

— эффект Маджи — Риги — Ледюка, заключающийся в изменении (уменьшении) электронной теплопроводности, есть следствие того, что эффективная длина свободного пробега электронов вдоль теплового потока уменьшается вследствие закручивания электронных траекторий;

— эффект Нернста — Эттингсгаузена (изменение термо-э. д. с. в магнитном поле) возникает также в результате закручивания траекторий электронов; по этой причине изменяется средняя энергия электронов в потоке, а следовательно, кинетический член в термо-э. д. с. (ϵ_j).

Выше мы приводим таблицу всех гальвано- и термомагнитных явлений, которая поможет читателю запомнить их и разобраться в их классификации.

1.8. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

В явлении фотопроводимости, т. е. изменении сопротивления вещества под действием света, различают нормальный фотоэффект — увеличение проводимости, и аномальный — обратное явление. Аномальный фотоэффект — явление редкое, поэтому мы на нем останавливаться не будем.

В принципе увеличение электропроводности под действием освещения могло бы объясняться и увеличением подвижности носителей, и увеличением их концентрации. Однако прямыми опытами было показано, что во всех случаях мы имеем дело с увеличением концентрации, а подвижность световых и темновых носителей остается одной и той же *).

Существуют три пути для увеличения концентрации носителей под действием света:

1) кванты света вырывают электроны из заполненной зоны и забрасывают их в зону проводимости (рис. 1.28—1);

*) Время, которое проводит носитель, освобожденный светом, в зоне проводимости, колеблется в пределах 10^2 — 10^{-9} сек, а время между столкновениями в зоне составляет 10^{-10} — 10^{-13} сек. Следовательно, за время своего пребывания в зоне фотоноситель испытывает миллионы столкновений.

Непосредственно после заброса энергия фотоносителя определяется энергией светового кванта. Однако теория и опыт показывают, что нескольких десятков столкновений вполне достаточно, чтобы электрон приобрел равновесную тепловую энергию. Поэтому подавляющую часть времени жизни фотоноситель движется с тепловой скоростью и его подвижность равна подвижности тепловых носителей.

при этом одновременно возрастает число дырок и электронов;

2) электроны вырываются из заполненной зоны и забрасываются на свободные примесные уровни; при этом возрастает дырочная проводимость (рис. 1.28—2);

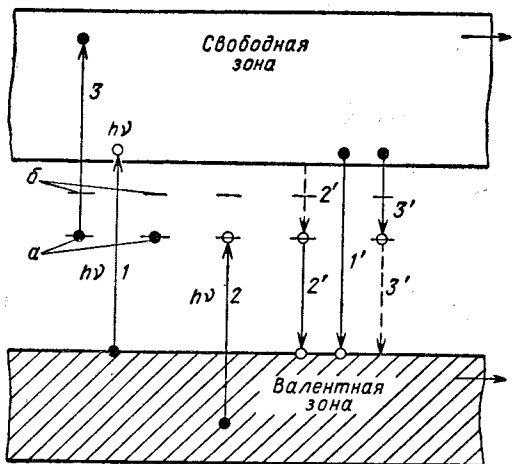


Рис. 1.28. Схема возможных путей генерации и рекомбинации носителей:

1' — прямая (межзонная) рекомбинация; 2' и 3' — рекомбинация через примесные центры; 2' — электрон с примесного центра «падает» в валентную зону, а на освободившееся место «падает» электрон из зоны проводимости; 3' — то же происходит в обратном порядке; а — энергетические уровни, соответствующие нормальным состояниям электрона на примесном центре; б — энергетические уровни, соответствующие возбужденным состояниям электрона на примесном центре.

3) электроны забрасываются с примесных уровней в свободную зону и увеличивается электронная проводимость (рис. 1.28—3).

Рассмотрим вначале качественно явление фотопроводимости на примере третьего случая.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ

Пусть интенсивность света такова, что в единицу времени с донорных атомов срывается под его действием g электронов. Тогда с момента начала освещения концентрация носи-

телей начнет расти по закону

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g, \quad (1.160)$$

где

$$\Delta n = n - n_0$$

и n_0 — равновесная концентрация носителей.

Очевидно, что процесс роста концентрации не может продолжаться бесконечно. Действительно, по мере увеличения числа свободных носителей и числа свободных мест на примесных уровнях будет расти вероятность рекомбинации и через некоторое время второй процесс уравнивает первый. После этого полное число тепловых (g_0) и световых (g) забросов в 1 сек будет равно полному числу актов рекомбинаций и концентрация носителей будет стационарной ($\Delta n_{ст}$).

Обозначим время жизни фотоносителя, т. е. время, которое в среднем проводит носитель, созданный светом, в зоне проводимости, τ . Тогда число фотоэлектронов, рекомбинирующих в 1 сек *, будет $\Delta n/\tau$, и, следовательно, уравнение (1.160) с учетом рекомбинации должно быть переписано в виде

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g - \frac{\Delta n}{\tau}; \quad (1.161)$$

решение дифференциального уравнения (1.161) имеет вид

$$\Delta n = \Delta n_{ст} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad \text{где } \Delta n_{ст} = g\tau, \quad (1.162)$$

или

$$n = n_0 + \Delta n_{ст} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (1.163)**$$

Как видно из (1.162), Δn асимптотически приближается к своему стационарному значению $\Delta n_{ст}$. Поэтому величину τ в этом случае называют также временем релаксации для фотопроводимости.

После прекращения освещения генерация носителей прекратится и уравнение (1.161) должно быть переписано

*) Т. е. возвращающихся обратно на пустые донорные уровни.

***) Проведенный выше анализ справедлив лишь в том случае, когда τ не зависит от n (подробнее об этом см. в гл. 9).

В виде

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}; \quad (1.164)$$

решение уравнения (1.164) с начальным условием при $t=0$ и $\Delta n = \Delta n_{ст}$ имеет вид

$$\Delta n = \Delta n_{ст} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

или

$$n = n_0 + \Delta n_{ст} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.165)$$

т. е. после прекращения освещения концентрация носителей в зоне проводимости будет падать, постепенно возвращаясь к своему исходному (равновесному) значению.

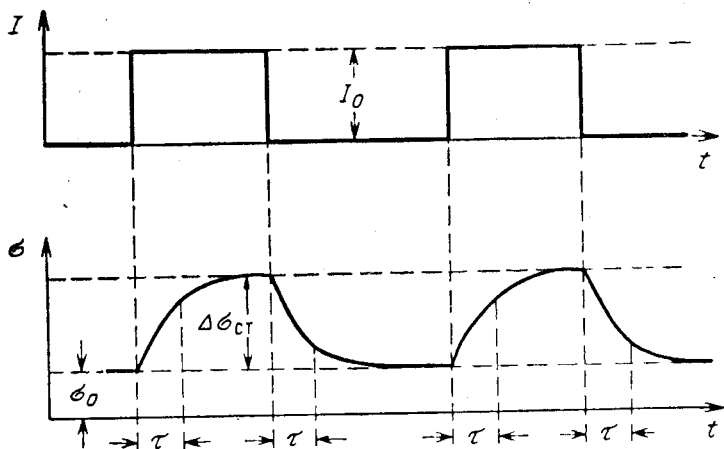


Рис. 1.29. Изменение фотопроводимости при освещении прямоугольными импульсами.

Таким образом, полная кривая изменения проводимости при освещении полупроводника прямоугольными световыми импульсами будет иметь вид, представленный на рис. 1.29, согласно (1.163) и (1.165).

Стационарная фотопроводимость выражается формулой

$$\Delta \sigma_{ст} = e \Delta n_{ст} \mu = e u g \tau. \quad (1.166)$$

Рекомбинация носителей может происходить двумя различными путями (см. рис. 1.28): прямая (межзонная) рекомбинация (I') и рекомбинация через примесные центры ($2'$ и $3'$). В случае $2'$ вначале электрон с примесного центра падает в заполненную зону (этот процесс называется захватом дырки), а затем на освободившийся на примесном центре уровень падает электрон из зоны проводимости; в случае $3'$ сначала захватывается электрон, а затем — дырка.

При рекомбинации носителей, так же как и при генерации, должны соблюдаться законы сохранения энергии и импульса. При тепловой генерации электроны получают энергию и импульс от фонона или другого свободного электрона, имеющего достаточную кинетическую энергию (этот механизм генерации называется ударным), при световой — от фотона. В ряде случаев существенную роль играют комбинированные процессы, в которых электрон получает энергию в основном от фотона, а импульс — в основном от фонона (см. гл. 9). При рекомбинации носителей есть также ряд возможностей перераспределения энергии.

Излучательная рекомбинация — когда энергия и импульс, освободившиеся при рекомбинации электрона и дырки, излучаются в виде света. Однако и расчет и опыт показывают, что вероятность такого процесса относительно велика в сравнительно редких случаях — в достаточно чистых кристаллах и даже при этих условиях далеко не во всех кристаллах. Излучательная рекомбинация проявляется в люминесценции кристаллов; с ней также неразрывно связано действие лазеров.

Безызлучательная рекомбинация — процесс, аналогичный рассмотренному выше (электрон непосредственно «падает» в заполненную зону), с той лишь разницей, что освободившаяся при этом энергия выделяется в виде тепла (фононов). Однако вероятность и этого процесса также обычно мала. Дело в том, что энергия одного фонона не превышает нескольких сотых электрон-вольта. Если бы при ширине запрещенной зоны порядка электрон-вольта вся энергия выделилась бы в виде тепла, то это означало бы, что одновременно «родилось» несколько десятков фононов. Такой процесс почти так же маловероятен, как столкновение в одной точке нескольких десятков частиц. Теории безызлучательных переходов посвящена монография [39].

Прямые переходы начинают играть заметную роль в веществах с узкой запрещенной зоной.

В большинстве случаев решающую роль играет уже упоминавшаяся выше рекомбинация через центры захвата. Это означает, что освобожденный светом (или теплом) электрон сначала захватывается примесным центром, а затем уже падает в заполненную зону. В принятой терминологии это явление описывается следующим образом: сначала примесным центром захватывается электрон, а затем — дырка. Разумеется, эти процессы могут происходить и в обратном порядке.

По сравнению с непосредственной рекомбинацией рекомбинация через примесные центры обычно более вероятна по ряду причин:

1. В этом случае энергия рекомбинации разбивается на две части, и в каждом элементарном акте она меньше, чем в прямых переходах, следовательно, при этом одновременно образуется меньшее число фононов. Поэтому для рекомбинации наиболее эффективны центры, уровни которых расположены вблизи середины запрещенной зоны.

2. Примесный центр в первый момент может присвоить себе частично или полностью энергию или импульс электрона (или дырки).

Две стадии этого процесса — захват электрона и дырки — могут иметь совершенно различную вероятность. Если примесный центр расположен ближе к краю свободной зоны, то в соответствии со сказанным выше захват электрона будет во много раз более вероятен, чем захват дырки, и он (электрон) будет очень долго «ожидать» своего партнера и может даже случиться, что при очередной тепловой флюктуации будет заброшен обратно в зону и лишь после многократного повторения этих процессов, наконец, свалится в заполненную зону.

В тех случаях, когда обратный заброс более вероятен, чем рекомбинация, соответствующие уровни называются уровнями прилипания для электрона (или дырки). Вероятность захвата носителя зависит также от заряда примесного атома. Для нейтральной примеси при прочих равных условиях эти вероятности одинаковы, для положительного иона более вероятен захват электрона, для отрицательного — дырки.

Так как зарядовое состояние и степень заполнения примесных центров зависит от положения уровня Ферми,

а следовательно, и от температуры, то эти факторы также существенно влияют на время жизни дырок и электронов.

При больших интенсивностях света степень заполнения различных уровней, а следовательно, и вероятность рекомбинации носителей начинают зависеть от числа поглощенных квантов, т. е. от интенсивности и времени.

В глубоко легированных полупроводниках, а также при высоком уровне освещенности решающую роль начинает играть так называемая ударная рекомбинация. При ударной рекомбинации освободившаяся энергия передается второму (свободному) электрону.

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД

Квантовым выходом называется отношение числа фотоэлектронов g к общему числу поглощенных квантов N :

$$n = \frac{g}{N}. \quad (1.167)$$

Выше было рассмотрено несколько путей создания (генерации) фотоносителей. Все механизмы поглощения света, приводящие к появлению свободных электронов, называются фотоактивными и если бы других механизмов поглощения света не было, то квантовый выход всегда был бы равен единице *).

Однако существует целый ряд возможностей поглощения света, не приводящих (по крайней мере непосредственно) к образованию фотоносителей: поглощение света, связанное с возбуждением экситонов (см. ниже), примесных атомов, ионных колебаний, и поглощение свободными электронами. Наличие этих процессов приводит к тому, что в большинстве случаев квантовый выход много меньше единицы. Есть, впрочем, случаи, когда каждый квант, обладая большой энергией, освобождает не один, а несколько электронов; при этих условиях квантовый выход может быть и больше единицы. Это имеет место при облучении полупроводникового материала ультрафиолетовым светом или еще более жесткими излучениями, т. е. тогда, когда энергия кванта достаточно велика, чтобы не только вырвать электрон из заполненной зоны, но и придать ему такую кинетическую энергию, чтобы при последующих столкновениях вызвать еще один или несколько актов ионизаций.

*) Или больше единицы в тех случаях, когда энергия кванта достаточна, чтобы создать несколько фотоэлектронов.

Спектральное распределение фоточувствительности теснейшим образом связано со спектром поглощения полупроводника, который схематически представлен на рис. 1.30, а (подробнее о спектрах поглощения см. гл. 9). Как видно из рисунка, весь спектр можно разбить на две части: так

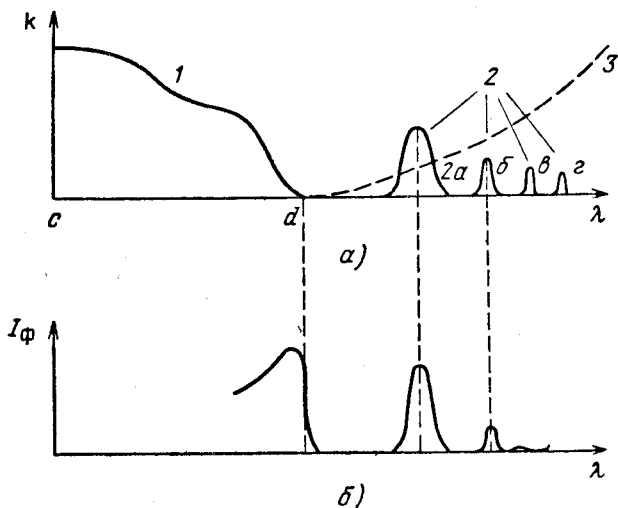


Рис. 1.30. Схема спектра поглощения полупроводника (а) и спектральное распределение фоточувствительности (б):

1 — полоса собственного поглощения (межзонные подходы); 2 — поглощение, обусловленное ионизацией примесных уровней (2 б, в, з — поглощение, обусловленное возбуждением примесных уровней); 3 — поглощение свободным электроном.

называемую полосу собственного поглощения ($c - d$), непосредственно связанного с межзонными переходами, где коэффициент поглощения достигает очень больших значений $K = 10^4 \div 10^6 \text{ см}^{-1}$ *) и область прозрачности (правее d), в которой поглощение сравнительно мало и обусловлено наличием примесей и свободных носителей.

*) Так как интенсивность света убывает по закону $I = I_0 e^{-\mu x}$, то это значит, что свет практически полностью поглощается на глубине $10^{-4} - 10^{-6} \text{ см}$.

При низких температурах и при исследованиях спектрометрами с большой разрешающей силой иногда обнаруживается сложная структура края полосы собственного поглощения, т. е. здесь появляется ряд более или менее ярко выраженных дискретных линий. В полупроводниках нестехиометрического состава, а также при наличии примесей и дефектов в полосе прозрачности появляются дополнительные линии примесного поглощения (рис. 1.30, *a*, кривые 2), имеющие более или менее ярко выраженную куполообразную форму.

Наконец, в полупроводниках с большой проводимостью и тонкая структура края полосы поглощения, и примесные линии исчезают и в то же время появляется большой фон — заметное поглощение, растущее в сторону длинных волн (рис. 1.30, *a*, кривая 3).

Межзонные переходы. В чистом полупроводнике поглощение света и фотопроводимость связаны с перебросом электрона из заполненной зоны в свободную. Красная граница полосы определяется наименьшей энергией, необходимой для такого переброса, т. е. на первый взгляд должна определяться соотношением

$$h\nu_0 = \Delta\mathcal{E}_0. \quad (1.168)$$

Однако соотношение это не вполне точно. Дело в том, что при поглощении света должен соблюдаться не только закон сохранения энергии, но и закон сохранения импульса — электрон, «проглотивший» фотон, получает в наследство не только его энергию $h\nu$, но и импульс $p_\phi = h\nu/c$ (где c — скорость света). Следовательно, если электрон освобождается с самого верхнего края заполненной зоны, где его скорость v_1 равнялась нулю, то в верхней зоне он должен иметь такую скорость v_2 , чтобы выполнялось соотношение

$$\frac{h\nu_0}{c} = mv_2. \quad (1.169)$$

Условия (1.168) и (1.169) не могут быть выполнены одновременно; поэтому соотношение (1.168) должно быть заменено более точным:

$$h\nu_0 = \Delta\mathcal{E}_0 + \frac{mv_2^2}{2}. \quad (1.170)$$

Совместное решение уравнений (1.169) и (1.170) дает правильное значение граничной частоты ν_0 полосы погло-

щения. Однако если учесть, что импульс фотона $p_{\phi} = hv/c$ относительно мал (так как скорость света c очень велика), то оказывается, что уравнения (1.168) и (1.170) дают почти одинаковое значение v_0 .

В более общем случае, когда электрон вырывается светом не с верхнего края валентной зоны, а с произвольного уровня, на котором он имел скорость v_1 , законы сохранения энергии и импульса приобретают вид

$$hv = \Delta \mathcal{E}_0 + \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2} \quad (1.171)$$

и

$$\frac{hv}{c} = |mv_2 - mv_1|.$$

Из сказанного выше следует, что $|v_2| \approx |v_1|$. В общем случае вырывание светом электрона может происходить не только из валентной зоны, но и из более глубоких и не только в первую пустую зону, но и в более высокие. Совокупность всех возможных переходов и дает полосу фундаментального (собственного) поглощения.

Число электронов на различных уровнях в заполненных зонах и свободных состояний (в свободных зонах), а также вероятность соответствующих переходов различны. Поэтому значение k колеблется внутри полосы поглощения. Тепловое размытие и смещение края полосы поглощения обусловлено изменениями ширины запрещенной зоны, связанными с тепловыми колебаниями и тепловым расширением кристаллической решетки.

Казалось бы, что область fotocувствительности должна распространяться на всю полосу собственного поглощения. В действительности это не так: фотоэффект обычно наблюдается только при поглощении света вблизи красной границы полосы поглощения (см. рис. 1.30, б), которая поэтому также называется красной границей фотоэффекта. Объясняется это следующим.

При $hv \gg \Delta \mathcal{E}_0$ коэффициент поглощения очень велик и практически весь свет поглощается в очень тонком поверхностном слое полупроводника. При этом концентрация фотоэлектронов (и освобожденных ими примесных центров и дырок) оказывается очень велика, что соответственно увеличивает вероятность рекомбинации и уменьшает время жизни носителей. Кроме того, в поверхностном слое

всегда имеется большое число примесей и дефектов, облегчающих рекомбинацию и затрудняющих дрейф свободных электронов (т. е. снижающих их подвижность практически до нуля). В силу этих причин свет с частотой $\nu \gg \Delta \mathcal{E}_0/h$ поглощается в тонком поверхностном слое и обычно не вызывает заметного фотоэффекта. Таким образом, красная граница фотоэффекта определяется возможностью генерации носителей ($h\nu > \Delta \mathcal{E}_0$), а синяя — условиями движения и рекомбинации. Чем совершеннее поверхность кристалла и сам кристалл (т. е. чем меньше центров захвата и прилипания носителей и чем больше подвижность) и чем ниже температура, тем дальше распространяется фоточувствительность в сторону коротких волн.

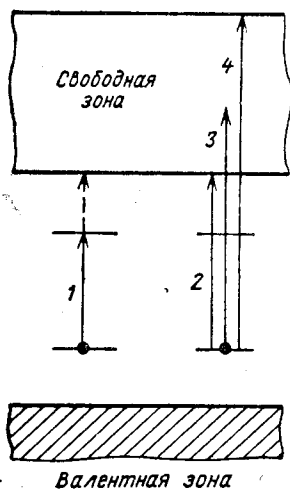


Рис. 1.31. Энергетический спектр примесного центра.

Примесное поглощение. На рис. 1.31 изображен схематически энергетический спектр донорного примесного уровня вблизи нижнего края зоны проводимости и стрелками показаны возможные переходы *). Таким образом, спектр поглощения примесного атома должен состоять из одной широкой линии (рис. 1.30, кривая 2а) и серии узких (кривые б, в, г), что действительно наблюдается на опыте.

Широкая линия соответствует полной ионизации атома и созданию фотоэлектрона, узкие линии —

возбуждению атома, который может быть потом ионизован тепловым движением или еще одним квантом или вернуться в нормальное состояние. Ширина линий, соответствующих возбужденным состояниям, возрастает с ростом температуры за счет теплового движения атомов.

Законы сохранения энергии и импульса в случае примесного поглощения имеют более сложную форму (так как в нем фигурирует «третье тело» — примесный атом), и здесь мы на них останавливаться не будем.

*) Среди этих переходов могут быть переходы, запрещенные правилами отбора [19].

Экситонное поглощение. Процессы, аналогичные рассмотренным выше, могут происходить и на основных (а не примесных) атомах решетки. При этом ионизация атома основной решетки означает переброс электрона из заполненной зоны в свободную и образование свободных электрона и дырки; этот процесс уже подробно рассматривался выше. Но наряду с этим возможно и другое возбужденное состояние основного атома, при котором электрон не отрывается от него, а лишь переходит на один из незаполненных уровней. Такое состояние получило название экситонного (от английского слова *excitation* — возбуждение). Отличие экситонного состояния от возбужденного состояния примесного атома заключается в том, что энергия кристалла не зависит (в силу трансляционной симметрии, т. е. эквивалентности одинаковых точек разных ячеек) от того, какой из атомов возбужден, поэтому возбужденное состояние может «путешествовать» по всему кристаллу *).

В результате этого образуются зоны экситонных состояний. Существенно, что движение экситонов не создает электрического тока, так как перемещается не электрон, а лишь возбужденное состояние атома. Экситон можно представить также как совместное движение электрона и дырки, связанных кулоновскими силами и вращающихся вокруг общего центра тяжести; кроме этого, такая пара может поступательно перемещаться по всему кристаллу.

Из закона сохранения импульса следует, что под действием света могут образовываться только неподвижные экситоны, поэтому экситонным возбуждениям соответствуют тонкие линии вблизи края полосы поглощения, с ростом температуры эти линии размываются тепловым движением. На образование экситона — возбуждение атома — требуется меньшая энергия, чем на его ионизацию, поэтому экситонные линии лежат в спектре поглощения справа от основной полосы, т. е. в области меньших частот и энергий.

Роль экситона в фотоэффекте, точно так же, как возбужденного состояния примесного атома, может быть различна. За время своей жизни он может быть разорван тепловым движением или еще одним квантом и таким образом дать

*) Грубо схематически этот процесс перемещения экситона можно представить следующим образом: экситон на данном атоме «захлопывается», т. е. электрон переходит в нормальное состояние, выделившаяся при этом энергия передается соседнему атому, на котором образуется экситон, и т. д.

два носителя — электрон и дырку. Экситон может при своем движении наткнуться на примесный атом и, «захлопнувшись», при этом ионизовать его, таким образом появится один свободный электрон.

Энергия рекомбинации экситона может быть также затрачена на заброс электрона из валентной зоны на акцепторный уровень, при этом образуется одна дырка. Энергия рекомбинации также может быть передана и тепловым колебаниям решетки или свободным электронам, при этом она будет растрочена с точки зрения фотоэффекта зря, т. е. приведет к уменьшению квантового выхода.

Поглощение света свободными электронами. Как уже упоминалось, в сильно легированных полупроводниках возникает дополнительное поглощение, обусловленное свободными электронами. При этом следует учитывать, что совершенно свободные электроны не могут поглотить энергию; под действием электромагнитного поля они совершают синхронные с полем колебания и лишь вносят в силу этого соответствующий вклад в коэффициент преломления. Однако, как мы знаем, электрон, движущийся или колеблющийся под действием электрического поля, в твердом теле непрерывно испытывает столкновения. Если частота этих столкновений будет больше частоты электромагнитных колебаний, то значительная часть энергии будет переходить в тепло. Этим и объясняется поглощение света свободными носителями и рост его в сторону низких частот. Поглощение света свободными электронами не является фотоактивным процессом и приводит поэтому к уменьшению квантового выхода.

Поглощение света оптическими колебаниями решетки. В сложных кристаллах, т. е. в тех, в которых в одной элементарной ячейке содержится несколько атомов, наряду с акустическими колебаниями решетки имеются и оптические. При оптических колебаниях соседние атомы колеблются со значительным сдвигом по фазе по отношению друг к другу, это приводит к возникновению переменного дипольного момента, а следовательно, к испусканию света.

Если свет той же частоты падает на кристалл, то он возбуждает эти колебания и поглощается. Таким образом, в инфракрасной области спектра появляется ряд полос поглощения, по своему виду аналогичных примесному поглощению. Поглощение света оптическими колебаниями также приводит к уменьшению квантового выхода фотоэффекта.