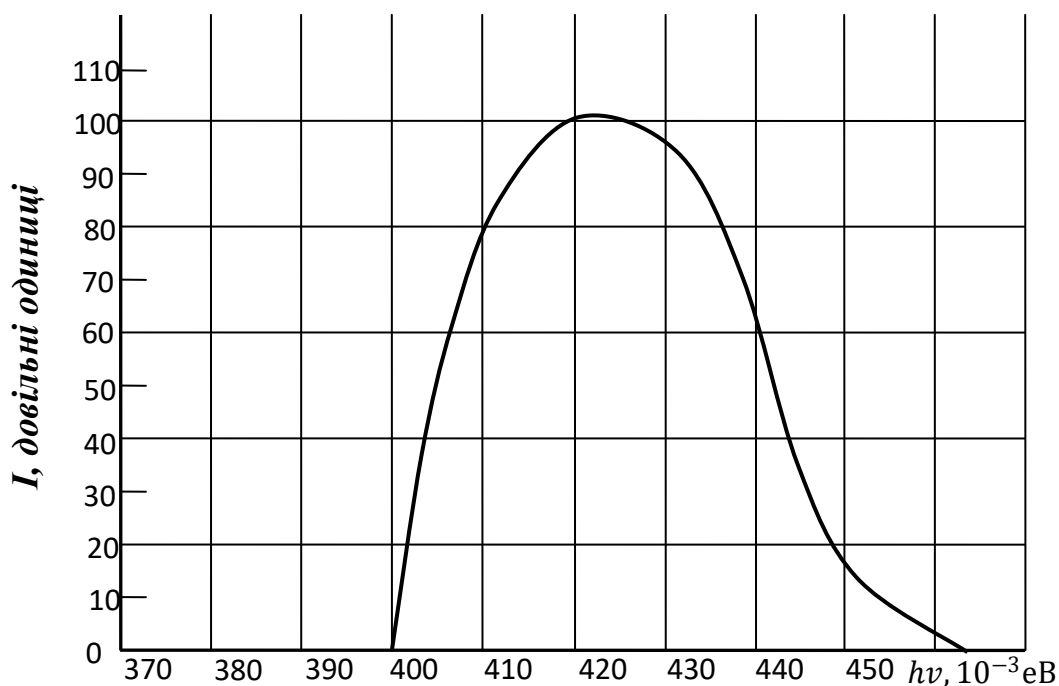


Рис. 6.2. Випромінення антімоніда індія n -типу при $77 \text{ K } 1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Збільшення енергії збудження напівпровідника приводить до заповнення все більш високих енергетичних станів у зоні провідності. Тому випромінювальна рекомбінація електронів із цих станів з дірками у валентній зоні приводить до появи на спектрі люмінесценції затягнутого «хвоста» в сторону високих енергій (рис. 6.2).

У випадку непрямої забороненої зони поглинання світла напівпровідником відбувається з поглинанням або з

випромінюванням фонона. Тому і в рекомбінації збуджених світлом вільних електрона і дірки мають брати участь фонони для виконання умови збереження квазіімпульсу. Випромінювальна рекомбінація відбувається з випромінюванням фонона. При цьому енергія випромінюваного фонона має величину, меншу на E_p , а ширину забороненої зони E_g , тобто:

$$h\nu = E_g - E_p$$

(E_p – енергія фонона). Спектр люмінесценції у такому разі має такий вигляд:

$$I(h\nu) = B(h\nu - E_g + E_p)^2. \quad (6.2)$$

Одному і тому ж напівпровіднику можуть бути притаманні як прямі, так і непрямі переходи. Якщо вони достатньо рознесені по шкалі енергій, то на спектрі люмінесценції напівпровідника будуть мати місце дві смуги люмінесценції (рис. 6.3).

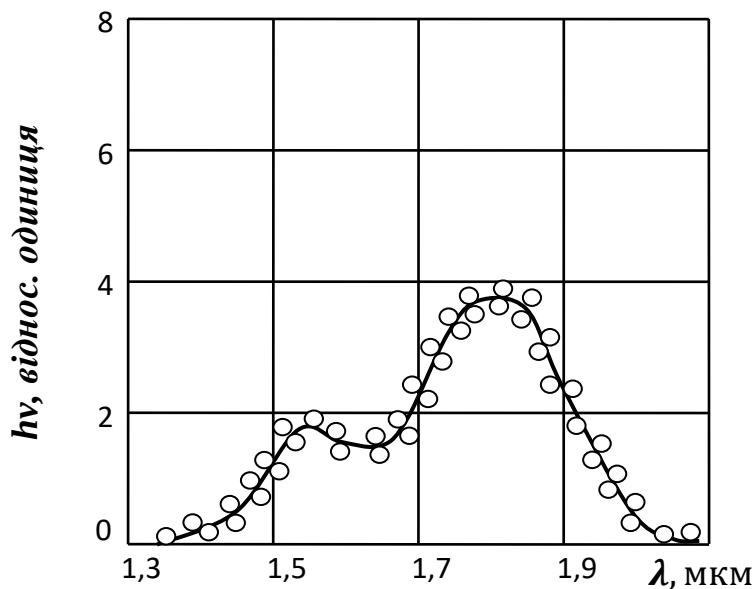


Рис. 6.3. Спектр випромінювання германія

6.4. Випромінювальна рекомбінація екситонів. Вільні та зв'язані екситони

Екситон складається із вільного електрона та вільної дірки, які пов'язані між собою силою кулонівського тяжіння. Такий екситон називають вільним екситоном і він може мігрувати по напівпровіднику. Він утворюється під час оптичного збудження напівпровідника квантами світла із енергією $h\nu = E_g$ та характеризується енергією зв'язку $E_{\text{екс}}$. Тому під час випромінювальної рекомбінації вільного екситона у прямозонному напівпровіднику із дозволеними переходами випромінюється фотон з енергією, яка визначається простим рівнянням, відповідно до схеми на рис. 6.4.

$$h\nu = E_g - E_{\text{екс}} \quad (6.3)$$

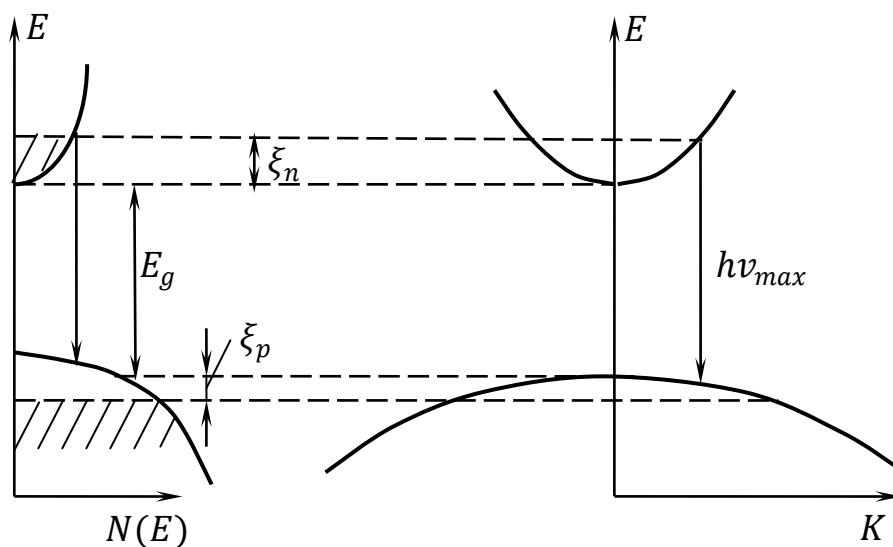


Рис. 6.4. Прямі переходи у напівпровіднику

Вільний екситон може мати основний та збуджений енергетичні стани. Тому випромінювання, що спостерігається в результаті його рекомбінації, може представлятись як серія вузьких ліній.

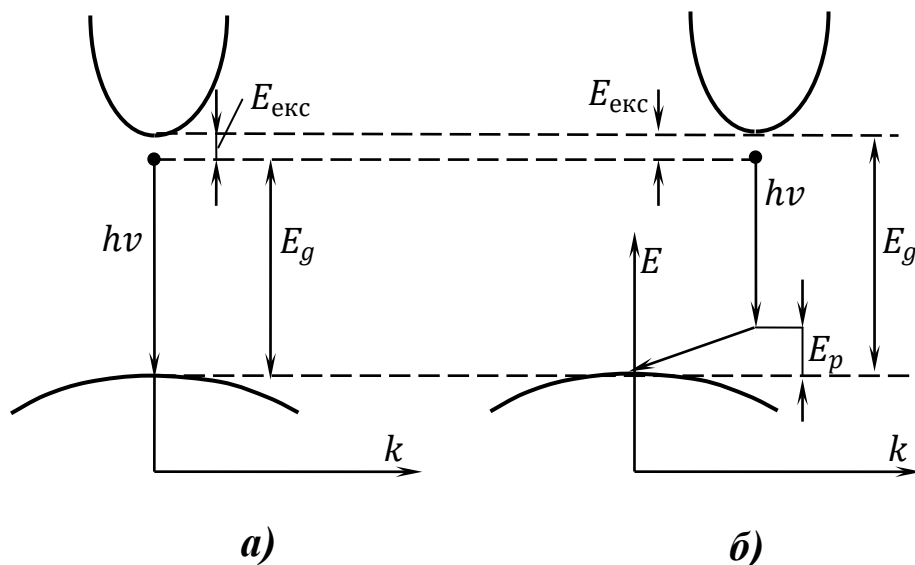


Рис. 6.5. Екситонна рекомбінація: *а* – пряма, *б* – непряма

Якщо напівпровідник має непряму заборонену зону, то закон збереження імпульсу в ньому реалізується завдяки випромінюванню оптичного фонона, який має енергію E_p (рис. 6.5). В такому випадку в результаті рекомбінації вільного екситона випромінюється фотон з енергією

$$h\nu = E_g - E_{\text{екс}} - E_p . \quad (6.4)$$

Зв'язані екситони. Домішкові центри та дефекти у напівпровіднику впливають на рух екситонів в їх структурі. Взаємодія з одним з цих дефектів може привести до локалізації вільного екситона. В результаті утворюється зв'язаний екситон. Ці утворення називають ще екситонно-домішковий комплекс (ЕДК), які можуть бути різних типів. Серед них основними є наступні: 1) екситон, зв'язаний на нейтральному донорі або акцепторі; 2) екситон, зв'язаний на іонізованому донорі або акцепторі; 3) екситон, зв'язаний на ізоелектронній домішці.

Стійкість зв'язаного екситона (ЕДК), як правило, визначають через відношення ефективних мас електрона та дірки

$$\sigma = \frac{m_e^*}{m_h^*} .$$

Екситон, зв'язаний на нейтральній домішці, розглядають як нейтральну молекулу водню. Зв'язаний із іонізованою домішкою екситон аналізують як іонізовану молекулу водню.

Критерієм стійкості ЕДК є $\sigma_{\text{крит}} < 1$. З цього слідує, що в напівпровідниках існують зв'язані екситони або за участю іонізованого донора, або за участю іонізованого акцептора. Теоретично встановлено, що характерним значенням є $\sigma = 0,2$. В такому разі для ряду матеріалів $A_2 B_6$, таких як CdS , виконується співвідношення $E_{\text{ЕДК}} = 0,1E_A$ для нейтральних акцепторів, та $E_{\text{ЕДК}} = 0,2E_D$ для нейтральних донорів (E_A , E_D – енергія іонізації нейтрального акцептора, донора, відповідно).

Спектр люмінесценції, обумовлений зв'язаними екситонами, складається з вузьких ліній (рис. 6.6, лінії 2, 3, 4, 5). Енергія випромінювальної рекомбінації вільного екситона показана як лінія 1.

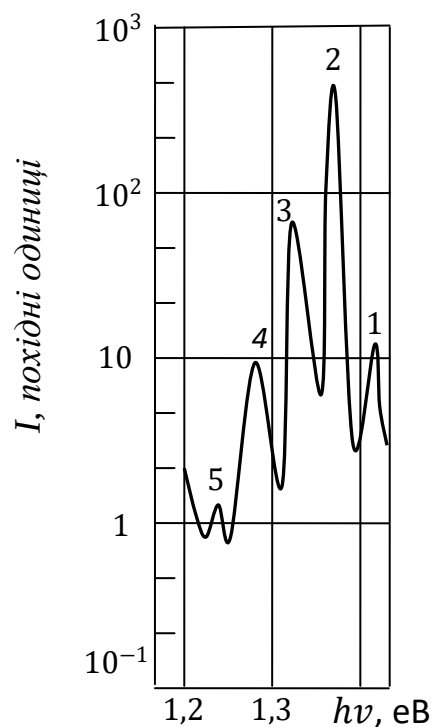


Рис. 6.6. Спектр фотолюмінесценції InP
(пояснення в тексті)

6.5. Люмінесценція напівпровідників в результаті рекомбінації за схемою зона дозовлених енергій – енергетичний рівень домішки

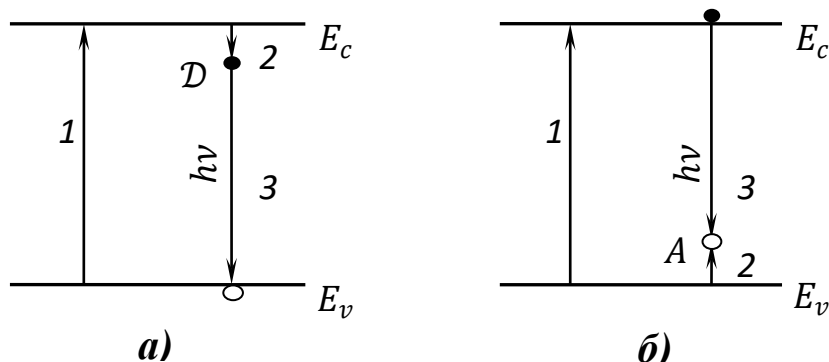


Рис. 6.7. Випромінювальні переходи між зоною та домішковими станами

Як слідує з *рис. 6.7, а, б*, у напівпровідниках можуть здійснюватись акти випромінювальної рекомбінації електрона із донорного рівня у валентну зону (*а*), а також із зони провідності на акцепторний рівень (*б*). Для цього необхідно, щоб і донорний, і акцепторний рівні були на достатній енергетичній відстані від країв своїх зон, і щоб захват дірки з валентної зони мав помітну ймовірність, незважаючи на те, що залишається справедливим співвідношення між поперечними перерізами захвата електронів і дірок $\sigma_n \gg \sigma_p$. Схема переходів на *рис. 6.7, а* реалізується наступним чином. Спочатку в результаті фундаментального збудження здійснюється *перехід 1*, далі електрон із зони провідності захоплюється на енергетичний рівень донора *D* (*перехід 2*). Завершує схему переходів рекомбінація електрона із донора *D* з діркою у валентній зоні (*перехід 3*), під час якої випромінюється фотон з енергією $h\nu$.

На *рис. 6.7, б* представлена інша схема, в якій задіяний локальний енергетичний рівень акцептора *A*, розташований на достатній енергетичній відстані від E_v так, що ймовірність захоплення електрона на нього була значущою, але продовжувало б виконуватись співвідношення $\sigma_p \gg \sigma_n$. Тоді випромінювальна

рекомбінація буде мати місце в результаті переходу електрона із зони провідності на рівень A , де він анігілює з діркою, що була туди попередньо захоплена.

Якщо мають місце прямі переходи, то енергія випроміненого фотона буде визначатись як різниця

$$h\nu = E_g - E_{\text{іон}} \quad (6.5)$$

($E_{\text{іон}}$ – енергія іонізації домішкового рівня).

У напівпровідниках з непрямою забороненою зоною в переходах зона провідності - акцептор повинен брати участь фонов. Тому енергія випроміненого фотона у випадку непрямих переходів визначається наступним чином:

$$h\nu = E_g - E_{\text{іон}} - E_p \quad (6.6)$$

(E_p – енергія фонуна, що бере участь у рекомбінаційному процесі).

Зростання у напівпровіднику концентрації атомів домішки або власних дефектів приводить до розмивання їх локального енергетичного рівня в деякому енергетичному інтервалі у забороненій зоні. Це, у свою чергу, обумовлює трансформацію смуги люмінесцентного випромінення від вузької смуги до широкої смуги.

6.6. Люмінесценція донорно-акцепторних пар

У напівпровіднику існують як донорні, так і акцепторні домішки (D, A на рис. 6.8). Положення їх енергетичних рівнів у забороненій зоні визначається енергією цих атомів в структурі напівпровідника (для донора $E_{\text{іон}} = E_d$, для акцептора $E_{\text{іон}} = E_a$).

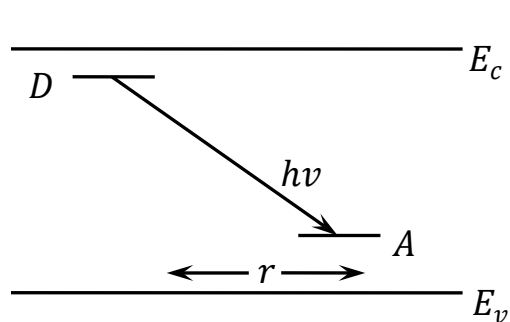


Рис. 6.8. Донорно-акцепторні переходи

Поки концентрація атомів домішок мала (до 10^{15} см^{-3}), їх можна розглядати як ізольовані частинки у структурі напівпровідника. Якщо концентрація дефектів стає помітно більшою, то їх атоми починають взаємодіяти між собою. Пара атомів, яка складається із

взаємодіючих між собою донора та акцептора, називається донорно-акцепторною парою (рис. 6.8). Така донорно-акцепторна пара (ДАП) створює у забороненій зоні напівпровідника локальні енергетичні рівні люмінесцентних спектрів (рис. 6.9).

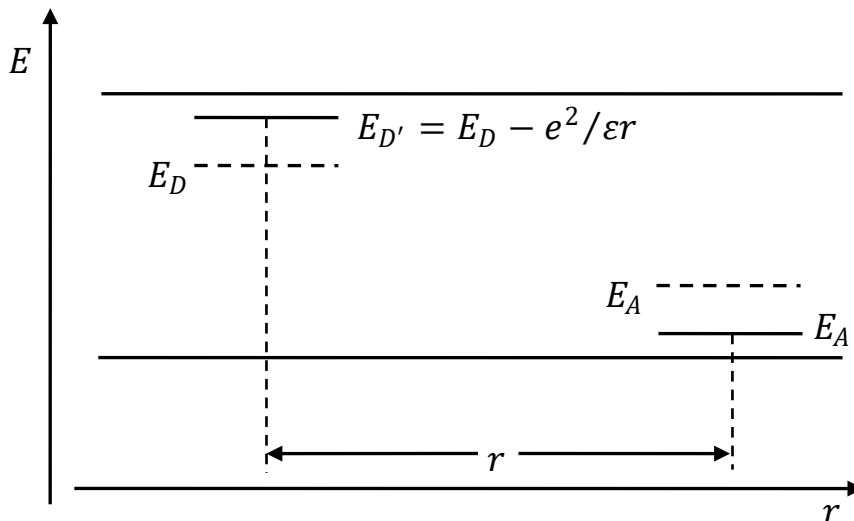


Рис. 6.9. Зміна енергії іонізації домішок у присутності іонізованого домішкового центру іншого знаку

Властивості ДАП залежать від відстані r між атомами донора і атомами акцептора, яку називають також радіусом донорно-акцепторної пари у напівпровіднику. Саме радіус r в ДАП визначає енергію зв'язку електрона і дірки, локалізованих на ДАП.

Якщо на ізольований донор у напівпровіднику захопився із зони провідності електрон, то виділилась енергія E_d . Однак, у випадку ДАП, поруч з донором на відстані r присутній іонізований акцептор, який в силу кулонівської взаємодії $e^2 / \epsilon r^2$ має відштовхувати електрон. Тому виділяється енергія $E_d - \frac{e^2}{\epsilon r^2}$; (ϵ – відносна діелектрична проникність). Наступним етапом буде захват дірки у присутності вже нейтрального донора. У цьому випадку взаємодія дірки з акцептором контролюється силою Ван-дер-Ваальса $W(r)$, і в результаті взаємодії виділяється енергія $E_a - W(r)$. Рекомбінація між

електроном на донорі та діркою на акцепторі завершує акт народження та випромінення фотона з енергією $h\nu$. Таким чином, система повертається у початковий стан, в якому донор і акцептор іонізовані.

Оскільки енергія Ван-дер-Ваальса пропорційна r^{-6} і значима лише для малих величин r , то починаючи з $r = 10 - 12 \text{ \AA}$ для опису енергії фотона, випроміненого в результаті люмінесцентної рекомбінації на ДАП, достатньо рівняння

$$h\nu_r = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (6.7)$$

Отже взаємодія D та A в ДАП (рис. 6.8), як слідує із (6.7), зміщує енергетичне положення в забороненій зоні як донора, так і акцептора (рис. 6.9). В результаті такої взаємодії енергія зв'язку електрона на донорі, який знаходиться на відстані r від акцептора в ДАП (рис. 6.9) буде:

$$E_{D'} = E_d - \frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (6.8)$$

Аналогічно для дірки на акцепторі в ДАП (рис. 6.9) енергія зв'язку є:

$$E_{A'} = E_a - \frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (6.9)$$

Атоми домішок в кристалічній структурі напівпровідника займають дискретні місця: або вузли ґратки, або розташовуються у міжвузлах. Звідси слідує, що і відстань r у ДАП змінюється на Δr дискретно. В результаті в спектрі люмінесценції ДАП спостерігають дискретні лінії випромінення.

6.7. Кінетика затухання люмінесценції напівпровідників

Число актів випромінювальної рекомбінації електронів в секунду є $\frac{dn}{dt}$, і воно може бути пропорційним n , в інших випадках пропорційним n^2 . Інтенсивність люмінесценції $I_{\text{л}}$ пропорційна швидкості випромінювальної рекомбінації, тобто

$$I_{\text{л}} \sim -\frac{dn}{dt} \sim n_1 n^2. \quad (6.10)$$

Знак $(-)$ використаний, щоб показати, що інтенсивність люмінесценції зменшується у часі після вимкнення світла, збуджуючого напівпровідник. Таким чином, заздалегідь приймається, що після вимкнення збуджуючого світла люмінесцентне випромінювання не зникає миттєво, а зменшується з часом за певним законом.

Мономолекулярна люмінесценція. У цьому випадку процес поглинання фотона збуджуючого світла і випромінювання фотона, обумовленого випромінювальною рекомбінацією, відбувається на одному і тому ж центрі. В такій схемі концентрація збуджених електронів після вимкнення світла зменшується з часом за експоненціальним законом

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.11)$$

(n_0 – концентрація збуджених електронів в момент вимкнення світла $t = 0$, τ – час життя електрона на збудженому рівні центра.

Із співставлення (6.10) та (6.11) слідує, що інтенсивність мономолекулярної люмінесценції після вимкнення збудження зменшується за експоненціальним законом

$$I_{\text{л}} \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.12)$$

Цей процес характеризується постійною часу τ .

Рекомбінаційна люмінесценція.

а) *Низький рівень збудження напівпровідника.* У цьому випадку концентрація надлишкових нерівноважних електронів значно менша за концентрацію рівноважних носіїв заряду

$$\Delta n \ll n_0 + p_0.$$

Використовуючи випадок, коли інтенсивність люмінесценції пропорційна концентрації вільних носіїв заряду у першому ступені будемо мати

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}. \quad (6.13)$$

Відповідно до (6.11) в (6.13)

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.14)$$

В (6.14) Δn – концентрація надлишкових електронів в момент вимкнення світла $t = 0$, а τ – час їх життя.

Виходячи із (6.14) для інтенсивності люмінесценції отримаємо, що її величина експоненціально зменшується з часом

$$I_{\text{л}} = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (6.15)$$

Такий вид випромінення, що описується виразом (6.15) називають мономолекулярним рекомбінаційним випроміненням.

б) *Високий рівень збудження напівпровідника.* В області високого рівня збудження виконується співвідношення $\Delta n \gg n_0 + p_0$. Відповідно до (6.10) $I_{\text{л}}$ пропорційне квадрату концентрації надлишкових електронів і можна записати відповідно рівняння

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma_r \Delta n^2. \quad (6.16)$$

Звідси отримаємо вираз, який описує зменшення концентрації надлишкових носіїв струму з часом

$$\Delta n = \frac{\gamma_r \Delta n_0}{1 + \gamma_r \Delta n_0 t} \quad (6.17)$$

(γ_r – коефіцієнт рекомбінації). Використовуючи (6.10), (6.16) та (6.17) для залежності інтенсивності люмінесценції від часу з моменту виключення світла, маємо

$$I_{\text{л}} = \frac{\gamma_r^2 \Delta n_0^2}{(1 + \gamma_r \Delta n_0 t)^2} \sim \frac{1}{t^2}. \quad (6.18)$$

З (6.18) слідує, що з моменту виключення збудження напівпровідника, інтенсивність люмінесценції зменшується по квадратичній гіперболі. Таку люмінесценцію називають бімолекулярним рекомбінаційним випроміненням.

Мономолекулярне та бімолекулярне люмінесцентні випромінювання також по-різному залежать від інтенсивності збуджуючого світла, яке вимикається в момент часу $t = 0$. Швидкість змін з часом інтенсивності мономолекулярної (внутрішньоцентрової) люмінесценції не залежить від інтенсивності зовнішнього збудження напівпровідника. Темп зміни інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції буде тим більшим, чим вищим буде рівень збудження напівпровідника в момент виключення світла $t = 0$.

6.8. Температурне гасіння люмінесценції у напівпровідниках

Для напівпровідників характерно, що ймовірність невидимувальних рекомбінаційних переходів P_{nr} значно зростає із збільшенням температури

$$P_{nr} = P_{nr0} \exp(-E'/kT). \quad (6.19)$$

При цьому ймовірність випромінювальних рекомбінаційних переходів P_r від температури не залежить. Тому інтенсивність люмінесценції із зростанням температури буде зменшуватись. Це явище отримало назву *температурне гасіння люмінесценції (ТГЛ)*. Квантовий вихід люмінесценції описується виразом

$$\eta = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}}. \quad (6.20)$$

У виразах (6.19) та (6.20) E' – енергія активації температурного гасіння люмінесценції, P_{nr0} – не залежить від температури.

З виразів (6.14) та (6.20) слідує, що температурна залежність квантового виходу люмінесценції із зростанням температури зменшується

$$\eta = \frac{1}{1 + C_0 \exp(-E'/kT)}. \quad (6.21)$$

В (6.21) $C_0 = P_{nr0}/P_r = \text{const.}$

6.8.1. Мономолекулярне випромінювання. Внутрішньоцентрова випромінювальна рекомбінація

У випадку внутрішньоцентрової випромінювальної рекомбінації температурне гасіння люмінесценції відбувається зі зростанням температури за рахунок зростання ймовірності безвидимувальних переходів (6.19) всередині центра світіння, тобто має місце так зване *внутрішнє гасіння*. Процес внутрішнього температурного гасіння люмінесценції можна описати за допомогою конфігураційної діаграми на *рис. 6.10*.

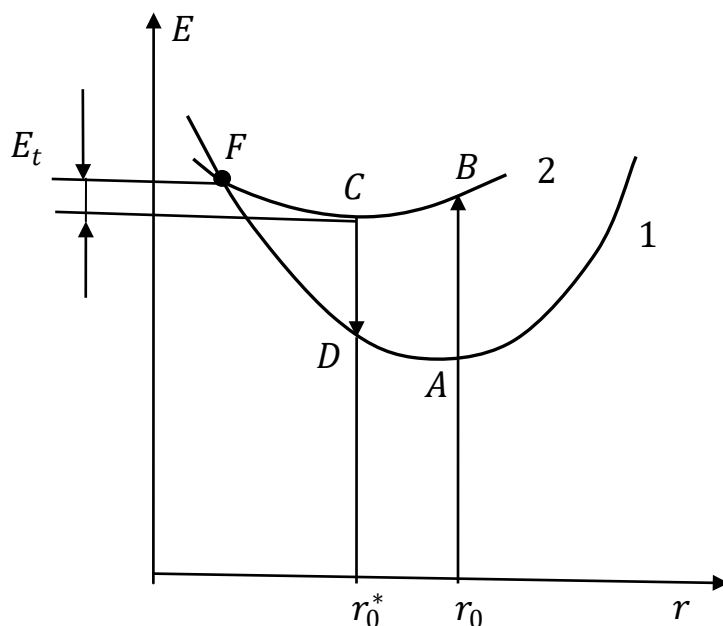


Рис. 6.10. Модель конфігураційних кривих люмінесценції

Енергія основного стану атома показана *кривою 1*, а збуджений стан описується *кривою 2*, які відображують залежність енергії від конфігураційної координати r . Конфігураційна координата відповідає відстані даного центра світіння від найближчих сусідів та суттєво залежить від їх теплових коливань. У такій схемі електрон після збудження, що показане як перехід AB , може повернутись в основний стан двома шляхами: а) завдяки переходу CD , при якому випромінюється фотон; б) через точку F з наступними переходами FA , під час яких випромінюється фонон, тобто зменшується енергія електрона завдяки виділенню тепла.

При такому механізмі температурного гасіння люмінесценції вихід люмінесценції буде описуватись рівнянням (6.21), в якому енергія активації E' є величиною, необхідною для переведення електрона у збуджений стан.

6.8.2. Температурне гасіння рекомбінаційної люмінесценції

Рекомбінаційна люмінесценція реалізується завдяки випромінювальній рекомбінації електронів із зони провідності на локальних енергетичних рівнях, розташованих у нижній половині забороненої зони, неподалік від верхньої межі валентної зони (рис. 6.11).

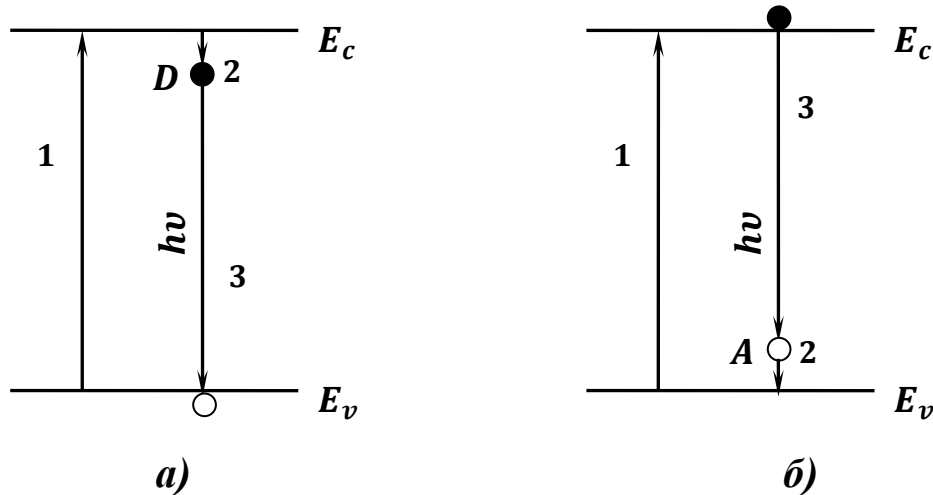


Рис. 6.11. Випромінювальні переходи між зоною и домішковими станами

У такій схемі причиною температурного гасіння люмінесценції може бути теплове переведення електрона з валентної зони на центр випромінювальної рекомбінації (рис. 6.11, б). У такому разі електрон, який був раніше квантом світла, переведений до зони провідності, вже не може випромінювально повернутись на своє місце, бо воно вже зайнято електроном, переведеним туди теплом з валентної зони. Тому електрон із зони провідності після певного часу міграції по зоні провідності рекомбінує без випромінення через інші центри невивипромінювальної рекомбінації напівпровідника. Такий процес називають *зовнішнім гасінням*. У такому випадку температурного гасіння рекомбінаційної люмінесценції для квантового виходу люмінесценції характерна наступна залежність від температури:

$$\eta = \frac{1}{1 + A_0 T^c} . \quad (6.22)$$

В (6.22) величини A_0 та c від температури не залежать.

6.8.3. Залежність яскравості люмінесценції від температури

Як за умови зовнішнього гасіння, так і в процесі внутрішнього температурного гасіння люмінесценції, залежність її величини від температури добре описується формулою

$$L(T) = L_0 [1 + C \exp(-E_T/kT)] \quad (6.23)$$

(L_0 – яскравість люмінесценції при $T = 0$ K).

Якщо має місце внутрішнє температурне гасіння люмінесценції, то параметр E_T слід розглядати як енергетичну відстань від мінімуму енергії збудженого стану центру світіння (крива 2, рис. 6.10) до рівня енергії, при якому електрон зі збудженого стану може перейти в основний (крива 1) без випромінювання фотона (точка F на рис. 6.10).

У разі зовнішнього температурного гасіння яскравості люмінесценції параметр E_T являє собою енергетичну відстань від локального енергетичного рівня випромінювальної рекомбінації до тієї дозволеної зони енергії, взаємодія з якою приводить до температурного гасіння яскравості люмінесценції.

6.9. Статистика Рідлі-Шоклі у люмінесценції

У попередніх розділах під час розгляду фотоелектронних процесів у напівпровідниках на прикладі їх фотопровідності статистика Рідлі-Шоклі була застосована для аналізу залежності часу життя нерівноважних носіїв струму від положення рівня Фермі в забороненій зоні. При цьому розглядався суцільний рекомбінаційний потік, який не розділявся в аналізі на невипромінювальну та випромінювальну його частини.

Розгляд люмінесценції у напівпровідниках показує, що потоки невипромінювальної та випромінювальної рекомбінації можуть конкурувати за нерівноважні носії заряду, збуджені зовнішнім джерелом світла.

Крім того, люмінесценція відноситься до фотоелектронних процесів, які відбуваються у відсутності прикладеного зовнішнього електричного поля. Для її вивчення достатньо реєструвати зміни яскравості світіння. В той час як для вивчення фотопровідності

необхідна наявність прикладеного зовнішнього електричного поля і, таким чином, це є фотоелектричним процесом.

Тому виділення люмінесценції, як випромінювальної частини рекомбінаційного потоку, для аналізу за допомогою статистики Шоклі-Ріда є самостійною задачею.

Як і раніше, розглядається модель напівпровідника з одним типом центрів рекомбінації, у даному випадку випромінювальної рекомбінації (рис. 6.12).

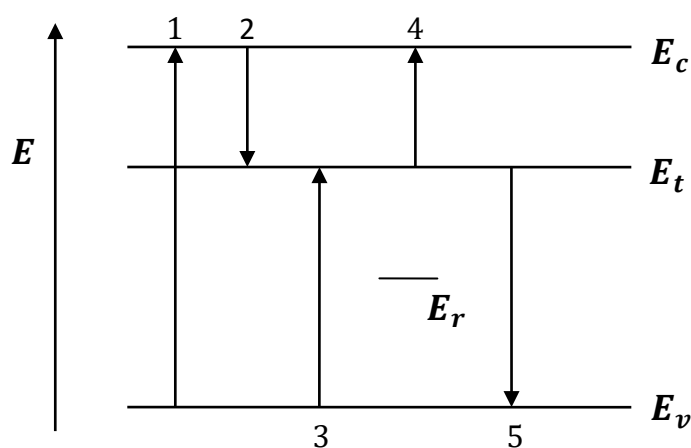


Рис. 6.12. Зонна схема напівпровідника з одним типом пасток.
Типи переходів: 1 – генерація пари електрон-дірка; 2 – захват електрона пасткою; 3 – захват дірки пасткою; 4 – повернення електрона у зону провідності; 5 – повернення дірки у валентну зону

На рис. 6.12 він позначений E_r і може бути або нейтральним, або одноразово зарядженим.

Таким чином, в моделі маються три типи електронних станів, а саме, межа зони провідності E_c , валентної зони E_v та локальний енергетичний рівень центру випромінювальної рекомбінації E_r у забороненій зоні (рис. 6.12).

Розглянемо напівпровідник n -типу, тобто у якого $n \gg p$, та в якому переважає наступний механізм випромінювання рекомбінації: на рівень E_r спочатку захоплюється електрон, а потім дірка. Оскільки

$p \ll n$, то за час очікування дірки деякі електрони можуть повернутися до зони провідності.

Ефективність випромінювальної рекомбінації на E_r залежить від ймовірності захоплення на центр електрона та дірки, а також конкурування між процесом повернення електрона до зони провідності і захватом дірки на центр E_r .

Ймовірність захоплення центром E_r електрона f_r визначається розподілом електронів по енергіям у напівпровіднику. Тоді кількість рекомбінаційних центрів вільних від електронів буде

$$N_r (1 - f_r) . \quad (6.24)$$

З урахуванням (6.24) інтенсивність захоплення електронів на центр випромінювальної рекомбінації буде

$$R_3 = \gamma_n n N_r (1 - f_r) . \quad (6.25)$$

(γ_n – коефіцієнт захоплення електрона центром E_r).

Інтенсивність термічного звільнення електронів з цих же центрів E_r

$$R_I = \beta_n f_r N_r \quad (6.26)$$

(β_n – коефіцієнт термічної іонізації центра E_r).

Тоді для швидкості зміни концентрації електронів у зоні провідності можна записати

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = -\eta KI + R_3 - R_I ,$$

або з урахуванням (6.25) та (6.26)

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = -\eta KI + \gamma_n n N_r (1 - f_r) - \beta_n f_r N_r \quad (6.27)$$

(I – інтенсивність збуджуючого світла, K – коефіцієнт його поглинання напівпровідником, η – квантовий вихід, який визначає ймовірність утворення фотоном електронно-діркової пари).

У рівнянні (6.27) перший член справа описує швидкість генерації електронно-діркових пар світлом у напівпровіднику; другий член – це швидкість захоплення електронів із зони провідності на центри E_r ; третій член показує швидкість звільнення електронів з центрів рекомбінації, які туди були попередньо захоплені. Знак «–» у лівій частині рівняння свідчить про те, що результатом конкурентної

взаємодії усіх трьох процесів записаних справа є зменшення концентрації нерівноважних електронів у зоні провідності.

Після перегрупування членів у правій частині (6.27) отримуємо

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = \eta KI + \gamma_n N_r [n(1 - f_r) - n_1 f_r] . \quad (6.28)$$

Аналогічним чином маємо для дірок у валентній зоні

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = -\eta KI + \gamma_p N_r [pf_r - p_1(1 - f_r)] . \quad (6.29)$$

В рівняннях (6.28) та (6.29), відповідно

$$n_1 = N_c \exp[-(E_c - E_r)/kT] \quad (6.30)$$

рівноважна концентрація електронів у зоні провідності, коли рівень Фермі співпадає з енергетичним положенням рівня випромінювальної рекомбінації;

$$p_1 = P_v \exp[E_v - E_r/kT] \quad (6.31)$$

рівноважна концентрація дірок у валентній зоні за умови, що рівень Фермі співпадає з енергетичним положенням рівня випромінювальної рекомбінації.

Якщо концентрація центрів рекомбінації значно менша за концентрацію нерівноважних електронів $N_r \ll \Delta n$ ($\Delta n = n - n_0$), n_0 – рівноважна концентрація електронів, n – повна концентрація електронів у зоні провідності фотозбудженого напівпровідника), то умова електронейтральності спрощується до $\Delta n = \Delta p$. Це означає, що

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} , \quad (6.32)$$

і звідси слідує вираз для ймовірності заповнення рекомбінаційного центра E_r електроном

$$f_r = \frac{\gamma_n n + \gamma_p p_1}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)} . \quad (6.33)$$

Після підстановки (6.33) до (6.28) виходить, що

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{\gamma_n \gamma_p N_r (np - n_1 p_1)}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)} . \quad (6.34)$$

За допомогою (6.34) та з урахуванням, що у рівноважному стані у напівпровіднику виконуються $n_1 p_1 = n_i^2 = n_0 p_0$,

$$n_i^2 = N_c P_v \exp[-(E_c - E_v)/kT]$$

на основі рівняння

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (6.35)$$

визначається час життя.

$$\tau = -\frac{\Delta n}{dn/dt} = \frac{\gamma_n(n_0+n_1+\Delta n)+\gamma_p(p_0+p_1+\Delta p)}{\gamma_n\gamma_p N_r(n_0+p_0+\Delta n)} =$$

$$\frac{1}{\gamma_p N_r} \frac{n_0+n_1+\Delta n}{n_0+p_0+\Delta n} + \frac{1}{\gamma_n N_r} \frac{p_0+p_1+\Delta n}{n_0+p_0+\Delta n}. \quad (6.36)$$

Після введення в (6.36) позначень

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\gamma_p N_r}, \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\gamma_n N_r}$$

отримується формула Шоклі-Ріда-Холла

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_0+n_1+\Delta n}{n_0+p_0+\Delta n} + \tau_{n0} \frac{p_0+p_1+\Delta p}{n_0+p_0+\Delta p}. \quad (6.37)$$

При низькому рівні фотозбудження напівпровідника, тобто в умовах, коли концентрація надлишкових нерівноважних носіїв заряду Δn значно менша за концентрацію рівноважних носіїв заряду $n_0 + p_0$

$$\Delta n \ll n_0 + p_0$$

з (6.37) виходить, що час життя носіїв заряду

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_0+n_1}{n_0+p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0+p_1}{n_0+p_0}. \quad (6.38)$$

З (6.38) слідує, що в разі слабого фотозбудження напівпровідника ($\Delta n \ll n_0 + p_0$) час життя електронно-діркової пари не залежить від концентрації нерівноважних носіїв заряду. У цих умовах воно визначається концентрацією рівноважних носіїв заряду та положенням в забороненій зоні локального енергетичного рівня центру випромінювальної рекомбінації.

Використовуючи вираз (6.38), як і у випадку фотопровідності на залежності $\ell n \tau \div E_f$ можна виділити чотири області (рис. 6.13).

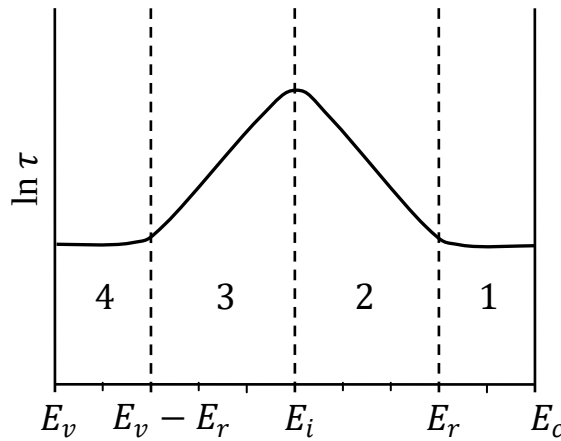


Рис. 6.13. Час життя неосновних носіїв заряду в залежності від положення рівня Фермі (ступеня і типу легування напівпровідника).

Цифрами помічені основні області для залежності $\ln \tau$ від положення рівня Фермі

1. Розглянемо напівпровідник n -типу, в якому $n_0 \gg p_0$, $n_0 \gg n_1$, $n_0 \gg p_1$. В такому напівпровіднику рівень Фермі має знаходитись між дном зони провідності та локальним енергетичним рівнем центру випромінювальної рекомбінації (рис. 6.13).

Виходячи з (6.38) час життя має бути

$$\tau = \tau_{p0} = \frac{1}{\gamma_p N_r}. \quad (6.39)$$

Це відповідає області 1 на рис. 6.13 і характерне для сильно легуваного напівпровідника n -типу, у якого, як видно з (6.39), час життя визначається часом життя неосновних носіїв заряду.

2. Слабколегований провідник n -типу. У такому напівпровіднику рівень Фермі знаходиться нижче за енергетичний рівень центра рекомбінації, але вище за середину забороненої зони E_i (рис. 6.13). При цьому $n_0 \gg p_0$, $n_0 \gg p_1$, $n_0 < n_1$: час життя електронно-діркової пари дорівнює

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_1}{n_0} = \tau_{p0} \exp\left(\frac{E_r - E_f}{kT}\right). \quad (6.40)$$

Час життя експоненціально зростає з пониженням рівня Фермі, що зменшує концентрацію електронів на центрах рекомбінації E_r , а, отже, ймовірність випромінювальної рекомбінації зменшується.

3. Напівпровідник *p*-типу провідності з малою концентрацією вільних дірок. У такому напівпровіднику рівень Фермі розташовується між серединою забороненої зони та інтервалом енергій $E_v - E_r$, тобто $E_v - E_r < E_f < E_i$ (рис. 6.13). За таких умов $p_0 \gg n_0$, $p_0 \gg p_1$, $n_1 > p_0$, а час життя електронно-діркової пари визначається як

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_1}{p_0} = \tau_{p0} \frac{N_c}{N_v} \exp\left[-(E_c + E_v - E_r - E_f)/kT\right]. \quad (6.41)$$

Як слідує із (6.41) для такого напівпровідника *p*-типу час життя електронно-діркової пари має експоненціально зменшуватись в міру зниження рівня Фермі від середини забороненої зони E_i (рис. 6.13).

4. У сильно легованому напівпровіднику *p*-типу рівень Фермі розташовується в забороненій зоні в енергетичному інтервалі між верхом валентної зони E_v і інтервалом $E_v - E_r$, тобто $E_v < E_f < E_v - E_r$ (рис. 6.13). Як і у першому випадку час життя електронно-діркової пари визначається часом життя неосновних носіїв заряду та не залежить від положення рівня Фермі (область 4, рис. 6.13)

$$\tau = \tau_{n0} = \frac{1}{\gamma_n N_r}. \quad (6.42)$$

Контрольні питання та завдання до Розділу 6

1. Розкрийте природу люмінісцентного випромінювання.
2. Якими властивостями володіє мономолекулярне випромінювання?
3. Опишіть основні закономірності випромінювання, яке має місце під час міжзонної рекомбінації.
4. Охарактеризуйте випромінювання, що відбувається під час рекомбінації на домішках.
5. Дайте визначення люмінесценції донорно-акцепторних пар. Опишіть їх характерні особливості.
6. Розгляньте характеристики кінетики затухання люмінесценції.
7. Порівняйте основні особливості температурного гасіння люмінесценції та температурного гасіння фотопровідності.

Розділ 7

ВПЛИВ ПАСТОК НА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

7.1. Вплив пасток на форму люксамперної характеристики напівпровідника

В Розділі 5 вже розглянуті особливості люксамперної характеристики напівпровідника з двома класами центрів рекомбінації. Розглянемо вплив пасток на форму люксамперної характеристики за допомогою зонної діаграми на *рис. 7.1*.

Припускається, що концентрація електронів, захоплених на пастки, настільки велика, що $n_t \gg n$. В області низького рівня збудження напівпровідника без пасток, тобто, коли $n \ll p_{r2}^{\circ}$, час життя нерівноважних електронів, як показано у Розділі 5, не буде залежати від інтенсивності освітлення. В такому випадку люксамперна характеристика (ЛАХ) є лінійною.

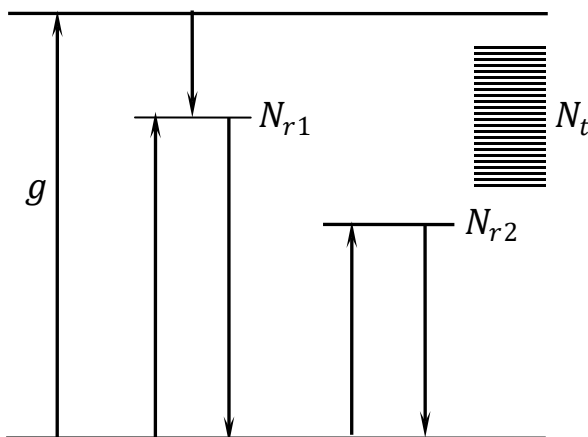


Рис. 7.1. Зонна схема напівпровідника з двома типами центрів рекомбінації та довільним розподілом електронних рівнів прилипання

Якщо концентрація дірок на центрах повільної рекомбінації (2-го класу) із збільшенням інтенсивності світла стає більшою за їх рівноважну концентрацію $p_{r2} > p_{r2}^{\circ}$, то спостерігається *перехід* люксамперної характеристики від лінійної з нахилом $a = 1$ до сублінійної, якій відповідає нахил $a = 1/2$. Умовою такого переходу на

ЛАХ напівпровідника без пасток є рівність концентрації вільних електронів у зоні провідності n , концентрації дірок на центрах повільної рекомбінації p_{r2} , тобто

$$n = p_{r2} . \quad (7.1)$$

У випадку, коли у напівпровіднику є пастки, їх вплив на форму *ЛАХ* проявляється в тому, що перехід від її лінійної ділянки до сублінійної відбувається за рівності суми концентрацій електронів в зоні провідності і на пастках n_t концентрації дірок на центрах повільної рекомбінації, тобто

$$n + n_t = p_{r2} . \quad (7.2)$$

Зазвичай концентрація електронів на пастках значно більша за концентрацію їх у зоні провідності:

$$n_t \gg n . \quad (7.3)$$

У такому разі у напівпровіднику, в якому значна концентрація пасток N_t , а значить і n_t , перехід від лінійної *ЛАХ* до сублінійної відбувається при менших концентраціях вільних електронів n в зоні провідності, як слідує з (7.2). Однак цей перехід відбувається не при менших інтенсивностях, ніж у випадку відсутності пасток у напівпровіднику.

Розглянемо високофоточутливий напівпровідник, який знаходиться під дією фотозбудження з низькою інтенсивністю світла. В таких умовах через центри повільної рекомбінації (2-го класу) проходить значна частина рекомбінаційного потоку так, що можна записати:

$$g = n\gamma_{n2}p_{r2} . \quad (7.4)$$

Врахуємо рівняння (7.2), що є умовою зарядової нейтральності і разом з (7.4) отримаємо вираз для часу життя вільних електронів

$$\tau_n = \frac{n}{g} = \frac{1}{\gamma_{n2}n_t(n,T)} . \quad (7.5)$$

В (7.5) береться до уваги, що концентрація електронів на пастках залежить від їх концентрації в зоні провідності та від температури.

Умова високої інтенсивності освітлення напівпровідника означає, що центри повільної рекомбінації повністю зайняті дірками

$N_{r2} = p_{r2}$. В такому разі основним стає рекомбінаційний потік, що проходить через центри швидкої рекомбінації N_{r1} (1-го класу), який і визначає час життя фотозбуджених електронів

$$g = n\gamma_{n1}p_{r1}. \quad (7.6)$$

Люксамперна характеристика за таких умов знову має нахил рівний $1/2$.

Відповідно, в розглянутому випадку умова зарядової нейтральності була

$$n + n_t = p_{r1}. \quad (7.7)$$

Припускаючи, що у таких умовах фотозбудження все ще справедливе співвідношення (7.3), із рівнянь (7.6) та (7.7) отримаємо, що час життя нерівноважних електронів визначається параметрами центрів швидкої рекомбінації та пасток:

$$\tau_n = \frac{n}{g} = \frac{1}{\gamma_{n1}n_t(n,T)}. \quad (7.8)$$

З рівнянь (7.7) та (7.8) слідує, що *сублінійна ділянка ЛАХ і при високій інтенсивності фотозбудження напівпровідника теж буде спостерігатись при менших концентраціях вільних електронів в зоні провідності напівпровідника з пастками у порівнянні із безпастковим зразком.*

Як показано в Розділі 5, за певних умов у безпастковому напівпровіднику на ЛАХ може спостерігатись ділянка надлінійної залежності фотоструму від інтенсивності освітлення (рис. 5.11). У напівпровіднику із пастками такі особливості ЛАХ теж мають місце. Особливості їх спостереження полягають в тому, що необхідно брати до уваги ступінь заповнення пасток електронами. Візьмемо до уваги два крайніх випадки: 1) слабе заповнення пасток електронами; 2) сильне заповнення пасток електронами.

Використаємо інтенсивність світла, при якій центри повільної рекомбінації максимально заповнені дірками ($N_{r2} \approx p_{r2}$). Тоді основну роль в рекомбінаційному процесі відіграють центри швидкої рекомбінації. Саме тепер вони визначають стаціонарний час життя нерівноважних електронів. В такому разі умова рівності швидкостей

генерації і рекомбінації електронів у напівпровіднику буде мати вигляд рівняння (7.6), а рівняння зарядової нейтральності – (7.2).

Це можливо лише за виконання закладеної наперед умови великої асиметрії між коефіцієнтами захвату електронів на центри швидкої та повільної рекомбінації, тобто $\gamma_{n1} \gg \gamma_{n2}$.

У таких умовах центри повільної рекомбінації практично не впливають на рекомбінаційний потік, але можуть спричиняти виникнення температурного гасіння фотоструму. Це можливо тому, що дірки на центрах N_{r2} можуть мати більшу ймовірність, бути термічно збудженими до валентної зони, аніж прорекомбінувати з вільним електроном на центрі N_{r2} . З валентної зони такі дірки підхоплюються у рекомбінаційний потік через центри N_{r1} . Центри швидкої рекомбінації N_{r1} , як було показано в Розділі 5, температурного гасіння не спричиняють.

Виміряна у таких умовах люксамперна характеристика буде прямою лінією, якщо її побудувати у подвійних логарифмічних координатах.

1. *Слабке заповнення пасток електронами.* При збільшенні інтенсивності світла концентрація вільних електронів у зоні провідності та концентрація електронів на пастках зростають пропорційно інтенсивності збудження, нахил $ЛАХ$ дорівнює 1, тобто вона є лінійною.

2. *Велика заповненість пасток електронами.* Із збільшенням інтенсивності світла концентрація фотозбуджених вільних електронів у зоні провідності може зростати у значну кількість разів, в той час як концентрація електронів на пастках майже не змінюється завдяки їх попередній, майже повній заповненості. $ЛАХ$ стає надлінійною з нахилом значно більшим 1.

Отже, нахил $ЛАХ$ залежить від температури напівпровідника, концентрації вільних електронів у зоні провідності та від наявності та заселеності електронами пасток у забороненій зоні.

7.2. Залежність від температури фотоструму за наявності у напівпровіднику пасток для електронів

Розглянемо зонну схему напівпровідника на *рис. 7.2* з двома типами центрів рекомбінації N_{r1} та N_{r2} та довільним набором пасток для електронів $N_t(E)$. На відміну від *рис. 7.1* у даному випадку концентрація квазінеперервно розподілених $N_t(E)$ різко зростає при наближенні до дна зони провідності, наприклад, як одна із можливостей – експоненціально.

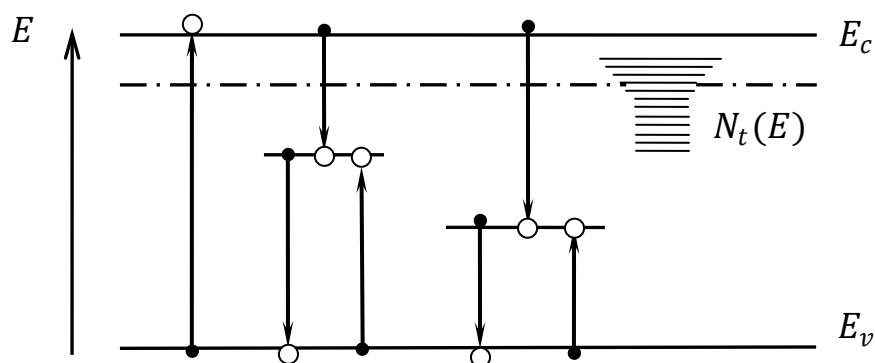


Рис. 7.2. Зонна схема напівпровідника з двома типами центрів рекомбінації і квазінеперервно розподіленими по енергіях рівнями центрів прилипання

Концентрація електронів, захоплених на рівень пастки з енергією E_t , отримується множенням щільності пасткових рівнів $N_t(E)$ на величину функції Фермі-Дірака при цій же величині енергії. Загальна концентрація електронів, захоплених усіма пастками, тоді отримується інтегруванням

$$n_t(n, T) = n \int_0^{\infty} \frac{N_t(E) dE}{n + N_c \exp(-E/kT)}. \quad (7.9)$$

У виразі (7.9) енергія E відраховується від дна зони провідності вниз до даного енергетичного рівня центру захоплення електрона. У підінтегральний вираз входить експоненціальний член, що зі зростанням температури швидко зменшується. Тому верхня межа інтегрування, що має дорівнювати величині енергетичного

положення рівноважного рівня Фермі, приймається рівною безмежності.

У Розділі 5 було показано, що швидкість зміни концентрації вільних фотозбуджених електронів у зоні провідності визначається швидкістю генерації електронно-діркових пар та швидкою і повільною рекомбінаціями на N_{r1} та N_{r2} :

$$\frac{dn}{dt} = g - n\gamma_{n1} p_{r1} - n\gamma_{n2} p_{r2} . \quad (7.10)$$

В умовах стаціонарного процесу

$$\frac{dn}{dt} = 0 \quad (7.11)$$

Тоді отримуємо для стаціонарного стану із (7.10) та (7.11)

$$g = n\gamma_{n1} p_{r1} + n\gamma_{n2} p_{r2} . \quad (7.12)$$

Рівняння (7.12) показує, що в умовах стаціонарного процесу швидкість генерації електронно-діркових пар врівноважується швидкістю рекомбінації фотозбуджених носіїв через обидва канали рекомбінації.

Для цього випадку умова зарядової нейтральності буде:

$$n + n_t(n, T) = p + p_{r1} + p_{r2} . \quad (7.13)$$

Вираз (7.13) свідчить, що сума концентрацій вільних електронів та електронів, захоплених на пастках, дорівнює сумі концентрацій вільних дірок у валентній зоні та дірок на центрах швидкої та повільної рекомбінації відповідно.

У рівнянні (7.12) p_{r1} та p_{r2} – це стаціонарні концентрації дірок на центрах швидкої та повільної рекомбінації. Їх значення отримується шляхом прирівнювання швидкості захоплення електронів даним центром рекомбінації до швидкості захоплення дірки з валентної зони на цей же центр. Інтенсивність зворотних переходів дірок з N_{r1} та N_{r2} до валентної зони завдяки термічному збудженню визначається ймовірностями таких переходів. Вказані термічно стимульовані переходи на *рис. 7.2* показані як переходи електронів на енергетичні рівні центрів рекомбінації швидкої (E_1) та повільної (E_2) рекомбінації. Аналогічним чином захоплення дірки з

валентної зони на центр рекомбінації представляється як перехід електрона з рекомбінаційного енергетичного рівня у валентну зону.

Розглянемо вплив пасток на температурну залежність фотоструму напівпровідника, зонна діаграма якого показана на *рис. 7.2*. Для аналізу візьмемо декілька характерних випадків.

1. *Кількість електронів на пасткових рівнях нижче квазірівня Фермі і значно більше їх кількості у вільному стані та на рівнях пасток вище квазірівня Фермі разом узятих.* Тоді слід вважати, що

$$n + n_t = \text{const.} \quad (7.14)$$

Ця величина за поставленої умови є незалежною від температури. В такому випадку *концентрація вільних електронів в зоні провідності при незмінній інтенсивності світла у напівпровіднику буде незалежною від температури.*

На основі отриманого результату порівняння умови початку температурного гасіння фотоструму у напівпровідниках із пастками і без них, якщо обидва є в однакових умовах, приводить до висновку, що *початок ТГФ за наявності пасток буде починатись при вищих температурах.* Оскільки фотострум при цьому збільшується пропорційно інтенсивності світла, то *люксамперна характеристика напівпровідника з пастками в таких умовах буде лінійною, її нахил буде рівний 1.*

2. *Концентрація електронів на пастках нижче квазірівня Фермі така мала, що нею нехтуємо в порівнянні з концентрацією електронів на пастках вище квазірівня Фермі.* У такому разі *концентрація електронів, захоплених пастками, буде пропорційна концентрації вільних електронів в зоні провідності:*

$$n_t = n \frac{N_t}{N_c} \exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT}\right). \quad (7.15)$$

У разі пасток, енергетичні рівні яких квазінеперервно розподілені по енергіях, так само виконується умова (7.15), тобто

$$n_t \sim n. \quad (7.16)$$

Для цього необхідно лише, щоб щільність пасткових енергетичних рівнів різко зростала в міру наближення їх енергетичних станів до дна зони провідності, як це показано на *рис. 7.2*.

3. *Високофоточутливий стан напівпровідника*, коли основним є канал повільної рекомбінації, який забезпечує високе значення часу життя фотозбуджених електронів. У такому випадку рівняння рівності між швидкостями генерації електронно-діркових пар та рекомбінації (7.12) можна записати наступним чином:

$$g = n(n + n_t) \frac{\gamma_{n2}}{a_2}. \quad (7.17)$$

(a_2 – безрозмірний коефіцієнт, визначений у Розділі 5).

Якщо виконується припущення, що *концентрація вільних електронів n значно менша за концентрацію електронів на пастках*

$$n \ll n_t, \quad (7.18)$$

то тоді температурна залежність концентрації вільних електронів в зоні провідності буде експоненціальною

$$n = \left(\frac{a_2 g N_c}{\gamma_{n2} N_t} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{E_c - E_t}{kT} \right). \quad (7.19)$$

Із (7.19) слідує, що *фотострум у такому напівпровіднику буде експоненціально зростати з енергією активації, рівною енергетичній відстані між дном зони провідності і енергетичним положенням пастки в забороненій зоні $E_c - E_t$.*

Припустимо, що енергія термічної активації пасткових центрів $E_c - E_t$ невелика, а саме така, що їх термічне спустошення починається при температурах, значно менших за температуру початку ТГФ. Тому на початку вимірювань температурної залежності фотоструму буде спостерігатись експоненціальне зростання фотоструму з енергією активації $E_c - E_t$ аж до початку області ТГФ.

В зазначених умовах *ЛАХ є сублінійною, тобто фотострум зростає пропорційно $g^{1/2}$, що свідчить про квадратичний (бімолекулярний) механізм рекомбінації.*

4. *Концентрація пасток настільки мала, що концентрація вільних носіїв заряду n більша за концентрацію електронів, захоплених на пастки, тобто $n > n_t$.* Така умова може мати місце у фоточутливому напівпровіднику при високій інтенсивності його освітлення. Природно, що *при $n > n_t$ пастки практично не*

впливають на процеси рекомбінації. Тому фотострум стає незалежним від температури.

7.3. Основні відомості про термостимульовану провідність, обумовлену електронами на пастках

Під час оптичного збудження напівпровідника, одночасно з утворенням електронно-діркових пар, відбувається заповнення електронних і діркових пасток у його забороненій зоні утвореними нерівноважними носіями заряду. Припустимо, що напівпровідник знаходиться при такій низькій температурі, що електрон, захоплений пасткою, не може бути термостимульовано поверненим до зони провідності. Цей факт свідчить про те, що енергетичний рівень пастки знаходиться далі від зони провідності, ніж квазірівень Фермі (рис. 7.3). В таких умовах на енергетичних рівнях пасток E_t будуть накопичуватись і утримуватись захоплені електрони. Для того, щоб звільнити такі захоплені електрони, необхідно або підвищити температуру напівпровідника, або опромінити його світлом, енергія квантів якого дорівнює енергії, необхідній для переведення електронів з рівня E_t до зони провідності.

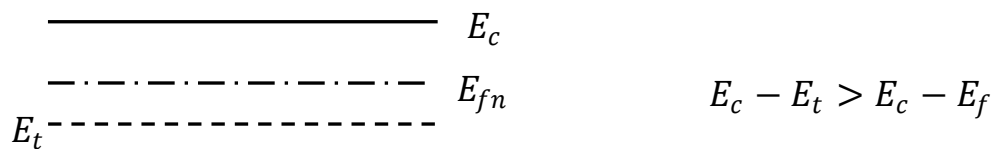
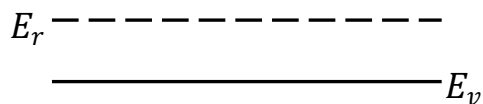


Рис. 7.3. Зонна діаграма напівпровідника з пастками E_t



В результаті звільнення електронів до зони провідності у напівпровідника зростає питома провідність, однак, лише тимчасово, тому що одночасно із звільненням електронів із рівнів E_t розпочинається їх рекомбінація на рівнях рекомбінації E_r .

Рекомбінація може продовжуватись до повної анігіляції звільнених електронів, якщо відсутні інші процеси.

Надлишкова провідність, утворена у напівпровіднику в результаті термічного звільнення до зони провідності електронів, попередньо накопичених на E_t , називається *термостимульованою провідністю (ТСП)*.

Експерименти по вивченню термостимульованої провідності дають інформацію про енергетичне положення рівнів пасток в забороненій зоні, площу поперечного перерізу захвату на них електронів, концентрацію даних пасток.

Для того, щоб експериментально отримати криву термостимульованої провідності, слід у напівпровідника «почистити» від електронів усі пастки. Тому його охолоджують до необхідної низької температури і потім у темноті вимірюють температурну залежність його провідності до найвищої температури експерименту.

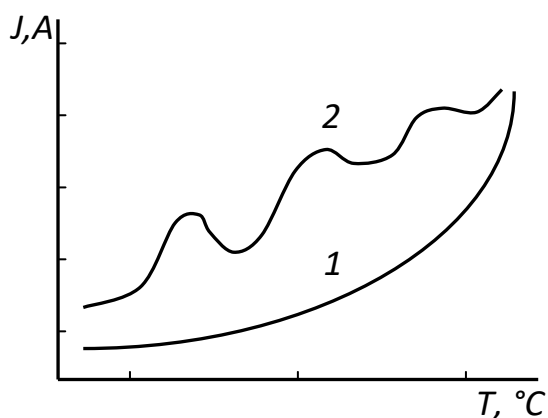


Рис. 7.4. Температурна залежність струму, що протікає через кристал після термічного спустошення центрів захоплення (1) і після освітлення при низькій температурі (2)

Якщо необхідно, то процедуру повторюють декілька разів, аж поки не отримують монотонну криву зростання струму із збільшенням температури у всьому температурному діапазоні (рис. 7.4, крива 1). Важливо, щоб нагрівання напівпровідника у всьому температурному інтервалі здійснювалось з однією і тією ж швидкістю (К/хв.), тоді крива 1 на рис. 7.4. буде температурною залежністю стаціонарної провідності напівпровідника. Після її фіксації напівпровідник знову охолоджується до найнижчої температури експерименту і

саме при цій температурі його освітлюють протягом часу, достатнього для заповнення пасток електронами. Далі знову вимірюється температурна залежність провідності напівпровідника. Якщо усі експериментальні заходи виконані вірно, то отримується крива 2 (рис. 7.4) з одним чи декількома максимумами, обумовленими звільненням електронів з пасток.

В подальшому беруть різницю між величинами провідностей, що відповідають кривій 2 та кривій 1 на рис. 7.4, і отримують криву, що відображає зміни термостимульованого струму в залежності від температури (рис. 7.5). Таку криву називають *спектром термостимульованої провідності*.

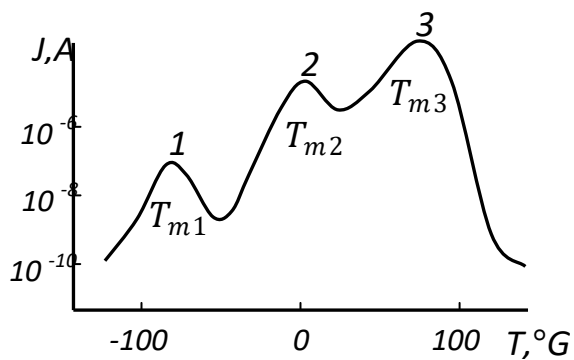


Рис. 7.5. Спектр термостимульованої провідності
(пояснення в тексті)

Результати вимірювань спектрів термостимульованої провідності аналізуються за допомогою зонної діаграми, зображеної на рис. 7.6, де пастки та рекомбінаційний центр представлені енергетичними рівнями у забороненій зоні.

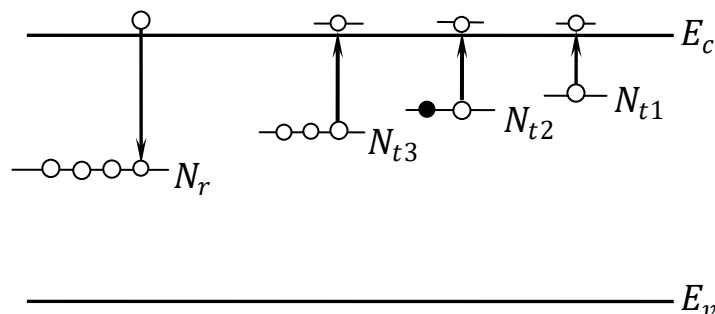


Рис. 7.6. Зонна схема, яка використовується для пояснення термостимульованої провідності

7.4. Термостимульоване звільнення електронів з пасток у відсутності повторного їх захвату

В залежності від параметрів пастки, вона може спричиняти повторний захват звільненого із неї електрона. Найпростіше поділити розгляд процесу і його аналіз на два крайніх випадки:

1) *відсутність повторного захвату*, тобто процес рекомбінації звільненого з пастки електрона є більш ймовірним, ніж повторний його захват пасткою. Для цього випадку можна записати умову його реалізації:

$$\frac{n}{\tau_n} \gg n v_n S_{nt} (N_t - n_t) . \quad (7.20)$$

У (7.20) зліва записана швидкість рекомбінації, а права частина нерівності відображає швидкість повторного захвату електрона пустою пасткою.

2) Якщо *повторний захват переважає* над рекомбінацією, то у (7.20) нерівність має бути змінена на зворотню:

$$\frac{n}{\tau_n} \ll n v_n S_{nt} (N_t - n_t) . \quad (7.21)$$

Отже, розглянемо *перший випадок*, коли повторним захватом можна знехтувати у порівнянні зі швидкістю рекомбінації електронів, звільнених з пасток в результаті нагрівання напівпровідника з постійною швидкістю так, що його температура змінюється відповідно до рівняння:

$$T = T_0 + \xi t . \quad (7.22)$$

(T_0 – початкова температура, t – час).

Швидкість зміни концентрації електронів на пастках за такої умови визначається часом життя електронів τ_n

$$-\frac{dn_t}{dt} = \frac{n}{\tau_n} . \quad (7.23)$$

Звідси

$$n = -\frac{dn_t}{dt} \tau_n . \quad (7.24)$$

Від’ємний знак перед dn_t/dt у (7.23) стоїть тому, що концентрація електронів на пастках з часом зменшується.

Через ймовірність термічного звільнення електрона із пастки теж можна визначити швидкість зменшення концентрації електронів на пастках

$$-\frac{dn_t}{dt} = \alpha n_t . \quad (7.25)$$

У (7.25)

$$\alpha_n = v_n S_{nt} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) . \quad (7.26)$$

По відношенню до часу життя τ_n припускається, що його величина в процесі залишається сталою. Таке можливо лише в тому випадку, коли у напівпровіднику крім пастки E_t є й інші пастки. Їх концентрація має бути такою великою і розташовані їх рівні мають бути так далеко від дна зони провідності, щоб спустошення пастки E_t від електронів практично не впливало на загальну кількість електронів на усіх пастках.

Інтегрування рівняння (7.25) за початкових умов $t = 0$, $n_t = N_t$ приводить до виразу

$$n_t(t) = N_t \exp(-\alpha_n t) . \quad (7.27)$$

Підставляючи (7.27) до (7.25) маємо

$$-\frac{dn_t}{dt} = -\alpha_n N_t \exp(-\alpha_n t) . \quad (7.28)$$

Використання (7.28) в (7.24) приводить до виразу

$$n(t) = \alpha_n \tau_n N_t \exp(-\alpha_n t) , \quad (7.29)$$

з якого слідує, що при постійній температурі термостимульована провідність експоненціально зменшується з часом.

Як видно з рис. 7.5, максимуми термостимульованої провідності досягаються при температурах T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} . Температура пов'язана зі швидкістю нагрівання ξ за допомогою виразу

$$\exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT_m}\right) = \frac{kT_m^2 v_n S_{nt} N_c}{\xi (E_c - E_t)} , \quad (7.30)$$

з якого видно, що при збільшені ξ в знаменнику справа, зростає T_m у показнику експоненти зліва для збереження рівності в (7.30). Це означає, що збільшення швидкості нагрівання приводить до зміщення максимуму термостимульованої провідності в сторону більших

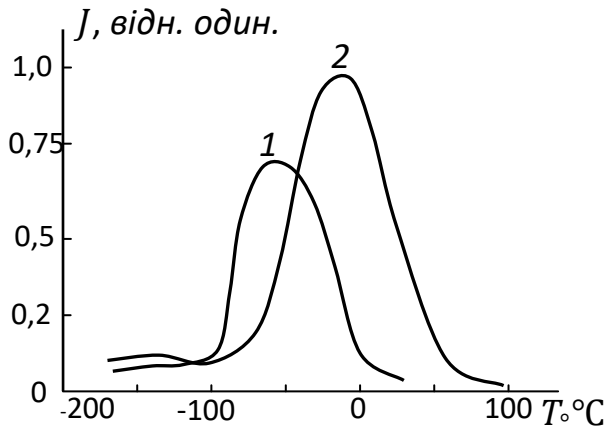


Рис. 7.7. Криві термостимульованого струму, отримані при малій (1) і великій (2) швидкостях нагрівання кристала

величин так, як показано на рис. 7.7.

Оскільки експоненціальна функція змінюється значно швидше, ніж квадратична, то варіації T_m^2 у знаменнику (7.30) можна вважати малозначущими в аналізі.

Отримавши два положення максимуму термостимульованої провідності для двох швидкостей нагрівання напівпровідника ξ_1 і ξ_2 можна обчислити енергію активації електрона із пастки

$$E_c - E_t = \frac{kT_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left(\frac{\xi_1 T_{m2}^2}{\xi_2 T_{m1}^2} \right). \quad (7.31)$$

Вираз (7.31) показує, що для визначення $E_c - E_t$ необхідно експериментальні дані представити в координатах $\ln \left(\frac{T_m^2}{\xi} \right) \div \frac{1}{T_m}$ і отримати пряму лінію, із нахилу якої і знаходиться значення $E_c - E_t$. Якщо продовжити цю пряму до перетину з віссю ординат, проведену через точку $\frac{1}{T_m} = 0$, то можна отримати величину

$$\ln \frac{E_c - E_t}{k v_n S_{nt} N_c},$$

за допомогою якої обчислюється величина площі поперечного перерізу захоплення електрона пасткою.

2. *Повторний захват електронів переважає над їх рекомбінацією.* Це означає, що час життя електрона в зоні провідності відносно рівня пастки помітно менший за час його життя відносно центра рекомбінації.

За такої умови встановлюється рівновага в обміні електронами між пасткою та зоною провідності, яка означає, що інтенсивність захоплення електронів на пастки

$$n \nu_n S_{nt} (N_t - n_t)$$

має бути рівною інтенсивності термічного звільнення електрона із пастки до зони провідності

$$n \nu_n S_{nt} (N_t - n_t) = n_t \nu_n S_{nt} n_1 \quad (7.32)$$

(n_1 , як і раніше, дорівнює $N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right)$).

Вираз (7.32) можна використати для знаходження концентрації електронів, що є на пастках

$$n_t = \frac{n N_t}{n + n_1}. \quad (7.33)$$

Якщо вважати, що заповнення пасток не дуже велике

$$N_t - n_t \approx N_t,$$

то зв'язок між концентрацією вільних електронів і захоплених електронів буде

$$\frac{n}{n_t} = \frac{n_1}{N_t}. \quad (7.34)$$

Оскільки концентрація захоплених на пастки електронів, в більшості випадків, значно більша за їх концентрацію в зоні провідності, то можна вважати, що

$$n_t \approx n + n_1.$$

Тоді (7.34) можна представити у вигляді

$$\frac{n}{n + n_t} = \frac{n_1}{N_t} \quad (7.35)$$

та записати кінетичне рівняння для опису швидкості зміни загальної концентрації електронів $n + n_t$. При цьому слід врахувати, що зменшення концентрації електронів в зоні провідності спричиняє відповідне зменшення їх концентрації на пастках

$$\frac{d}{dt} (n + n_t) = -\frac{n}{\tau_n} = -\frac{n + n_t}{\tau_n} \frac{n}{n + n_t}. \quad (7.36)$$

Врахувавши (7.35), будемо мати

$$\frac{d(n + n_t)}{n + n_t} = -\frac{n_1}{\tau_n N_t} dt. \quad (7.37)$$

Умова досягнення максимуму на кривій термостимульованої провідності у випадку переважання повторного захвата подібна тій, що була розглянута для випадку відсутності повторного захвата

$$\exp\left(\frac{E_c - E_t}{kT_m}\right) = \frac{kT_m^2 N_c}{\xi \tau_n N_t (E_c - E_t)} \quad (7.38)$$

за тією відмінністю від (7.30), що не дає можливості знайти параметр S_{nt} . Положення енергетичного рівня пастки в забороненій зоні визначається за допомогою (7.38) так само, як і у випадку виразу (7.30).

7.5. Термостимульована провідність напівпровідника із декількома типами пасток

Як видно з *рис. 7.6*, у напівпровіднику можуть бути присутні декілька типів пасток, які відрізняються їх характеристиками: концентрацією N_t , енергетичним положенням їх рівнів в забороненій зоні E_t , площею поперечного перерізу захвата електрона. Ці відмінності обумовлені тим, що пастки можуть мати різну природу, яка і визначає їх характеристики.

Кожній пастці відповідає своя температура максимуму на кривій термостимульованої провідності (*рис. 7.5*). Його положення визначається енергією активації пастки, тобто положенням в забороненій зоні її енергетичного рівня. Якщо енергетичні рівні пасток розташовані в забороненій зоні на енергетичній відстані 1-2 kT або менше, то їх максимумами будуть перекривати один одного і розділити їх буде практично неможливо. Тому метод термостимульованої провідності є практично ефективним, коли енергетичні відстані між рівнями пасток є досить значними.

При вивченні термостимульованої провідності слід враховувати особливості механізму реалізації цього фотоелектричного явища. Положення максимуму на кривій термостимульованої провідності, породженого конкретною пасткою, визначається співвідношенням між ймовірностями захоплення електрона на пастку та термічно стимульованого його звільнення назад у зону провідності. Присутність у напівпровіднику декількох типів пасток створює

можливість для звільненого з пастки електрона бути захопленим іншою пасткою ще до попадання його на центр рекомбінації.

Таким чином, можуть спостерігатись декілька випадків повторного захвата електронів пастками усіх наявних у напівпровіднику типів в залежності від співвідношення повторного захвата електронів на них та захвата на рекомбінаційні центри.

1. Ймовірність рекомбінації нерівноважних електронів більша за ймовірність їх захвата на будь-який тип пасток у напівпровіднику (рис. 7.8, а). Положення максимуму термостимульованої провідності та його висота для даної пастки не залежить від наявності усіх інших типів пастки. Цей процес відповідає випадку 1 п. 7.4, що описує процес у відсутності повторного захвата для напівпровідника з однією пасткою та одним центром рекомбінації.

2. Ймовірність повторного захоплення нерівноважних електронів глибшою пасткою більше ймовірності захоплення неглибокою пасткою та більше ймовірності рекомбінації.

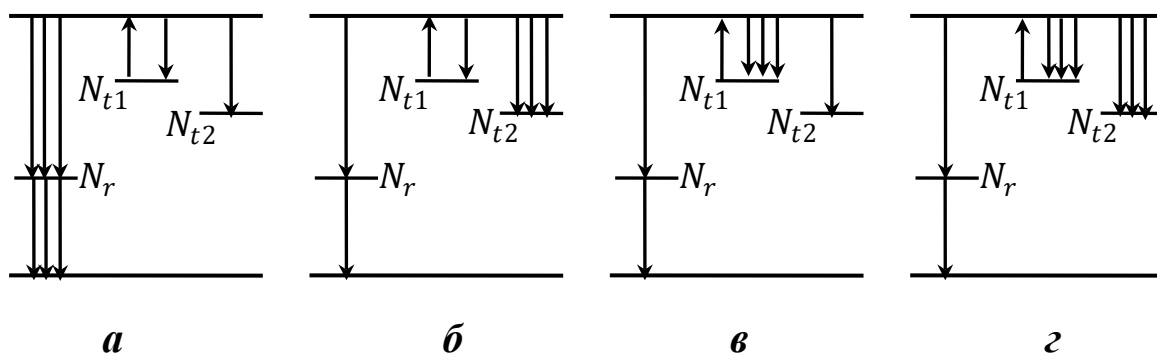


Рис. 7.8. Можливі випадки термостимульованого спустошення дрібної пастки при наявності глибокої. Кількість стрілок, що показують ті чи інші електронні переходи, пропорційна ймовірності відповідних переходів

Тоді час життя τ_n визначається захопленням нерівноважних електронів на глибокі пастки. Протікання процесу подібне випадку 1 у п. 7.4.

3. Ймовірність повторного захоплення електронів, звільнених з неглибоких центрів, на ці ж самі центри, переважає над ймовірностями захоплення електронів на усі інші пастки та центри рекомбінації (рис. 7.8, в). Цей випадок відповідає пункту 2 у п. 7.4, якщо прийняти, що час життя нерівноважних електронів буде визначатись не тільки центрами рекомбінації, але і більш глибокими пастками.

4. Ймовірність повторного захвату електронів звільнених з усіх пасток у напівпровіднику більша за ймовірність їх рекомбінації (рис. 7.8, г). Цей випадок описується так само, як і процес у пункті 2 п. 7.4, якщо вважати, що роль часу життя нерівноважних електронів буде виконувати час захоплення їх на усі рівні пасток.

7.6. Вплив пасток на наростаючу релаксацію фотоструму напівпровідника

Розглянемо фоточутливий напівпровідник, що містить N_r

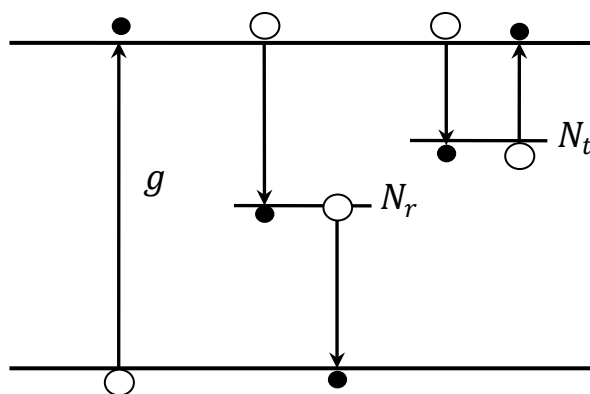


Рис. 7.9. Зонна схема, що ілюструє вплив пасток нерівноважних електронів на релаксацію фотоструму у напівпровіднику

рекомбінаційних центрів і N_t центрів пасток для електронів (рис. 7.9), який тривалий час перебував у темряві. Тому до включення світла ($t = 0$) в ньому $n = 0$ та $n_t = 0$. Після включення світла фотострум починає збільшуватись з часом і через деякий час досягає стаціонарного значення.

З'ясуємо особливості наростаючої релаксації фотоструму в самі початкові моменти часу після включення збуджуючого світла, тобто коли

$$t < \tau_n = \frac{1}{\gamma_{nr} (N_r - n_r)} . \quad (7.39)$$

В (7.39) через γ_{nr} позначена величина $\gamma_{nr} = v_n S_{nr}$, де S_{nr} – поперечний переріз захвата електрона центром рекомбінації. Електрон може бути захоплений як центром рекомбінації, так і пасткою. Останній процес характеризується поперечним перерізом захвату S_{nt} . Якщо $S_{nt} \gg S_{nr}$, то в початкові моменти рекомбінація нерівноважних електронів буде несуттєвою і їх концентрація в зоні провідності, разом з процесом збудження, буде визначатися ще процесами захвата електронів пастками й термічного звільнення їх із пасток.

Розглянемо вплив пасток на наростаючу релаксацію фотоструму. У зазначених умовах центри захоплення електронів приходять у динамічну рівновагу із зоною провідності, швидше, ніж центри рекомбінації. Тому такі пастки називають швидкими.

Процес, який визначається швидкими пастками можна характеризувати кінетичними рівняннями, що описують зміну з часом концентрації вільних носіїв n і загальної концентрації (вільних електронів разом із захопленими пастками) носіїв $n + n_t$:

$$\frac{dn}{dt} = g - n\gamma_{nt}N_t + n_t\gamma_{nt}n_1 , \quad (7.40)$$

$$\frac{dn}{dt} (n + n_1) = g . \quad (7.41)$$

У рівнянні (7.40) враховано, що в початкові моменти часу заповнення електронами енергетичних рівнів пасток невелике, тому $N_t - n_t \approx N_t$. Крім того, використано позначення

$$n_1 = N_c e^{-\frac{E_c - E_t}{kT}} ,$$

де E_t – енергія активації електрона з рівня пастки. З рівняння (7.41) шляхом його інтегрування при вищевказаних початкових умовах знаходимо

$$n_t(t) = gt - n(t) . \quad (7.42)$$

Підставляючи цей вираз до рівняння (7.40), одержуємо

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau_t} + n\gamma_{nt}n_1 . \quad (7.43)$$

Тут

$$\tau_t = \frac{1}{\gamma_{nt}(N_t + n_1)} . \quad (7.44)$$

В (7.44) τ_t – це час життя вільних електронів відносно центрів пасток. Розв’язок рівняння (7.43) має наступний вигляд:

$$n(t) = g \left[\tau_t^2 \gamma_{nt} N_t \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_t}} \right) + \gamma_{nt} n_1 \tau_t t \right] . \quad (7.45)$$

Таким чином, в початкові моменти часу залежність концентрації нерівноважних носіїв струму від часу являє собою суму експоненти та прямої.

Розглянемо два крайні випадки залежності, що описується виразом (7.45).

1) Випадок малого часу: якщо $t \ll \tau_t$, тоді вираз, що стоїть в дужках, можна розкласти в ряд. При цьому одержимо

$$n(t) = gt . \quad (7.46)$$

Із (7.46) слідує, що у початкові моменти часу струм лінійно зростає з часом, і по нахилу цієї прямої можна знайти швидкість генерації електронно-діркових пар g (рис. 7.10, а).

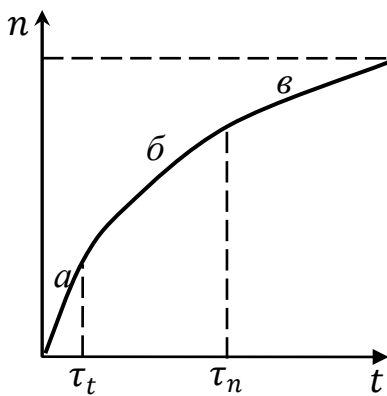


Рис. 7.10. Наростаюча релаксація концентрації нерівноважних електронів у кристалі з «швидкими» центрами прилипання: *a* – область відсутності захоплення; *б* – область прояву захоплення при відсутності рекомбінації; *в* – область динамічної рівноваги між пастками та зоною провідності

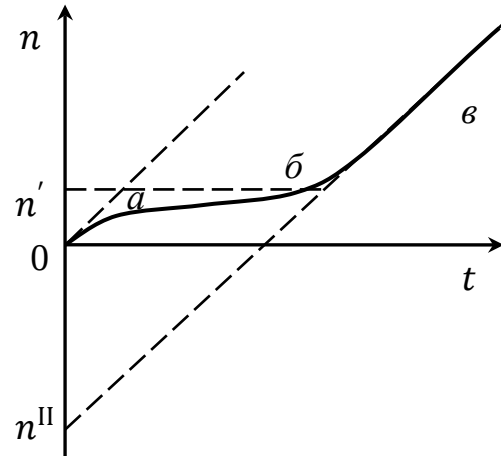


Рис. 7.11. Початкова стадія наростаючої релаксації $n(t)$ при великому заповненні електронних рівнів прилипання

2) Випадок великого часу релаксації фотоструму:

якщо $t \ll \tau_t$, то

$$n(t) = g \frac{n_1}{n_1 + N_t} t. \quad (7.47)$$

Вираз (7.47) показує, що наростаюча релаксація фотоструму продовжує підкорятися лінійному закону, однак нахил прямої зменшується (рис. 7.10, б). Зміна нахилу прямої лінії відбудеться через τ_t секунд після початку фотозбудження кристалу. Очевидно, чим більша концентрація центрів захвата в зразку, тим раніше з'явиться злам на прямій (див. формулу (7.47)). Причина цього зламу полягає у наступному. В початкові моменти часу всі збуджені світлом нерівноважні носії струму виявляються у зоні провідності, тобто у вільному стані. З часом починає проявлятися захват вільних носіїв

пастками. Перехід частини носіїв з вільного стану у зв'язаний й обумовлює появу зламу на прямій лінії, що описує залежність $n(t)$.

Опис наростаючої релаксації фотоструму на наступних її стадіях потребує, одночасно із захватом вільних носіїв пастками, також урахування їх рекомбінації. Позначимо рекомбінаційний час життя нерівноважних електронів через τ_n . Тоді можна записати

$$\frac{d}{dt}(n + n_t) = \frac{d}{dt}\left(n + n \frac{N_t}{n_1}\right) = g - \frac{n}{\tau_t}. \quad (7.48)$$

При цьому електронний квазірівень Фермі, що відповідає за концентрацію нерівноважних електронів n , розташовується нижче енергетичного рівня пастки, й заповнення пастки електронами буде невеликим ($n_t \ll N_t$). Розв'язок рівняння (7.48) такий:

$$n(t) = g\tau_n \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (7.49)$$

Із нього слідує, що після лінійної стадії релаксації фотострум починає наростати за експоненціальним законом (рис. 7.10, в). Показник експоненти

$$\tau = \tau_n \frac{n_1 + N_t}{n_1} \quad (7.50)$$

виявляється в багато разів більше часу життя τ_n . Ця величина називається часом релаксації фотоструму. Таким чином, повна крива релаксації фотоструму виглядає як зображено на рис. 7.10.

Розглянемо тепер наростаючу релаксацію фотоструму для випадку, коли електронний квазірівень Фермі розташований вище енергетичного рівня пастки.

1) За умови малого часу, тобто коли $t \ll \tau_n$ рекомбінацією електронів можна знехтувати, а кінетика наростання n при включенні світла буде описуватися системою рівнянь:

$$\frac{d}{dt}(n + n_t) = g, \quad (7.51)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = n\gamma_{nt}(N_t - n_t) - n_t\gamma_{nt}n_1, \quad (7.52)$$

$$\frac{dn}{dt} = n\gamma_{nt}(N_t - n_t) - n_t. \quad (7.52^*)$$

2) На пізніх стадіях релаксації, при $t \ll \tau_t$ встановлюється квазірівновага між зоною провідності та рівнями пасток. Потік електронів, що переходять на рівні N_t , у кожний момент часу приблизно врівноважується потоком електронів, термічно збуджених із цих рівнів у зону провідності, тобто

$$\frac{dn_t}{dt} = 0 \quad \text{і} \quad n\gamma_{nt}(N_t - n_t) = n_t\gamma_{nt}n_1, \quad (7.53)$$

звідки

$$n_t = \frac{nN_t}{n+N_t}. \quad (7.54)$$

Підставляючи це значення n_t у рівняння (7.51), одержуємо

$$\frac{d}{dt}\left(n + n\frac{N_t}{n+N_t}\right) = g. \quad (7.55)$$

Розв'язуючи рівняння (7.55) при початковій умові $n = 0$ при $t = 0$ знаходимо

$$n(t) = -\frac{1}{2}(n_1 + N_t - gt) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(n_1 + N_t - gt)^2 + n_1gt}. \quad (7.56)$$

Розглянемо спрощення рівняння (7.56) для випадків малих і великих проміжків часу релаксації:

1) При малих проміжках часу, коли

$$t \ll \frac{n_1+N_t}{g}, \quad (7.57)$$

формула (7.56) переходить у вираз

$$n(t) = g\frac{n_1}{n_1+N_t}t, \quad (7.58)$$

який збігається з (7.47) для наростання n з часом при слабкому заповненні центрів прилипання електронами (випадок, коли електронний квазірівень Фермі знаходиться нижче рівня пастки).

При продовженні релаксації залежність $n(t)$ описується виразом, який при дещо більших t отримується з (7.47)

$$n(t) = \frac{1}{2}g(\tau_{\text{еф}} - t) \left[\sqrt{\frac{4n_1t}{g(\tau_{\text{еф}}-t)^2}} - 1 \right]. \quad (7.59)$$

В (7.59)

$$\tau_{\text{еф}} = \frac{n_1+N_t}{g} \quad (7.60)$$

являє собою ефективний час заповнення рівнів прилипання електронами.

2) При великому часі релаксації, тобто $t \gg \tau_{\text{ef}}$ формула (7.59) приводиться до виразу

$$n(t) = gt - (n_1 + N_t). \quad (7.61)$$

Крива релаксації концентрації нерівноважних електронів на початковій стадії наростання представлена на *рис. 7.11*. Ділянка **0a** на цій кривій накреслена згідно з формулою (7.46), тобто $n(t) = gt$ ($t \ll \tau_{\text{ef}}$). При цьому формула (7.58) описує добавку до концентрації нерівноважних електронів на наступних стадіях релаксації, починаючи з моменту часу $t = \tau_t$.

Як наслідок з (7.61) ділянка **бв** релаксаційної кривої, наведеної на *рис. 7.11*, має такий же нахил, як і ділянка **0a**. Цей нахил відповідає швидкості оптичної генерації нерівноважних електронів g .

Нахил ділянки **аб**, згідно з формулою (7.47), зменшений в

$$\frac{n_1}{n_1 + N_1} \quad (7.62)$$

раз відносно нахилу ділянки **0a**. Перетинання ділянок **аб** і **бв** виникає при n' – концентрації нерівноважних електронів, рівній

$$n' = (n_1 + N_t) \frac{n_1}{N_t}. \quad (7.63)$$

Крім того, продовження прямої лінії **бв** відтинає від осі ординат відрізок

$$n'' = -(n_1 + N_t). \quad (7.64)$$

Визначивши експериментально величини n' та n'' , розраховують параметри електронної пастки N_t і E_t .

7.7. Спадаюча релаксація фотоструму при вимкненні збуджуючого світла

При вимиканні оптичної генерації в напівпровіднику без пасток фотострум, як показано в попередніх розділах, спадає по експоненті або гіперболі залежно від того, яким є механізм рекомбінації: лінійний або квадратичний. Наявність у напівпровіднику пасток для електронів може змінити форму кривої релаксації фотоструму.

Спадаюча релаксація завершиться тільки після того, як усі електрони (вільні й захоплені пастками) прорекомбінують з носіями заряду протилежного знака, розміщеними на центрах рекомбінації. Для цього необхідно, щоб у процесі спадаючої релаксації фотоструму відбувалося термічне спустошення пасток. Як буде розвиватися процес залежить від того, чи прорекомбінує звільнений з пастки носій відразу, чи відбудеться його повторний захват. Тому розглянемо 4 основних випадки: 1) при відсутності повторного захвата; 2) при перевазі повторного захвату над рекомбінацією; 3) при постійному часі життя вільних носіїв на будь-якій стадії релаксації; 4) при зростанні часу їх життя в міру спустошення центрів захвата й еквівалентного зменшення кількості дірок на центрах рекомбінації.

У розгляді використовуємо напівпровідник n -типу, у якого в забороненій зоні окрім центра рекомбінації є лише один пастковий рівень.

7.7.1. Повторний захват відсутній, час життя незмінний

У загальному випадку при вимиканні збуджуючого світла кінетика зміни концентрації електронів у зоні провідності n й на дискретному рівні пастки n_t описується наступними рівняннями:

$$\frac{dn}{dt} = -n\gamma_{nr}(N_r - n_r) + n_t\alpha_n - n\gamma_{nt}(N_t - n_t), \quad (7.65)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = n\gamma_{nt}(N_t - n_t) + n_t\alpha_n, \quad (7.66)$$

де γ_{nr} – коефіцієнт захвата електрона центром рекомбінації; γ_{nt} – коефіцієнт захвата електрона пасткою, α_n – коефіцієнт термічного викиду електрона з електронної пастки.

При постійному часі життя й відсутності повторного захвата рівняння (7.65) і (7.66) приводяться до виду:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} + n_t\alpha_n, \quad (7.67)$$

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t\alpha_n. \quad (7.68)$$

Спільний розв'язок рівнянь (7.65) і (7.66) у припущенні, що при $t = 0$, $n = n(0)$ і $n_t = (0)$, приводить до наступного виразу для залежності від часу концентрації вільних електронів:

$$n(t) = \frac{\alpha_n n_t(0)}{\frac{1}{\tau_n} - \alpha_n} \left(e^{-\alpha_n t} - e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right) + n(0) e^{-\frac{t}{\tau_n}}. \quad (7.69)$$

У випадку малого часу життя $\left(1/\tau_n \gg \alpha_n \right)$ носіїв заряду відносно центрів рекомбінації спадаюча релаксація фотоструму здійснюється відповідно до закону

$$n(t) = n_t(0) \alpha_n \tau_n e^{-\alpha_n t}, \quad (7.70)$$

В (7.70)

$$\alpha_n = n \gamma_{nt} N_c e^{-\frac{E_c - E_t}{kT}} = \gamma_{nt} n_1. \quad (7.71)$$

Як видно з (7.71), показник експоненти залежить від температури. Тому побудувавши графік залежності $\ln \alpha_n \div 1/T$, можна визначити енергетичну відстань від дна зони провідності до рівня пастки, тобто енергію активації цієї пастки.

7.7.2. Великий повторний захват $\tau_n = \text{const}$

У цьому випадку повторний захват термічно звільнених носіїв переважає над їхньою рекомбінацією, тобто

$$n \gamma_{nt} (N_t - n_t) \gg \frac{n}{\tau_n}. \quad (7.72)$$

В такому разі електрони на пастках перебувають у динамічній рівновазі з носіями в зоні провідності n . Будь-якій зміні концентрації n у таких умовах буде відповідати зміна n_t , що відбувається за час, малий в порівнянні із часом життя вільних носіїв струму. У цьому випадку $n_t = n(N_t/n_1)$.

В ефективному термічному обміні із зоною провідності можуть перебувати лише ті пастки, енергетичний рівень яких перебуває вище квазірівня Фермі. У процесі спадаючої релаксації фотоструму, в міру зменшення n квазірівень Фермі зміщується вниз. Тому будь-який рівень пастки з часом буде знаходитись нижче квазірівня Фермі

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} - \frac{dn_t}{dt} = -\frac{n}{\tau_n} - \frac{N_t}{n_1} \frac{dn}{dt}. \quad (7.73)$$

Розв'язок цього рівняння приводить до виразу для релаксації фотоструму після вимикання збуджуючого світла:

$$n(t) = n(0)e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (7.74)$$

В (7.74) τ – час релаксації фотоструму, який значно перевищує час життя нерівноважних електронів в зоні провідності

$$\tau = \tau_n \frac{n_1 + N_t}{n_1}. \quad (7.75)$$

Як видно із (7.74) в процесі спадаючої релаксації фотострум експоненціально зменшується.

7.7.3. Повторний захват відсутній, час життя змінюється

Припустимо, що рекомбінація вільних носіїв підкоряється квадратичному закону. У цьому випадку спустошення пасткових центрів еквівалентно зменшенню концентрації дірок на центрах рекомбінації і час життя вільних електронів можна представити у вигляді

$$\frac{1}{\tau_n(t)} = \frac{1}{\tau_n^0} + \gamma_{nr} n_t(t), \quad (7.75)$$

де τ_n^0 – час життя, що не залежить від заповнення пасток. Другий член в (7.75) визначає час життя електронів відносно пасток.

Якщо відразу після вимикання оптичного збудження концентрація дірок на рекомбінаційних центрах значно перевищує її темнове значення та $\tau_n < \tau_n^0$, то це приводить до наступного рівняння:

$$\frac{dn}{dt} = (\alpha_n - n\gamma_{nr})n_t(0)e^{-\alpha_n t}. \quad (7.76)$$

В області малих t рішенням рівняння (7.76) є вираз

$$n(t) = n(0) - [n(0)\gamma_{nr}n_t(0) - \alpha_n n_t(0)]t. \quad (7.77)$$

З (7.77) випливає, що зменшення концентрації вільних електронів іде спочатку за лінійним законом з кутовим коефіцієнтом, що представляє собою різницю швидкостей зменшення кількості електронів за рахунок рекомбінації й переходу їх у зону провідності за рахунок термічного спустошення пасток. Надалі темп спадаючої релаксації буде

сповільнюватися через зростання часу життя вільних електронів. При $\tau_n < \tau_n^0$ зменшення фотоструму стане експоненціальним.

7.7.4. Випадок великого повторного захвату при квадратичній рекомбінації

Вважатимемо, що концентрація дірок на центрах рекомбінації p_r значно перевищує її темнове значення p_r^0 . Тоді в припущенні лінійності заповнення пасток одержимо, що зменшення концентрації нерівноважних носіїв струму з часом відбувається за гіперболічним законом:

$$n(t) \sim \frac{1}{t}. \quad (7.78)$$

7.8. Вплив пасток на люмінесценцію

Характерною особливістю пасток у напівпровіднику є те, що захоплення електрона із зони провідності чи з іншого стану з енергією, більшою за E_t , вони утримують його на рівні E_t досить протяжний час. Після цього часу електрон звільнюється за рахунок збудження і переходить знову у стан з більшою енергією. Далі може відбутись випромінювальна або безвипромінювальна рекомбінація електрона з діркою або з валентної зони, або з тією, яка знаходиться на центрі рекомбінації в забороненій зоні.

1. *Наростання інтенсивності люмінесценції.* Безпосередньо після увімкнення оптичного збудження, електрони починають заповнювати пастки, якщо час їх життя відносно пасток τ_t менший часу рекомбінації τ_n ($\tau_t \ll \tau_n$). На цьому відрізкові часу оптично збуджені електрони участі у процесі люмінесценції не беруть. Після заповнення пасток інтенсивність люмінесценції наростає і досягає із часом стаціонарного значення (рис. 7.12).

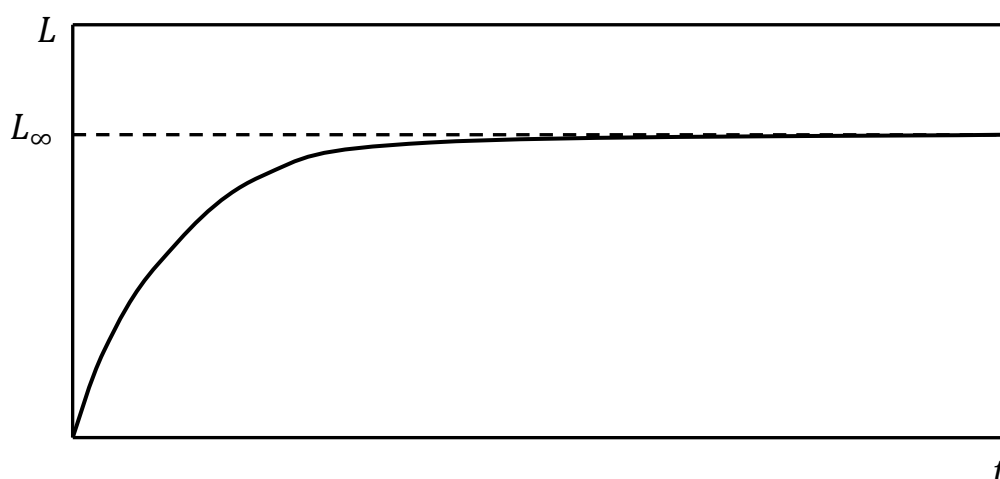


Рис. 7.12. Крива зростання інтенсивності люмінесценції при наявності пасток

При низьких температурах, таких що відсутнє теплове збудження електронів із пасток, площа між кривою наростання інтенсивності люмінесценції і її стаціонарним значенням може характеризувати концентрацію пасток у напівпровіднику. Якщо крива наростання інтенсивності люмінесценції розглядається від моменту досягнення стаціонарного значення до позначки $t = 0$, то площа між цим відрізком і лінією її стаціонарного значення буде пропорційна концентрації пасток.

У разі підвищення температури починається термічне спустошення пастки від електронів. Тому кінетика заповнення пасток стає складнішою за ту, що зображена на *рис. 7.12*.

2. *Люмінесценція під дією інфрачервоного випромінювання.* Захоплені раніше на пастки електрони можуть бути звільнені з них оптичним збудженням. Оскільки енергетична глибина розташування рівня пастки від дна зони провідності не перевищує, як правило, 1,5 еВ, то оптичне збудження здійснюється за допомогою інфрачервоного випромінювання. Після збудження електронів із пасток інфрачервоним світлом до зони провідності далі може відбуватись їх випромінювальна рекомбінація, при якій випромінюються кванти з енергією $h\nu > E_r$. Така люмінесценція

називається *ІЧ-стимульованою люмінесценцією*. Енергетичне положення рівня пастки у забороненій зоні знаходиться із спектрів оптичного збудження.

3. *Роль пасток у термолюмінесценції*. Люмінесценція, яка виникає в результаті дії температури на напівпровідник, називається *термолюмінесценцією*. Початкові умови для спостереження явища термолюмінесценції створюються таким же чином, як і для термостимульованої провідності, хоча вони відносяться до двох різних класів явищ. Термолюмінесценція – до фотоелектронних явищ, бо її реалізація не потребує підключення напівпровідника до електричного ланцюжка із електричним джерелом живлення.

Для спостереження термолюмінесценції необхідно заповнити пастки електронами при низькій температурі шляхом оптичного збудження напівпровідника, як і в п. 7.3, але без підключення в електроланцюжок для вимірювань провідності. Після заповнення пасток електронами вони можуть бути збуджені із пасток за рахунок підвищення температури напівпровідника. Температура, при якій починається звільнення електронів із пасток, залежить від енергетичного положення рівня пастки E_t в забороненій зоні.

Ймовірність термічного звільнення електрона з енергетичного рівня пастки визначається як і в (7.26):

$$\alpha_n = v_n S_{nt} N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right). \quad (7.79)$$

Тоді швидкість зміни концентрації захоплених на пастки електронів буде:

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \alpha_n. \quad (7.80)$$

Від’ємний знак у правій частині рівняння (7.80) стоїть тому, що концентрація n_t у таких умовах зменшується.

За відсутності повторного захвату електронів на пастки рішення рівняння (7.80) має наступний вигляд:

$$n_t = n_{t0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.81)$$

(τ – час термічного звільнення електрона із пасток, n_{t0} – початкова концентрація електронів на пастках).

Якщо випромінювальний час життя τ_r (час життя електрона відносно центра випромінювальної рекомбінації) значно менше за час звільнення електрона із пастки τ , то інтенсивність люмінесценції буде змінюватись зі швидкістю

$$\eta \frac{dn_t}{dt},$$

(η – квантова ефективність).

Користуючись виразами (7.79), (7.80) та (7.81) можна отримати вираз для інтенсивності люмінесценції:

$$L(t, T) = n_{t0} \eta N_c v_n S_{nt} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right). \quad (7.82)$$

Як видно із (7.82), для визначення енергетичного положення рівня пастки можуть бути використані два експерименти: 1) вимірювання часу зменшення інтенсивності люмінесценції при різних фіксованих температурах; 2) дослідження температурної залежності інтенсивності люмінесценції у різні моменти часу.

Другим методом визначення параметрів пасток за допомогою термолюмінесценції є нагрівання напівпровідника (після заповнення пасток) із постійною швидкістю. Технічно він здійснюється за тією ж методикою, як і в п. 7.3, в якому ця процедура реалізована для термостимульованої провідності.

Якщо у напівпровіднику є лише один рівень захоплення електронів, то при зростанні температури інтенсивність термолюмінесценції пройде через максимум, а потім буде зменшуватись відповідно до збіднення електронами пасток.

При наявності декількох пасток у напівпровіднику можна виявити відповідну кількість максимумів термолюмінесценції. Визначивши температуру, при якій розташовується максимум T_m , при якій $\frac{dl}{dt} = 0$, далі обчислюють енергетичне положення рівня пастки в забороненій зоні напівпровідника:

а) лінійна кінетика зміни інтенсивності термолюмінесценції

$$E_t = \frac{2kT_m^2}{\delta} \quad (7.83)$$

(δ – напівширина максимума термолюмінесценції);

б) квадратична кінетика термолюмінесценції

$$E_t = \frac{4kT_m^2}{\delta}. \quad (7.84)$$

У напівпровідниках, як правило, є декілька пасток, енергетичні рівні яких можуть розташовуватись доволі близько. Якщо енергетична відстань між ними лише $2 \div 3 kT$, їх розділити практично не можливо. З метою підвищення точності результатів в експериментах з термолюмінесценцією напівпровідника, слід нагрівати так повільно, щоб попередня пастка була вже спустошена, перш ніж почнуть звільнятись електрони з пастки наступної по енергетичній глибині розташування в забороненій зоні.

Контрольні питання та завдання до Розділу 7

1. В чому полягають особливості люксамперних характеристик, обумовлені наявністю пасток у напівпровіднику?
2. Як впливають пастки на температурну залежність фотопровідності?
3. Розгляньте роль заповненості пасток електронами у визначенні температурної залежності фотопровідності.
4. Як отримати термостимульовану фотопровідність?
5. Як і які параметри пасток отримуються із досліджень термостимульованої провідності?
6. Розгляньте повторний захват електронів як фактор впливу на термостимульовану провідність.
7. Докажіть, що швидкість нагрівання впливає на результати вимірювання термостимульованої провідності.
8. В чому полягають особливості термостимульованої провідності у напівпровіднику із декількома типами пасток?
9. Опишіть вплив пасток на наростаючу та спадаючу релаксації фотопровідності.
10. Дайте пояснення залежності люмінесценції напівпровідника від наявності у ньому пасток.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Агекян В. Ф. Люминисценция полупроводниковых кристаллов: Учебно-методическое пособие / В. Ф. Агекян, Н. Р. Григорьева. – Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2016. – 155 с.
2. Аут И. Фотоэлектрические явления / И. Аут, Д. Генцов, К. Герман. – М.: Мир, 1980. – 208 с.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел / Р. Бьюб. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 560 с.
4. Вавилов В. С. Действие излучений на полупроводники / В. С. Вавилов. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963. – 264 с.
5. Войцеховский А. В. Физические основы полупроводниковой фотоэлектроники: учебное пособие / А. В. Войцеховский, И. И. Ижнин, В. П. Савчин, Н. М. Вакив. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2013. – 560 с.
6. Войцеховский А. В. Оптика полупроводников: Учебное пособие / А. В. Войцеховский, А. С. Петров, Г. И. Потахова. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1987. – 222 с.
7. Курс загальної фізики. Оптика: підручник у 6 т. / за загал. ред. В. А. Сминтина. – Т. 4: В. А. Сминтина, Ю. Ф. Ваксман. – Одеса: Астропринт, 2012. – 276 с.
8. Лашкарев В. Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В. Е. Лашкарев, А. В. Любченко, М. К. Шейнкман. – К.: Наук. думка, 1981. – 264 с.
9. Мосс Т. Фотопроводимость / Т. Мосс / Под ред. Ш. М. Когана. – М.: Наука, 1967. – 155 с.
10. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М.: Мир, 1976. – 432 с.
11. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М.: МИР, 1973. – 457 с.

12. Роуз А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз. – М.: 1966. – 189 с.
13. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С. М. Рывкин. – М.: Физматгиз, 1963. – 494 с.
14. Сердюк В. Люминесценция полупроводников / В. В. Сердюк, Ю. Ф. Ваксман. – К.; Одесса: Выща шк. Головное изд-во, 1988. – 200 с.
15. Сердюк В. В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках : Учеб. пособие для вузов / В. В. Сердюк, Г. Г. Чемересюк, М. Терек. – Киев; Одесса: Выща школа. Головное изд-во, 1982. – 151 с.
16. Физика и химия соединений A_2B_6 / Под ред. проф. С. А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
17. Фотоелектричні явища у напівпровідниках : Навч. посібник / В. В. Сердюк, Г. Г. Чемересюк. – К.: Либідь, 1993. – 192 с.
18. Шалимова К. В. Физика полупроводников. Учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы» / К. В. Шалимова / Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: «Энергия», 1976. – 416 с.
19. Ю Питер,. Основы физики полупроводников / П. Ю, М. Кардона / Пер. с англ. И. И. Решиной. Под ред. Б. П. Захарчини. – 3-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.

Навчальне видання

Сминтина Валентин Андрійович

**ФОТОЕЛЕКТРОННІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ
ПРОЦЕСИ У НАПІВПРОВІДНИКАХ**

Підручник

В авторській редакції

Підп. до друку 21.05.2018. Формат 60х84/16.

Ум.-друк. арк.12,56. Тираж 100 прим.

Зам. № 1750.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua