

ВИВЧЕННЯ ФОТОЕЛЕМЕНТІВ З ВНУТРІШНІМ ФОТОЕФЕКТОМ

Теоретичні відомості

Внутрішній фотоефект може бути пояснений на базі основних положень електронної теорії твердого тіла і квантової теорії світла.

Електронна теорія твердого тіла. Розглянемо дуже велике число тотожних атомів, віддалених один від одного настільки далеко, що взаємодія між ними дуже мала і практично ні в чому не проявляється. У такому випадку кожен з атомів поводить себе як ізольований. Йому властиві певні енергетичні рівні. Система з N віддалених атомів буде мати такі ж самі рівні, але кожний рівень повториться N разів. При зближенні окремих атомів між ними з'являється взаємодія, у результаті чого енергетичні рівні одного атома починають зміщуватися під дією електричних полів сусідніх атомів. Зрештою з великого числа N атомів утвориться кристал. При цьому замість дискретних, далеко розташованих один від одного атомних енергетичних рівнів, утворюються суцільні *енергетичні зони* з густо розташованими у них рівнями.

Взаємодія атомів при їхньому зближенні проявляється насамперед на електронах зовнішніх оболонок, хвильові функції яких сильно перекриваються. На внутрішніх електронах, хвильові функції яких перекриваються незначним чином, ця взаємодія виявляється набагато слабкішою. Тому глибоко розташовані атомні рівні переходять у твердому тілі в дуже вузькі зони, а високо розташовані рівні породжують значно більш широкі енергетичні зони.

Таким чином, енергетичний спектр кристала складається з декількох енергетичних зон. Сусідні енергетичні зони можуть бути розділені проміжками кінцевої ширини, які називаються *забороненими зонами*. Всі інші зони називаються *дозволеними* або *зонами дозволених енергій*. Разом з тим, можливі випадки, коли зони впритик примикають або перекриваються одна з одною. Верхня зона, якій відповідають найвищі рівні енергії, називається *зоною провідності*. Всі нижче розташовані зони мають назву валентних.

При температурі абсолютного нуля електрони кристала займають найнижчі енергетичні рівні згідно з *принципом Паулі*, який можна сформулювати наступним чином: *на одному енергетичному рівні одночасно можуть знаходитись лише два електрони, які відрізняються протилежною орієнтацією спінів, тобто на N дозволених рівнях кожної зони може знаходитись не більше $2N$ електронів.*

Заповнення енергетичних зон металів, напівпровідників та діелектриків. Заповнення електронами рівнів будь-якої зони при $T \neq 0^\circ \text{ K}$ залежить від заповнення атомного рівня, з якого ця зона створилась. Із заповнених електронами атомних рівнів виникають заповнені зони, з порожніх рівнів (наприклад, рівні збудженого атома) - порожні зони. З

частково заповнених рівнів утворюються частково заповнені зони. Такий випадок спостерігається у одновалентних металів: у зоні, яка має N рівнів, знаходиться лише N валентних електронів, які заповнюють $N/2$ рівнів. Таким чином, ця зона є заповненою лише наполовину і являє собою зону провідності кристала, який має значно виражені властивості *металу* - високу провідність при низьких температурах.

У двовалентних металів цілком заповнена зона перекривається з найближчою незаповненою зоною збуджених станів. У цьому випадку ступінь заповнення електронами рівнів зони провідності може бути як менше, так і більше половини.

При утворенні іонних кристалів відбувається перерозподіл електронів між зонами, що виникають з рівнів різних атомів. При цьому замість двох частково заповнених зон у кристалі виникає одна цілком заповнена і одна порожня зони, розділені проміжком заборонених значень енергії (наприклад, кристал NaCl). У неметалічних кристалів з ковалентними зв'язками енергетичний спектр електронних станів також складається із заповненої валентної зони і порожніх зон збуджених станів. Такі речовини є *діелектриками* або *напівпровідниками* в залежності від ширини забороненої зони (енергетичного інтервалу між верхньою заповненою і наступною за нею вільною зонами). На рис. 3.1 зображені енергетичні спектри металів, напівпровідників і діелектриків.

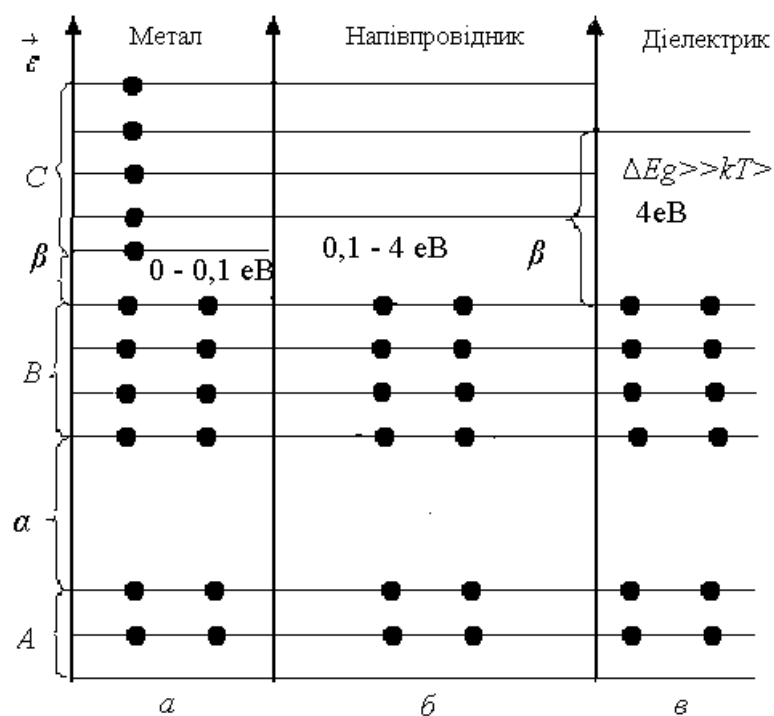


Рис. 3.1. Енергетичні рівні металу (а), напівпровідника (б) і діелектрика (в)

Смуги А,В,С - дозволені рівні енергій електронів; α і β - заборонені зони. Наявність електрона умовно позначена кружечком. Для металів нижня

група рівнів А і В характеризує енергії електронів внутрішніх оболонок, міцно зв'язаних з ядром. Верхня зона С містить енергетичні рівні зовнішніх валентних електронів і заповнена частково. У випадку *напівпровідників* і *діелектриків* зона провідності С відокремлена від валентної зони В забороненою зоною шириною ΔE_g . Всі рівні зони В заповнені електронними парами і тому, згідно принципу Паулі, перехід з одного із цих рівнів на інший неможливий.

Відмінність між *діелектриками* і *напівпровідниками* полягає в тому, що у перших ширина забороненої зони ΔE_g значно більша, ніж у других. Це є наслідком того факту, що у діелектриків навіть валентні електрони міцно зв'язані з атомами і іонами, які утворюють кристалічну ґратку; у напівпровідників цей зв'язок слабкіший.

Наведені вище відмінності в енергетичній структурі *металів* і *напівпровідників* призводять до кількісних та якісних відмінностей їхніх електричних властивостей.

Брати участь в електропровідності, тобто переносити заряд можуть не всі електрони твердого тіла. Створювати струм - це означає, поруч з хаотичним тепловим рухом, здійснювати направлене переміщення носіїв заряду в напрямку прикладеного електричного поля. Кінетична енергія теплового руху електронів у кристалі є достатньо великою, середня теплова швидкість при кімнатній температурі має величину близько 10 см/с. Додаткова енергія, яку можуть надати електронам сили зовнішнього поля при середній напруженості вживаних полів, складає незначний додатак до їхньої теплової енергії.

Плавно змінювати енергію під дією зовнішніх сил можуть лише ті електрони, які знаходяться на верхніх енергетичних рівнях не цілком заповнених зон. Лише у тому випадку, коли сусідні дозволені енергетичні стани вільні, електрон може змінити свою швидкість і координату під дією зовнішніх сил, тобто перейти на вищий дозволений рівень. Такий електрон можна назвати вільним, тобто здатним направлено рухатися всередині кристалічної ґратки твердого тіла. Такими є *валентні* електрони металу. Ось чому, метали є провідниками електричного струму.

Зовсім інша справа у напівпровідниках. Валентна зона напівпровідників при нульовій температурі (у нормальному незбудженому стані) цілком заповнена електронами. Ці електрони "зв'язані" і не можуть змінювати швидкість і координату під дією зовнішнього електричного поля, тобто вони не можуть переносити заряд, а відповідно і створювати струм. Але при тому чи іншому збудженні частина електронів може перекидатися із валентної зони у вільну зону збуджених станів (зону провідності). При цьому в зоні провідності з'являються електрони, а у валентній зоні - "дірки". Електрони обох зон можуть брати участь у провідності. У першому випадку провідність називається *електронною*, у другому - "*дірковою*".

Таким чином, електропровідність напівпровідника залежить від кількості вільних електронів у зоні провідності і дірок, які з'являються у валентній (основній) зоні внаслідок переміщення електронів до зони

провідності. Такі переходи здійснюються за рахунок теплових рухів електронів і зумовлюють провідність у темряві (вже при кімнатній температурі помітне число електронів перекидається з заповненої зони у вільну). Аналогічні переходи можуть бути викликані поглинанням квантів променистої енергії і супроводжуються появою *фотопровідності*, що є проявом *внутрішнього фотоефекта*.

Внутрішній фотоефект. Внутрішнім фотоефектом називають сукупність явищ, які відбуваються всередині кристалічної ґратки речовини під дією світлових квантів, що призводять до зміни електричних властивостей освітлюваного зразка - провідності і внутрішнього електричного поля. На відміну від *зовнішнього фотоефекта*, який характеризується вириванням електронів з речовини під дією світла, при внутрішньому фотоефекті відбувається перехід електронів із валентної зони до зони провідності, що призводить до зміни концентрації вільних носіїв заряду. Зовнішній фотоефект спостерігається при освітленні як металів, так і напівпровідників. Емісія фотоелектронів буде мати місце за умови, коли енергія світлових квантів достатня для відриву електронів і надання їм певної кінетичної енергії.

Внутрішній фотоефект має місце лише для напівпровідників та діелектриків. Одним з проявів внутрішнього фотоефекта є *фотопровідність* твердих тіл, тобто зміна електропровідності напівпровідників або діелектриків при їх освітленні. Напівпровідникові прилади, дія яких ґрунтується на явищі фотопровідності, називають *фоторезисторами*.

Вперше явище фотопровідності було виявлене в 1873 р. на кристалах селену.

Фотопровідність може виникнути лише за умови, коли енергія кванта $h\nu$ достатня для подолання електроном забороненої зони ΔE_g ($\Delta E_g \sim 0,7$ еВ для Ge; $\Delta E_g \sim 1,1$ еВ для Si)

$$h\nu \geq \Delta E_g \quad (3.1)$$

З формули (3.1) випливає, що довгохвильова межа чутливості, яка відповідає найменшій частоті, при якій можливий внутрішній фотоефект $\nu_0 = \Delta E_g/h$, лежить у більш довгохвильовій частині спектру, ніж при зовнішньому фотоефекті, оскільки у другому випадку електрону необхідно надати додаткової енергії не менше роботи виходу електрону з метала. Серед напівпровідників виявляються такі речовини, фотопровідність яких починає спостерігатися при досить малих енергіях квантів (довжини хвиль складають декілька десятків мікронів).

Значна фотопровідність має місце в таких напівпровідникових речовинах, як селен Se, сірчаний свинець PbS, сірчаний кадмій CdS та ряд інших. Границя фотопровідності цих напівпровідників знаходиться в інфрачервоній частині спектра.

Струм, що виникає у кристалі завдяки появі додаткових електронів у зоні провідності при поглинанні світлових квантів, називається *первинним*

струмом фотопровідності - він строго пропорційний інтенсивності світла. На первинний струм накладається *вторинний*, який виникає внаслідок часткового руйнування кристалічної ґратки при проходженні первинного струму, що у свою чергу також призводить до зменшення опору кристала. При цьому величина вторинного струму збільшується пропорційно проміжку часу від моменту початку первинного струму і лише через деякий час досягає насичення. Таким чином, між силою струму фотопровідності і інтенсивністю падаючого світла немає лінійної залежності.

Напівпровідникові речовини застосовуються для виготовлення чутливих шарів фоторезисторів у вигляді полікристалів, бездомішкових монокристалів або у вигляді монокристалів з домішками.

Власна і домішкова провідність напівпровідників.

Бездомішковий напівпровідник отримав назву *власного напівпровідника*. Це - ідеально чиста речовина, в якій у результаті розриву ковалентних зв'язків утворюється рівна кількість електронів і дірок. При кімнатній температурі концентрація вільних електронів, наприклад, у германії складає 10^{13} см^{-3} , у кремнії – 10^{10} см^{-3} .

Однак навіть самі чисті напівпровідники завжди містять домішкові атоми, які створюють свої власні енергетичні рівні, що одержали назву *домішкових рівнів*, які у свою чергу можна поділити на *донорні* й *акцепторні*.

Розглянемо електронну будову кремнію і германію. Електрони розподілені в них по станах таким чином:

$$\begin{aligned} \text{Si}^{(14)} &= 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^2 \\ \text{Ge}^{(32)} &= 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^2 \end{aligned}$$

Зовнішня електронна оболонка в цих атомів заповнена частково, вона містить 4 електрони- 2 у S- і 2 у P-станах. При утворенні кристала 4 валентних електрони кожного атома кремнію зі стану $3S^2 3P^2$ ($4S^2 4P^2$ - у випадку Ge) переходять у гібридний SP^3 -стан і утворюють 4 ковалентних зв'язки. У результаті кожний атом виявляється оточеним 4 найближчими сусідами і знаходиться в центрі тетраедра. Така кристалічна ґратка є кубічною й одержала назву *ґратки типу алмазу*.

У напівпровідниках з ідеальною структурою всі електрони знаходяться у зв'язаному стані (у валентній зоні). Якщо такий напівпровідник помістити у зовнішнє електричне поле, то електричний струм виникнути не може, тому що всі електронні зв'язки у ґратці завершені і вільних носіїв немає. Під дією зовнішніх факторів (підвищенні температури, опроміненні світлом) може відбутися розрив ковалентного зв'язку й електрон стане вільним, що означає його перехід з валентної зони у зону провідності. Вакантне місце у ковалентному зв'язку (у валентній зоні) одержало назву *дірки*.

Отже, зовнішній вплив приводить до зростання кількості розірваних ковалентних зв'язків, а отже, і до росту концентрації вільних носіїв

(електронів – у зоні провідності, дірок – у валентній зоні). Провідність, викликана цими вільними носіями, називається *власною провідністю напівпровідника*.

Донорні рівні. Припустимо, що у кристалі германію частина атомів основної речовини заміщається атомами п'ятивалентного миш'яку. Для встановлення зв'язку з германієм атом миш'яку витрачає 4 валентних електронів; п'ятий електрон в утворенні зв'язку участі не бере. Він продовжує рухатися в полі атома миш'яку, ослабленого в германії в $\varepsilon = 16$ разів

(ε -діелектрична проникність германія). Таким чином, радіус орбіти цього електрона збільшується в 16 разів, а енергія зв'язку його з атомом миш'яку зменшується в ε^2 разів, становлячись рівною $E_d \sim 0,01$ еВ). При наданні електрону такої енергії він відривається від атома і набуває можливості вільно переміщатися в ґратці германія, перетворюючись в електрон провідності. Мовою зонної теорії це означає, що між валентною зоною і зоною провідності розташовуються енергетичні рівні п'ятого електрона миш'яку. Ці рівні розміщені біля дна зони провідності на відстані від нього на 0,01 еВ (рис.3.2). При наданні електронам цих домішкових рівнів такої енергії вони переходять у зону провідності.

Позитивні заряди, що утворюються при цьому (дірки, локалізовані на нерухомих атомах миш'яку), в електропровідності участі не беруть. Домішки, що є джерелами електронів провідності, називаються *донорами*, а енергетичні рівні цих домішок- *донорними рівнями*. Напівпровідники, що містять донорну домішку, називаються *електронними* (оскільки вони мають електронну провідність) або *напівпровідниками n-типу*.

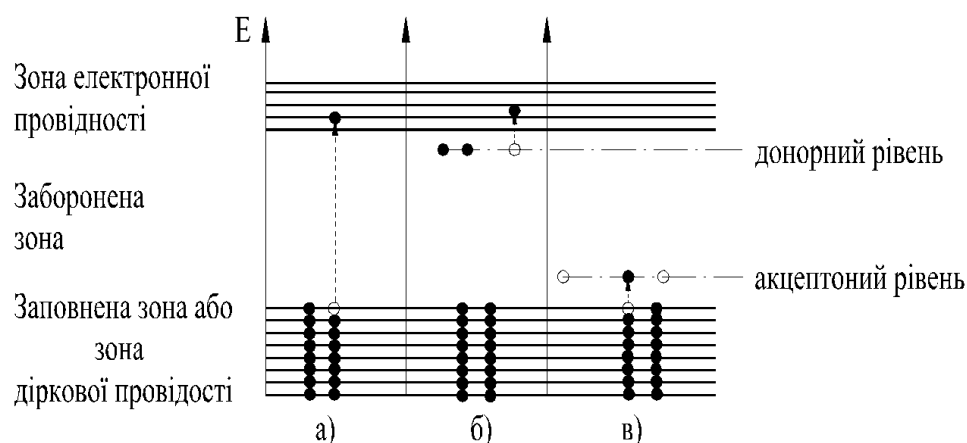


Рис 3.2. Зонна схема напівпровідника з власною (а), електронною (б) та дірковою (в) провідністю

Акцепторні рівні. Припустимо, що у ґратці германію частина атомів германію замінюється атомами трьохвалентного індію. Для утворення зв'язку з 4 найближчими сусідами в атома індію не вистачає одного електрона. Його можна запозичити в атома германію. Для цього потрібна енергія $E_a \sim 0,01$ еВ. Розірваний зв'язок являє собою дірку, оскільки вона відповідає появі у валентній зоні германію вакантного стану. Біля вершини валентної зони на відстані $E_a \sim 0,01$ еВ розташовуються незаповнені рівні атомів індію (див. рис.3.2). Близькість цих рівнів до валентної зони призводить до того, що вже при невисоких температурах електрони з валентної зони переходять на вільні домішкові рівні. Зв'язуючись з атомами індію, вони втрачають здатність переміщатися в ґратці германію й у провідності участі не беруть. Носіями заряду є лише дірки, що виникають у валентній зоні.

Домішки, які захоплюють електрони з валентної зони напівпровідників, називаються *акцепторами*, а енергетичні рівні цих домішок - *акцепторними рівнями*. Напівпровідники, що містять такі домішки, називаються *дірковими* (оскільки вони мають діркову провідність) або *напівпровідниками р-типу*.

Застосування напівпровідників з донорними і акцепторними домішками, які зменшують ширину забороненої зони дозволяє розширити довгохвильову межу чутливості фоторезисторів.

Схема будови фоторезистора. Принципова схема будови фоторезистора (фотоопору) показана на рис. 3.3.

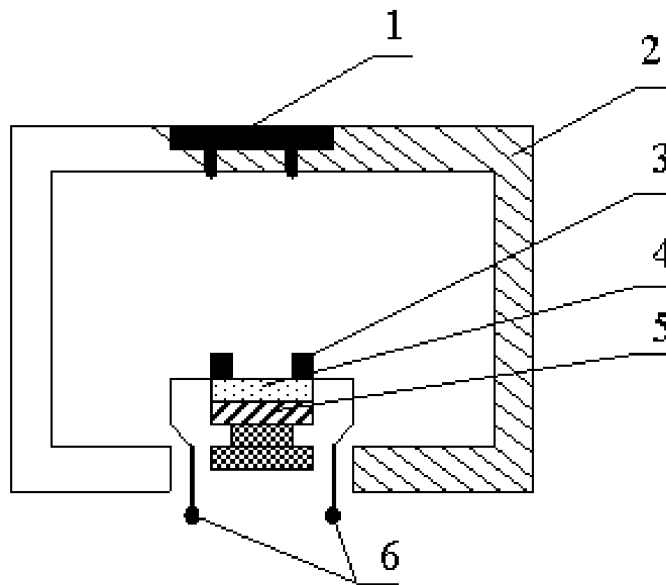


Рис. 3.3. Схема будови фотоопору

На підкладку 5 із слюди, скла або іншого ізолятора нанесено напівпровідниковий шар 4. Через контакти 3 за рахунок виводів 6 або фоточутливого шару підводиться напруга живлення. Фоторезистор, як правило, поміщується у металевий або пластмасовий корпус 2. Для

застереження від зовнішніх впливів вхідний отвір у корпусі закривається захисним вікном 1 з речовини, прозорої у бажаному діапазоні спектру.

Особливістю фотоопорів є відсутність полярності, тобто вони однаково проводять струм в обох напрямках. Завдяки високій чутливості, фотоопори застосовуються для виявлення дуже слабких сигналів у тих випадках, коли інерційність фотоелемента не має суттєвого значення. Інша область їхнього застосування - це виявлення і реєстрація інфрачервоного випромінювання.

Контрольні питання

1. Дати поняття внутрішнього фотоефекта і фотопровідності для напівпровідників та діелектриків.
2. Сформулювати умови виникнення зовнішнього і внутрішнього фотоефекта.
3. Викласти зонну теорію металів, напівпровідників, діелектриків.
4. Як впливає температура на провідність металів, напівпровідників, діелектриків?
5. Яким чином утворюються донорні та акцепторні рівні у напівпровідниках?
6. Де застосовується явище внутрішнього фотоефекта?
7. В чому полягає принцип дії вакуумного і напівпровідникового фоторезистора?
8. Чим відрізняються фоторезистори, створені на основі бездомішкових і домішкових напівпровідникових монокристалів?
9. Розрахувати максимальну довжину хвилі, при якій можливий внутрішній фотоефект у фоторезисторі на основі чистого германію і германію, легованого індієм.
10. Чому фотоопори виготовляються з тонких напівпровідникових плівок, що пропускають крізь себе більшу частину падаючого світла?
11. Чому показники приладу, що вимірює фотострум, встановлюються через деякий час після освітлення напівпровідника?