

РАБОТА 11

СПЕКТР ПРОПУСКАНИЯ ПЛЕНКИ ИЗ СТЕКЛООБРАЗНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

Цель работы: получение зависимости спектра пропускания тонкой пленки от длины волны падающего света; определение ширины запрещенной зоны и коэффициента преломления пленки из стеклообразного полупроводника As_2S_3 .

Введение

Стеклообразные полупроводники применяются в технике благодаря своим оптическим свойствам и относительной легкости изготовления. В частности, пленки стеклообразного селена используются в процессе ксерографии, сульфидные стекла, такие, как As_2S_3 применяются в качестве материалов, прозрачных в инфракрасной области. Изменения в структуре стекол под действием видимого света дают основания рассчитывать на создание оптических запоминающих устройств большой емкости.

Многие оптические свойства кристаллических и стеклообразных полупроводников объясняет зонная теория.

Формирование зон идеального кристалла

Рассмотрим атом водорода. В центре атома находится ядро малых размеров – протон, с положительным элементарным зарядом e (рис. 11.1). Масса протона значительно больше массы электрона, поэтому ядро можно считать неподвижным. Потенциальная энергия отрицательно заряженного электрона на расстоянии r от ядра

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

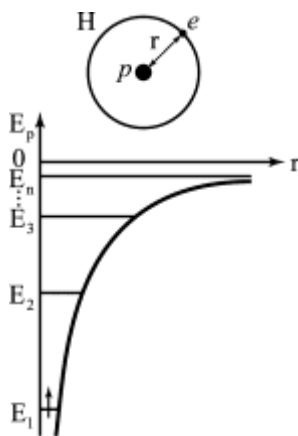


Рис. 11.1

Электроны в изолированном атоме могут находиться только в состояниях с определенной энергией E_p (рис. 11.1). В основном, невозбужденном состоянии атома, электрон занимает наиболее низкое по энергии состояние E_1 . Пока атомы изолированы друг от друга, они имеют полностью совпадающие схемы энергетических уровней.

При взаимодействии двух атомов вещества друг с другом их электроны перемещаются под влиянием объединенного электрического поля, и каждое состояние расщепляется на два, причем

на энергетической шкале одно из них лежит ниже первоначального, другое выше (рис. 11.2). В соответствии с принципом запрета Паули, на каждом энергетическом уровне могут находиться не более двух электронов, обладающих противоположными спинами ($1/2$ и $-1/2$). Уровень также может быть свободным либо занятым одним электроном с произвольным спином. Заполнение уровней электронами осуществляется в каждом атоме независимо от заполнения аналогичных уровней в других атомах.

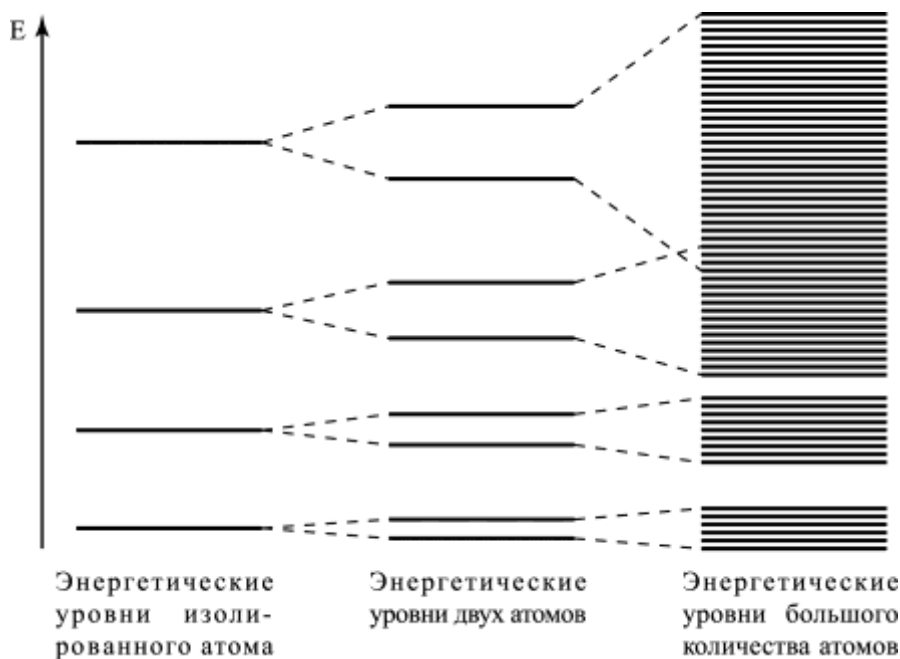


Рис. 11.2

Когда большое число атомов находится вместе, как в кристалле, между ними возникает все усиливающееся взаимодействие, которое приводит к изменению положения уровней. Вместо одного одинакового для всех N атомов уровня возникают N очень близких, но не совпадающих уровней. Таким образом, каждый уровень изолированного атома расщепляется в кристалле на N густо расположенных уровней, образующих полосу или зону. В идеальном кристалле все состояния в зонах являются делокализованными, то есть «размазанными» по всему образцу.

Расщепление уровней присуще всем электронам атома, но величина расщепления для разных уровней не одинакова, для внутренних оболочек расщепление очень мало. Структуру зон определяют расщепляющиеся уровни валентных (внешних) электронов. Внутри зоны расстояние между уровнями порядка $1\text{эВ}/N$, то есть очень мало.

Многие свойства кристаллов (электрические, магнитные, оптические) объясняются состоянием валентных электронов. Обычно рассматривают две энергетические зоны: соответствующую нормальному состоянию валентных электронов и ближайшую к ней зону – зону проводимости. Наиболее высокая по энергии заполненная электронами зона называ-

ется валентной, следующая за ней (уже пустая) - зона проводимости. Высший по энергии уровень валентной зоны называется краем валентной зоны и обозначается E_V , наиболее низколежащий уровень зоны проводимости называется краем зоны проводимости и обозначается E_C . Область энергий, в которой в идеальном кристалле нет электронных состояний, называется запрещенной зоной. Ширина запрещенной зоны обозначается E_g и определяется как $E_g = E_C - E_V$. Ширина зон не зависит от размеров кристалла, и чем больше атомов содержит кристалл, тем теснее располагаются уровни в зоне.

В зависимости от конкретных свойств атомов, равновесное расстояние между соседними зонами в кристалле может быть двух типов. В первом, между разрешенными зонами, возникшими из соседних уровней атома, имеется запрещенная зона. Во втором - происходит перекрывание соседних зон. Число уровней в такой слившейся зоне равно сумме количеств уровней, на которые расщепляются оба уровня атома.

Существование энергетических зон позволяет объяснить с единой точки зрения существование металлов, полупроводников и диэлектриков. В зависимости от степени заполнения валентной зоны электронами и ширины запрещенной зоны возможны три случая (рис. 11.3). В каждом случае рассматриваются только две самые высокие зоны. Зоны, которые находятся ниже, полностью заполнены электронами и не представляют интереса. Валентные электроны заполняют попарно нижние уровни валентной зоны. Более высокие разрешенные зоны будут свободны от электронов.



Рис. 11.3

В металлах электроны заполняют валентную зону не полностью (рис. 11.3,а). Поэтому достаточно сообщить электронам, находящимся на верхних уровнях валентной зоны, совсем небольшую энергию ($\sim 10^{-23} \div 10^{-22}$ эВ) для того, чтобы перевести их на более высокие уровни. Энергия теплового движения электронов ($\sim kT$) составляет при 1К величину порядка 10^{-4} эВ. Следовательно, при температурах, отличных от абсолютного нуля, часть

электронов переводится на более высокие уровни. Дополнительная энергия, вызванная действием на электрон электрического поля, также оказывается достаточной для перевода электрона на более высокие уровни. Поэтому электроны могут ускоряться электрическим полем и приобретать дополнительную скорость в направлении, противоположном направлению поля.

Частичное заполнение валентной зоны (в случае металла ее называют также зоной проводимости) наблюдается в тех случаях, когда на последнем занятом уровне в атоме находится только один электрон или когда имеет место перекрывание зон. Одинарные металлы имеют валентную зону, в которой электроны проводимости заполняют попарно только половину уровней валентной зоны. Валентная зона двухвалентных металлов полностью заполнена, но перекрыта зоной проводимости. В этом случае, даже при заполненной валентной зоне, вещество будет обладать металлическими свойствами, т.к. объединенная зона (зона перекрытия) заполнена не полностью, и если количество электронов проводимости удвоится, они не смогут занять все уровни зоны.

В любом случае более высокие энергетические уровни доступны электронам – следовательно, металлы хорошие проводники.

В случаях полупроводника и диэлектрика (рис. 11.3,б, в) уровни валентной зоны полностью заняты электронами - зона заполнена. Для того чтобы увеличить энергию электрона, необходимо сообщить ему количество энергии, не меньшее, чем ширина запрещенной зоны E_g . Электрическое поле (во всяком случае, такой напряженности, при которой не происходит электрический пробой кристалла) сообщить электрону такую энергию не в состоянии. При этих условиях электрические свойства кристалла определяются шириной запрещенной зоны E_g .

Диэлектрики имеют полностью заполненную валентную зону и полностью свободную зону проводимости (рис. 11.3,в). Однако запрещенная зона большая (порядка нескольких эВ) и при комнатной температуре, число электронов которые могут приобретать достаточную энергию пересечь ее настолько мало, что в большинстве случаев им можно пренебречь. При очень высоких температурах или в очень сильных электрических полях, значительное число электронов может получать достаточную энергию, чтобы попасть в зону проводимости; в этом случае диэлектрик разрушается.

В полупроводнике валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости полностью пуста (рис. 11.3,б). Полупроводник ведет себя подобно идеальному диэлектрику только при 0 К, т.к. не имеет электронов, которые могут проводить электрический ток. Однако для некоторых полупроводников запрещенная зона узка (порядка нескольких де-

сятых электронвольт) и при комнатной температуре оказывается достаточно энергии теплового движения для того, чтобы перевести часть электронов в верхнюю свободную зону. Эти электроны будут находиться в условиях, аналогичных тем, в которых находятся валентные электроны в металле. Свободная зона окажется для них зоной проводимости. Одновременно станет возможным переход электронов валентной зоны на ее освободившиеся верхние уровни.

Для различных типов полупроводников величина ширины запрещенной зоны может колебаться от нескольких десятых электронвольт до величины превышающей 3 эВ. Такие полупроводники относят к широкозонным полупроводникам.

В таблице 11.1 приводятся значения E_g (эВ) и показателя преломления n для наиболее типичных полупроводников.

Таблица 11.1.

Полупроводник	E_g	n	Полупроводник	E_g	n
As ₂ S ₃	2.4	2.4÷ ÷3.5	AgCl	3.2	2.0
Si	1.17	3.6	AgI	2.9	2.0
Ge	0.74	4.1	GaS	3.06	2.4
Se	2.0	2.45	GeS	1.65	5.2

Зонное строение стеклообразного полупроводника.

Вещество в стеклообразном состоянии получают путем быстрого охлаждения соответствующей жидкости. Скорость уменьшения температуры определяется химическим составом образца и меняется от 10^{-5} К/с (отжиг больших зеркал телескопов) до 10^3 К/с при разбрызгивании расплава. Вследствие относительно быстрого перехода из жидкого состояния в твердое не все атомы успевают занять наиболее выгодные по энергии положения, и поэтому структура стекла является менее упорядоченной по сравнению со структурой кристалла.

Дефекты структуры приводят к появлению состояний $E_{ДЕФС}$ и $E_{ДЕФV}$ в запрещенной зоне вблизи E_C и E_V , соответствующих идеальному кристаллу (рис 11.4). Такие состояния являются локализованными, то есть электроны, находящиеся в них, не могут распространяться по всему объему образца и не участвуют в проводимости.

Концентрация состояний в запрещенной зоне падает по мере удаления от E_C и E_V . Для расчетов, как правило, используется следующая аппроксимация

$$n(E_{ДЕФ C(V)}) \sim \exp\left(-\frac{|E_{ДЕФ C(V)} - E_{C(V)}|}{U}\right),$$

где U - характерный энергетический параметр порядка E_g .

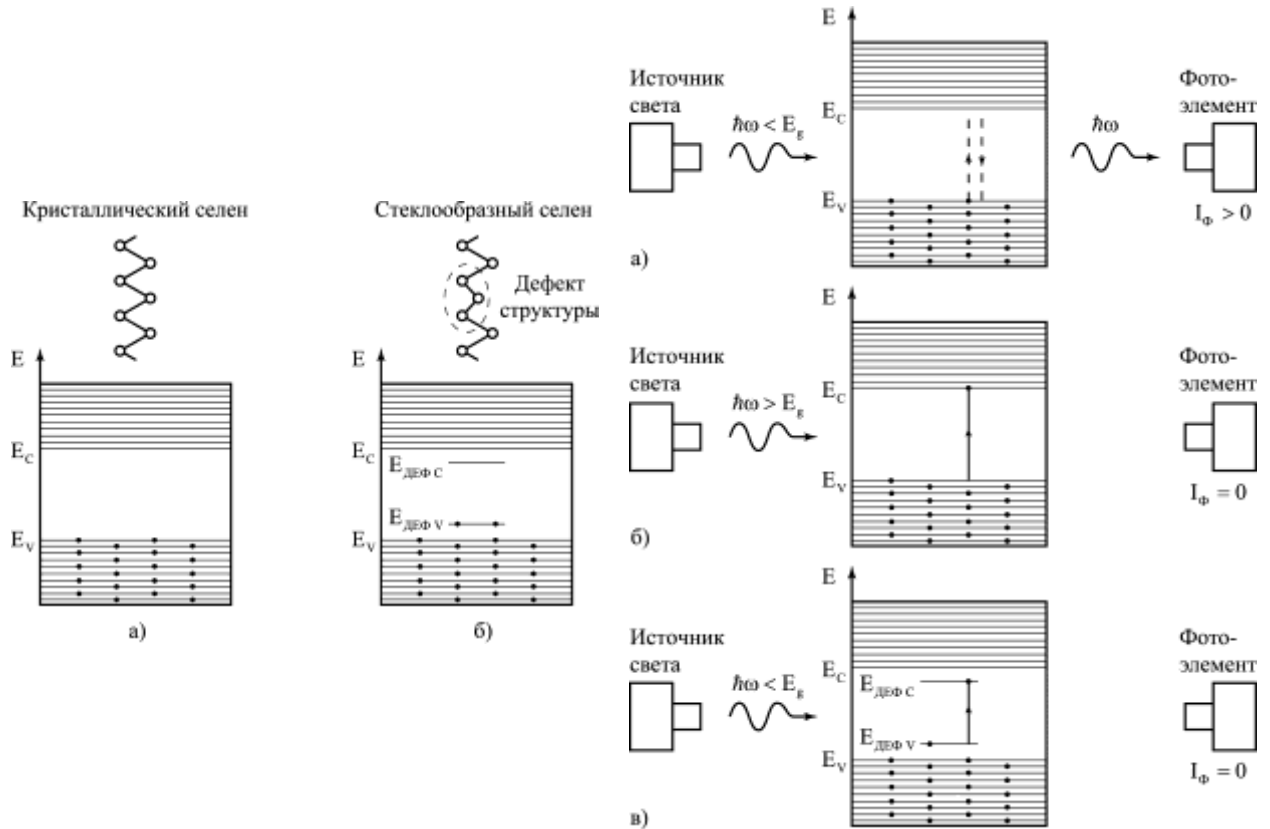


Рис. 11.4

Рис. 11.5

Поглощение света в полупроводнике.

В полупроводнике край валентной зоны E_V и край зоны проводимости E_C разделены запрещенной зоной шириной E_g . Поглощение света с энергией $\hbar\omega$ порядка E_g происходит за счет взаимодействия кванта света с электроном.

В случае идеального кристалла, при малых значениях $\hbar\omega$ ($\hbar\omega < E_g$), квант света не обладает достаточной энергией, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости, так как в запрещенной зоне отсутствуют состояния с энергией $E = E_V + \hbar\omega$, то есть требование сохранения энергии при взаимодействии не выполняется. Поэтому свет относительно легко проходит сквозь полупроводник небольшой толщины (рис. 11.5,а). Если энергия света $\hbar\omega > E_g$, то существует вероятность поглощения кванта света элек-

троном, так как электрон при этом попадает в зону проводимости (рис. 11.5,б) и свет сквозь полупроводник не проходит.

В запрещенной зоне стеклообразного полупроводника существуют состояния, связанные с дефектами. Хотя их концентрация, как правило, не очень велика, они могут заметным образом сказываться на оптических свойствах, поскольку квант света с энергией $\hbar\omega < E_g$ теперь может поглощаться электроном (рис. 11.5,в), при условии что $\hbar\omega > E_{ДЕФС} - E_{ДЕФV}$. При таком процессе электрон переходит с заполненного дефектного уровня вблизи края валентной зоны на пустой дефектный уровень вблизи зоны проводимости.

Зависимости относительного коэффициента поглощения α от энергии падающего света $\hbar\omega$ для идеального полупроводникового кристалла (1) и для стеклообразного полупроводника (2) приведена на рис. 11.6,а, а зависимость коэффициента пропускания света $D(\hbar\omega)$ на рисунке 11.6,б.

Таким образом, край поглощения (минимальная энергия кванта света, с которой начинается интенсивное поглощение) близок или совпадает с шириной запрещенной зоны. Ширину запрещенной зоны E_g кристаллического и стеклообразного полупроводника можно определить по энергии света $\hbar\omega$, с которой начинается интенсивное поглощение.

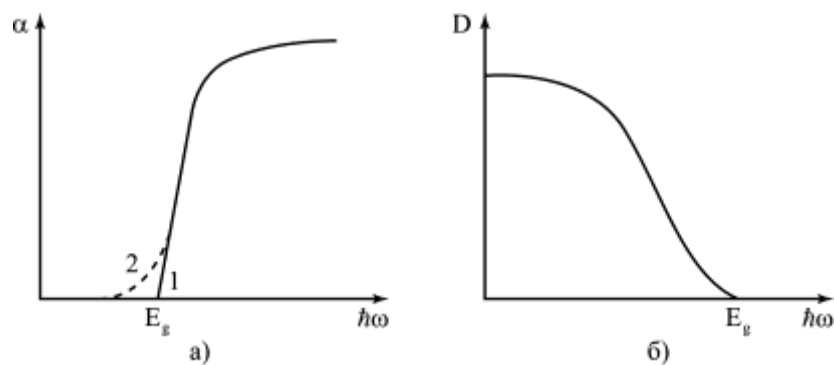


Рис. 11.6

Методика выполнения эксперимента

В настоящей работе исследуется коэффициент пропускания тонкой пленки полупроводника трисульфид мышьяка (As_2S_3) $D(\lambda)$ в зависимости от длины волны падающего света, полоса и край основного поглощения которого находится в видимой области спектра. Переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости соответствуют полосе основного поглощения. Для того чтобы сопоставить экспериментальную кривую с приведенными выше зависимостями, необходимо выразить энергию света через длину волны:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}. \quad (11.1)$$

Зная длинноволновую границу оптического поглощения $\lambda_{ГР}$, можно найти ширину запрещенной зоны E_g (эВ):

$$E_g = \frac{1.24 \cdot 10^3}{\lambda_{ГР}}. \quad (11.2)$$

Для изучения спектров пропускания в данной работе используется монохроматор - прибор, предназначенный для выделения излучения в пределах заданного спектрального интервала. Принцип действия монохроматора основан на свойствах дифракционных решеток к пространственному разделению спектра сплошного состава на узкие спектральные участки.

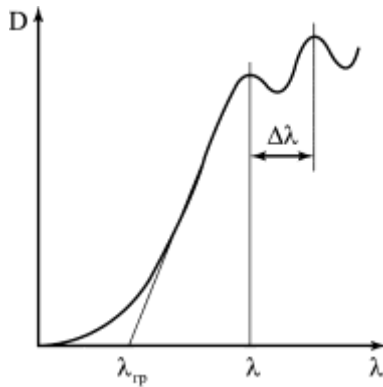


Рис. 11.7

Примерный вид зависимости коэффициента пропускания $D(\lambda)$ тонкой пленки приведен на рис. 11.7. Для определения края оптического пропускания следует экстраполировать соответствующую область спектра наклонной прямой и найти $\lambda_{ГР}$ в точке ее пересечения с осью абсцисс.

По оптическим спектрам пропускания тонких пленок можно также оценить коэффициент преломления n в области длин волн $\Delta\lambda$. Эта возможность обусловлена тем, что на спектр пропускания As_2S_3 накладывается интерференционная картина от тонкой пленки (см. рис. 11.7). Появление интерференционной картины связано с тем, что при изменении длины волны излучения, выделяемого монохроматором, изменяется интерференционное условие, например условие максимума:

$$2bn = (m + 1/2)\lambda, \quad (11.3)$$

где b - толщина пленки; n - показатель преломления; λ - длина волны; m - целое число.

Условие (11.3) сформулировано для нормального падения лучей на пленку. Записав условие соседнего максимума при увеличении длины волны излучения на $\Delta\lambda$, получим:

$$2bn = (m - 1/2)(\lambda + \Delta\lambda). \quad (11.4)$$

Из (11.3) и (11.4) следует

$$n = \frac{\lambda(\lambda + \Delta\lambda)}{2b\Delta\lambda}. \quad (11.5)$$

Схема установки изображена на рис. 11.8. Излучение источника 1 - галогенной лампы накаливания, проходит через систему нейтральных фильтров и пленку, укрепленных в

держателях, и через входную щель попадает в монохроматор 2. Из входной щели монохроматора излучение направляется в блок приемника 3, основой которого служит фотоэлемент. Выходной сигнал с фотоэлемента после усиления через кабель и разъем подается на гнездо блока питания 4. Источник излучения 1 также подключается к блоку питания 4. Регистрация интенсивности излучения в относительных единицах осуществляется на шкале цифрового вольтметра 5. Вход цифрового вольтметра соединен с гнездами блока питания 4. Необходимые длины волн устанавливаются рукояткой 2а монохроматора и отсчитываются по цифровому механическому счетчику с точностью 0,2 нм.

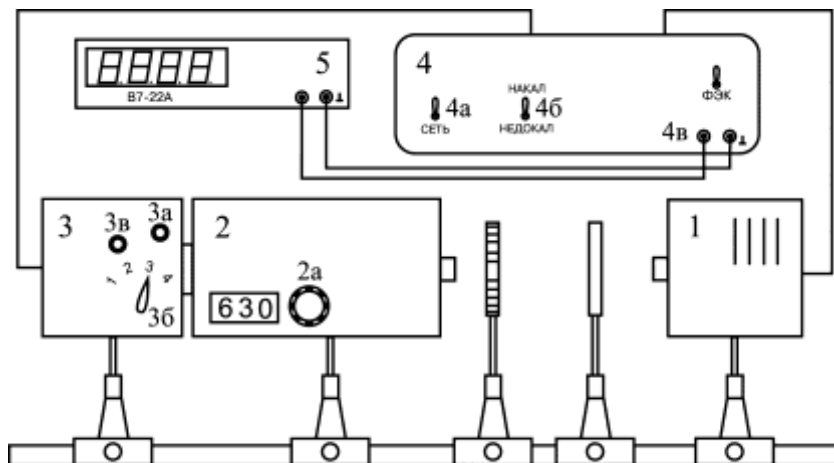


Рис. 11.8

Чувствительность установки регулируется диафрагмой 3а и ступенчатым переключателем 3б. Рукоятка 3в устанавливает «Ноль» вольтметра. На лицевой панели блока питания 4 имеется тумблер 4а – «Сеть» и сигнальная лампа, тумблер питания фотоэлемента 4б «Накал-недокал», обеспечивающий работу источника излучения в двух режимах, и гнезда для подключения вольтметра 4в. Рабочий предел вольтметра - 20 В.

Снятие спектров пропускания осуществляется в режиме «недокал» источника излучения 1 в области 450 – 630 нм, которая является областью наибольшей чувствительности установки. В этом диапазоне длин волн используется входная щель монохроматора шириной 0,25 мм, а выходная щель шириной 0,05 мм. Во избежание перегрузки вольтметра, световой поток ослабляется с помощью нейтрального фильтра. В этом случае положение ступенчатого переключателя чувствительности 3б – «3».

До начала измерений необходимо установить «0» на табло вольтметра с помощью рукоятки 3в, предварительно перекрыв доступ света в монохроматор. Следует помнить, что с вольтметра производится отсчет установившегося значения напряжения (для чего требуется выждать 10-15 секунд).

Измерения производят вначале без пленки с тем, чтобы снять аппаратную функцию спектральной чувствительности фотоэлемента $U_0(\lambda)$. При перегрузке вольтметра из-за большой величины светового потока необходимо ввести светофильтр. Коэффициент ослабления света k указан на самом светофильтре. Светофильтр не убирается до конца измерения.

После этого производят измерение спектра пленки As_2S_3 толщиной 1,8 мкм $U(\lambda)$ в том же диапазоне длин волн. На коротковолновом участке диапазона показания вольтметра могут стать малыми, что потребует снятия фильтра, с тем чтобы восстановить значащие цифры в разрядах дисплея вольтметра.

Коэффициент пропускания вычисляется по формуле

$$D(\lambda) = U(\lambda)/U_0(\lambda). \quad (11.6)$$

Если снимался фильтр, то необходимо вводить поправочный коэффициент, т.е.

$$D(\lambda) = kU(\lambda)/U_0(\lambda). \quad (11.7)$$

Порядок проведения эксперимента

1. Включите блок питания монохроматора, вольтметр и источник света. Дайте приборам прогреться не менее 15 минут.
2. Установите на счетчике монохроматора длину волны 600 нм. Произведите установку «0» вольтметра, перекрыв предварительно доступ света в монохроматор.
3. Измерьте без пленки аппаратную функцию $U_0(\lambda)$ в диапазоне длин волн 630 – 450 нм через каждые 10 нм. Результат занесите в таблицу 11.2.
4. Произведите с пленкой измерения спектральной функции $U(\lambda)$ в том же диапазоне длин волн. Отметьте измерения, где был снят светофильтр. Результат занесите в таблицу 11.2.

Таблица 11.2.

λ , нм	$U_0(\lambda)$	$U(\lambda)$	$D(\lambda)$
630			
620			
610			
460			
450			

5. Вычислите $D(\lambda)$ по формулам (11.6) и (11.7).
6. Постройте график $D(\lambda)$ и по графику определите $\lambda_{гр}$ и $\Delta\lambda$.
7. Вычислите n по формуле (11.5) и E_g формуле (11.2). Сравните полученный результат с табличным.

Контрольные вопросы

1. Возможен ли тепловой пробой в металлах?
2. Объясните «прозрачность» веществ с точки зрения зонной теории.
3. Почему нельзя, не меняя длину волны, снять показания с пленкой и без нее.
4. Объясните физический смысл $\lambda_{гр}$.
5. Что происходит с запрещенной зоной при «легировании» полупроводника?