

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ИЗ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ

В. А. Толкачёв

УДК 539.194

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-405-409>

Институт физики НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by

(Поступила 9 марта 2022)

Показана возможность определения ширины прямой и непрямой запрещенной зоны из спектра фотопроводимости. На примере различных структур показано, что ширина запрещенной зоны, определенная из спектра фотопроводимости, отличается от определяемой из оптического краевого спектра. В композиционных структурах тестируемым методом могут индцироваться и примесные запрещенные зоны.

Ключевые слова: полупроводник, спектр фотопроводимости, краевой оптический спектр, запрещенная зона фотопроводимости, однородность фотополупроводника, примесные запрещенные зоны.

The possibility to determine the direct and indirect band gap from photoconductivity spectrum is shown. Using various structures as an example, it is shown, that the band gap determined from the photoconductivity spectrum differs from the one determined from the edge optical spectrum. By this method in composite structures it is possible to indicate impurity band gaps.

Keywords: semiconductor, photoconductivity spectrum, edge optical absorption, photoconductivity band gap, photosemiconductor homogeneity, impurity band gaps.

Введение. Спектры фотопроводимости представляют собой одну из многочисленных категорий спектров, отражающих особенности ансамблей оптически возбужденных электронных состояний. Наиболее близки им спектры возбуждения флуоресценции. Таких селективирующих спектров в молекулярной спектроскопии большое количество. Спектр фотопроводимости также выделяет электронную структуру, фотовозбуждение которой обязательно сопровождается переходом носителей заряда в делокализованные состояния, созданием электропроводности. В [1] предложен и протестирован метод определения чисто электронного перехода в непроводящих молекулярных и надмолекулярных системах из их диффузных электронно-колебательных (вибронных) спектров. Метод базируется на простом квантово-механическом принципе микрообратимости переходов: вероятность перехода между двумя элементарными квантовыми состояниями под влиянием внешнего возмущения не зависит от направления перехода. Этот принцип, как и микрообратимость времени, является составным элементом статистической физики [2—5]. Принцип микрообратимости в сочетании с условием равновесного распределения стартовых в переходе состояний поглощающей системы дал количественный метод определения среднего по ансамблю чисто электронного перехода даже при широких, диффузных электронных спектрах. Предельный переход к электронным спектрам с выраженной колебательной (фононной) структурой лишь подтверждает его корректность. Метод апробирован на оптически селективирующих спектрах, например спектрах примесных центров, возбуждения флуоресценции, естественного оптического вращения, магнитного оптического вращения и т. д. Ожидаемое различие частот чисто электронных переходов полной молекулярной системы и выделенного в ней “специализированного” ансамбля структур обнаруживается достаточно часто.

BAND GAP DETERMINATION FROM PHOTOCONDUCTIVITY EXCITATION SPECTRA

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

Функциональное уравнение для таких спектров известно уже более полувека как аналитическая форма флуктуационной теоремы статистической физики [4], используемой и в молекулярной спектроскопии [6]. В молекулярной спектроскопии его решение и использование для анализа спектров предложено в [1]. Предварительная проверка на полупроводниковых системах — кристаллах и аморфных структурах, дала положительные результаты [7]. Однако принцип микрообратимости в применении к возбуждающим переходам фотопроводящих элементарных состояний не очевиден. Он идентичен наблюдаемому при возбуждении флуоресценции у непроводящих флуоресцирующих систем, если считать механизм возникновения проводимости релаксационным, следующим за созданием возбужденного состояния, как и флуоресценция. Тогда первый этап возбуждения протекает, как и у непроводящих молекулярных структур, а селекция состояний происходит по стимулированию проводимости. Релаксационный характер проводимости вытекает из ее временной динамики, существенно отстающей от динамики возбуждения, и может быть тестирован лишь на экспериментальных данных. Весь комплекс тестирования метода на непроводящих структурах показал, что факторами, вызывающими отклонения от четкой индикации ширины чисто электронного перехода, являются, как правило, неоднородность ансамбля хромофоров, различия в чисто электронных переходах [8, 9]. Аморфные на молекулярном уровне структуры проявляют высокую неоднородность при определении чисто электронного перехода. Из полупроводниковых материалов этим выделяются аморфные пленки и материалы с микрокристаллическим наполнением. При микрокристаллическом наполнении материалов, когда спектр формируется микрокристаллической составляющей, однородность оказывается достаточно высокой, кристаллоподобной.

Рассмотрим примеры использования метода. Энергия $h\nu_0$ чисто электронного перехода поглощения задается экстремумом полученной из спектра сечения $K(h\nu)/h\nu$ функции $\varphi(h\nu)$ вида [8]:

$$\frac{K(h\nu)}{h\nu} \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) = \exp \varphi(h\nu) = \exp[\varphi(h | \nu - \nu_0 |)], \quad (1)$$

или в логарифмической форме:

$$\ln\left(\frac{K(h\nu)}{h\nu}\right) - \frac{h\nu}{2kT} = \varphi(h\nu) = \varphi(h | \nu - \nu_0 |). \quad (2)$$

Здесь $K(h\nu)/h\nu$ — сечение перехода с поглощением, т. е. коэффициент поглощения K , нормированный на величину энергии фотона $h\nu$; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана. В литературе наряду с использованием для спектров фотопроводимости коэффициентов поглощения обычной формы используются коэффициенты поглощения, нормированные на величину энергии возбуждающих фотонов $K(h\nu)/h\nu$, т. е. спектры квантового выхода фотопроводимости. Это следует иметь в виду при использовании в соотношениях (1) или (2).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 продемонстрировано различие в применении соотношений (1) и (2) к определению ширины прямой запрещенной зоны фотопроводимости монокристалла селенида цинка гексагональной модификации из ее диффузного спектра [10]. Анизотропия центров фотопроводимости и ширины запрещенных зон здесь хорошо выражены. Спектры фотопроводимости 1 и 2 [10] дают рассчитанные характеристические кривые, функции $\varphi(h\nu)$ в экспоненциальной (1) (кривые 1'', 2''), и логарифмической (2) (кривые 1', 2') формах. Экспоненциальная форма (1) дает более точную локализацию экстремума — ширину прямой запрещенной зоны. (В предыдущих наших работах, где метод тестировался на различных средах, для улучшения наглядности поведения характеристической φ -функции использовалась логарифмическая форма, нормированная, как и здесь, в интервал [0,1].)

Анизотропные и аморфные среды различаются также неоднородностью фотопроводящих центров. Именно в таких средах можно ожидать разделения систем фотопроводящих центров, как на рис. 1. Например, у монокристалла теллура ширина запрещенной зоны фотопроводимости, как и у селенида цинка, существенно зависит от поляризации возбуждающего света [7]. Здесь на центрах формирования фотопроводимости проявляется анизотропия локального поля в кристаллической ячейке. Повышение температуры и увеличение амплитуды смещений фотопроводящих центров увеличивает неоднородность, что выражается в изменении и даже размытии ширины запрещенной зоны [7]. В аморфных средах свойства и проводящих, и фотопроводящих центров определяются неоднородностью локальной поляризации их окрестности. Эти свойства определяются технологией получения материала, в частности пленок различных типов нанесения, аморфных, стеклоподобных и т. п.

При этом прямая запрещенная зона фотопроводимости и определенная по краевому спектру, как и их краевые спектры, как правило, не совпадают, что указывает на различие исходных структур. В [7] получено, что у стекловидной пленки селена ширина прямой запрещенной зоны фотопроводимости индицируется при 2.12 эВ, но для проводимости, определяемой по краевому оптическому поглощению, она размыта в интервале 1.4—1.9 эВ.

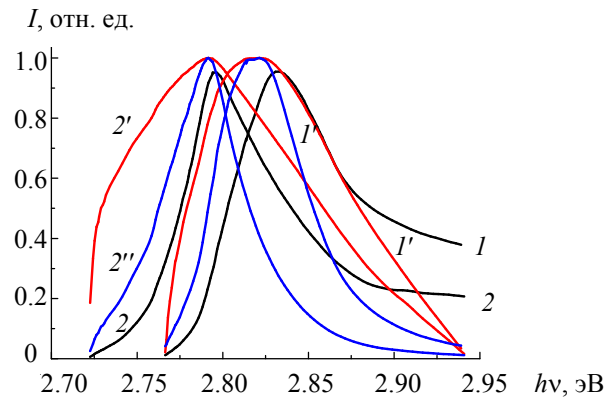


Рис. 1. Спектры фотопроводимости (I , 2) монокристалла селенида цинка гексагональной модификации в поляризованном свете и индицирующие ширину прямой запрещенной зоны функции $\exp(\varphi(\nu))$ (I' , $2'$) и $\varphi(\nu)$ (I' , $2'$) при 300 К [10]: I , I' , I'' — $E\parallel c$, $h\nu_0 = 2.82$ эВ; 2 , $2'$, $2''$ — $E\perp c$, $h\nu_0 = 2.79$ эВ; E — вектор поляризации света, c — главная ось кристалла

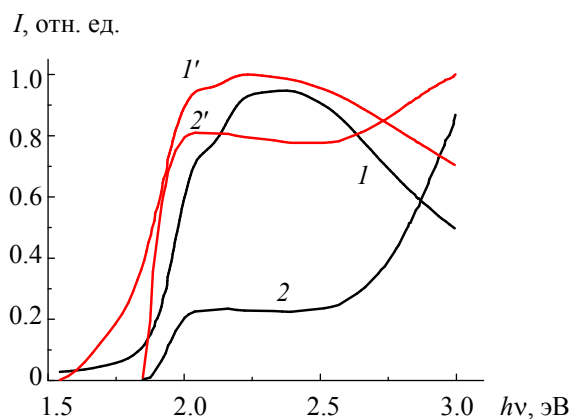


Рис. 2. Спектры поглощения (I) и фотопроводимости (2) тонкой пленки поли(3-гексилтиофена) [11] и соответствующие им индицирующие ширину зоны φ -функции (I' , $2'$); $h\nu_0^1 = 2.23$ эВ, $h\nu_0^2 = 2.04$ эВ

Для пленки полигексилтиофена [11] (рис. 2) наблюдается подобная ситуация. При достаточно четкой индикации ширины запрещенной зоны фотопроводимости 2.04 эВ экстремум индицирующей функции краевого оптического спектра довольно размыт, дает размытую запрещенную зону с центром в 2.23 эВ. Это наблюдалось в [7] для аморфных пленок халькогенидов, у которых проявляются четкие экстремумы для ширин прямых запрещенных зон фотопроводимости, но соответствующие запрещенные зоны для краевых оптических спектров, по-видимому, смещены в низкоэнергетическую область. Четкость экстремума для фотопроводимости указывает на лучшую однородность и избирательность фотопроводящих центров.

Фотопроводящие центры могут быть нескольких типов (рис. 3). На рис. 3, а приведены спектры фотопроводимости аморфной пленки As_2Te_3 [12] и его индицирующей экстремум функции. Индицируются два экстремума — 0.79 и 0.85 эВ, т. е. присутствуют две структуры фотопроводящих центров, различающиеся шириной прямой запрещенной зоны фотопроводимости. На рис. 3, б приведен спектр

фотопроводимости кристаллического кремния при температуре 300 К [13]. Здесь индицируются две существенно различающиеся ширины непрямых запрещенных зон фотопроводимости — 1.12 и 1.20 эВ. Первая соответствует табличному значению ширины непрямой запрещенной зоны кристаллического кремния [14], вторая — полученному из оптического краевого спектра монокристалла кремния в [7] данным методом.

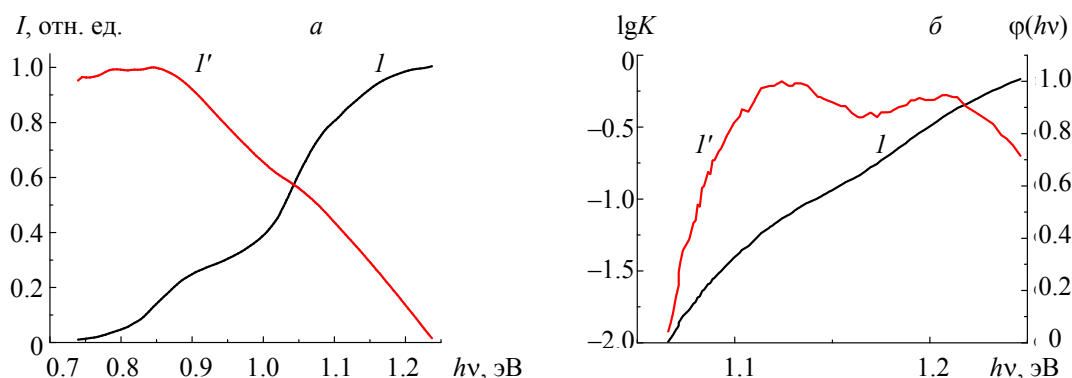


Рис. 3. Спектры фотопроводимости (I) и ϕ -функции (I'): a — теллурида мышьяка As₂Te₃ при комнатной температуре [12], $h\nu_0 = 0.79, 0.85$ эВ; $б$ — кристаллического кремния при 300 К [13], $h\nu_0 = 1.12, 1.20$ эВ

Применение фурье-спектроскопии к измерению спектров фотопроводимости позволяет существенно расширить пределы измерения фотопроводящей составляющей коэффициента поглощения в сторону низких значений [15] и, соответственно, запрещенных зон малой ширины. На рис. 4 приведен полученный таким методом спектр коэффициента поглощения фотопроводящих центров микрокристаллической пленки кремния [15]. Из него данным методом обнаруживаются две запрещенные зоны фотопроводимости: 0.44 и 1.102 эВ. Большее значение близко к известному для кристаллического кремния (1.1—1.2 эВ), меньшее, как и у монокристалла селена [7], может быть запрещенной зоной, как непрямого перехода, так и примеси.

На рис. 5 приведен спектр фотопроводимости солнечного элемента, изготовленного по многослойной композитной технологии на основе SnO₂ [16]. Применение рассматриваемого метода к спектру квантового выхода фотопроводимости приводит к проявлению экстремумов, соответствующих, по-видимому, ширинам зон в пределах прямой запрещенной зоны SnO₂: 0.55, 0.71, 0.92 и 1.63 эВ.

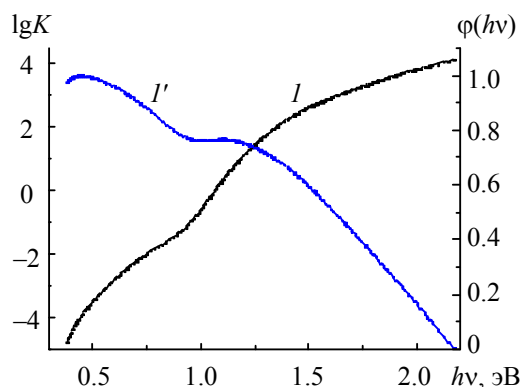


Рис. 4. Измеренный методом фурье-спектроскопии спектр поглощения фотопроводящих центров микрокристаллической пленки кремния (I) [15] и соответствующая ϕ -функция (I'), $h\nu_0 = 0.44, 1.102$ эВ

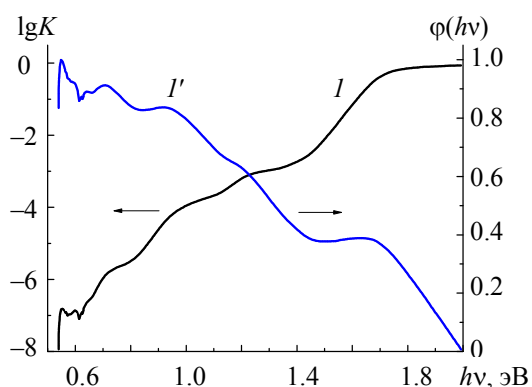


Рис. 5. Спектральная зависимость квантового выхода фотопроводимости (I) композиционного солнечного элемента на основе SnO₂ толщиной 481 нм [16] и соответствующая ϕ -функция (I'). Экстремумы соответствуют ширинам прямых запрещенных зон: 0.55, 0.71, 0.92 и 1.63 эВ

Заключение. Полученные в [7] и данной работе результаты подтверждают выполнимость в полупроводниковых структурах принципа микрообратимости возбуждающих фотопроводимость оптических электронно-колебательных переходов, подобно механизму возбуждения флуоресценции. Рассмотрены примеры определения ширины прямых запрещенных зон фотопроводимости из экспериментальных спектров на основе данного принципа. Они показывают их отличие от получаемых из крайних оптических спектров и лучшее выделение ширины запрещенной зоны фотопроводящих структур. Уширение экстремума, индицирующего ширину запрещенной зоны, может служить и дополнительной, качественной оценкой однородности и чистоты фотопроводящей структуры, как наблюдательность на молекулярных структурах [9]. Положительный результат применения тестируемого метода к абсорбционным спектрам полупроводниковых структур позволяет считать возможным его применение и к эмиссионным спектрам.

Автор признателен проф. Н. А. Поклонскому за обсуждения работы.

- [1] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **84**, № 4 (2017) 648—654 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **84**, N 4 (2017) 668—673]
- [2] **J. Aberg.** Phys. Rev. X **8** (2018) 011019
- [3] **P. Talkner.** Phys. Rev. E, **77** (2008) 051131
- [4] **D. J. Evans, D. J. Searles.** Adv. Phys., **51**, N 7 (2002) 1529—1585
- [5] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **88**, № 5 (2021) 812—814 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **88**, N 5 (2021) 1040—1042]
- [6] **Л. П. Казаченко, Б. И. Степанов.** Опт. и спектр., **2** (1957) 339—349
- [7] **В. А. Толкачѳв.** Журн. прикл. спектр., **89**, № 1 (2022) 43—50 [**V. A. Tolkachev.** J. Appl. Spectr., **89**, N 1 (2022) 35—42]
- [8] **V. A. Tolkachev, A. P. Blokhin.** Sci. J. Anal. Chem., **7**, N 4 (2019) 76—82
- [9] **V. A. Tolkachev.** Am. J. Appl. Chem., **8**, N 5 (2020) 121—125
- [10] **Y. S. Park, F. L. Chan.** J. Appl. Phys., **36**, N 3 (1965) 800—801
- [11] **C. Deibel, D. Mack, J. Gorenflot, A. Schoell, S. Krause, F. Reinert, D. Rauh, V. Dyakonov.** Phys. Rev. B, **81** (2010) 085202
- [12] **K. Weiser, M. H. Brodsky.** Phys. Rev. B, **1**, N 2 (1970) 791—799
- [13] **T. P. Pearsall, L. Collace, A. DiVergilio, W. Jeager, D. Stenkamp, G. Theodorou, H. Presting, E. Kasper, K. Thonke.** Phys. Rev. B, **57**, N 15 (1998) 9128—9140
- [14] **W. H. Strehlow, E. L. Cook.** J. Phys. Chem. Ref. Data, **2**, N 1 (1973) 163—199
- [15] **M. Vanecek, A. Poruba.** Appl. Phys. Lett., **80**, N 5 (2002) 719—721
- [16] **A. Bidiville, T. Matsui, K. Matsubara.** J. Appl. Phys., **118** (2015) 184506