

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4.

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА В КРЕМНИИ

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: общее ознакомление с методикой исследования оптического поглощения полупроводников и определение концентрации кислорода и углерода в кремнии по инфракрасному поглощению.

ИСПОЛЬЗУЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ: спектрофотометр SPECORD 75–IR, исследуемые образцы.

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ПОЛУПРОВОДНИКАМИ

Допустим, что на пластину полупроводника падает пучок монохроматического излучения интенсивностью I_0 (рис.1). Вследствие процесса отражения и поглощения интенсивность света, прошедшего через образец, будет уменьшена. Если I_R – интенсивность отраженного света, то доля отраженного излучения составит величину, равную $R = I_R/I_0$, получившую название коэффициента отражения.

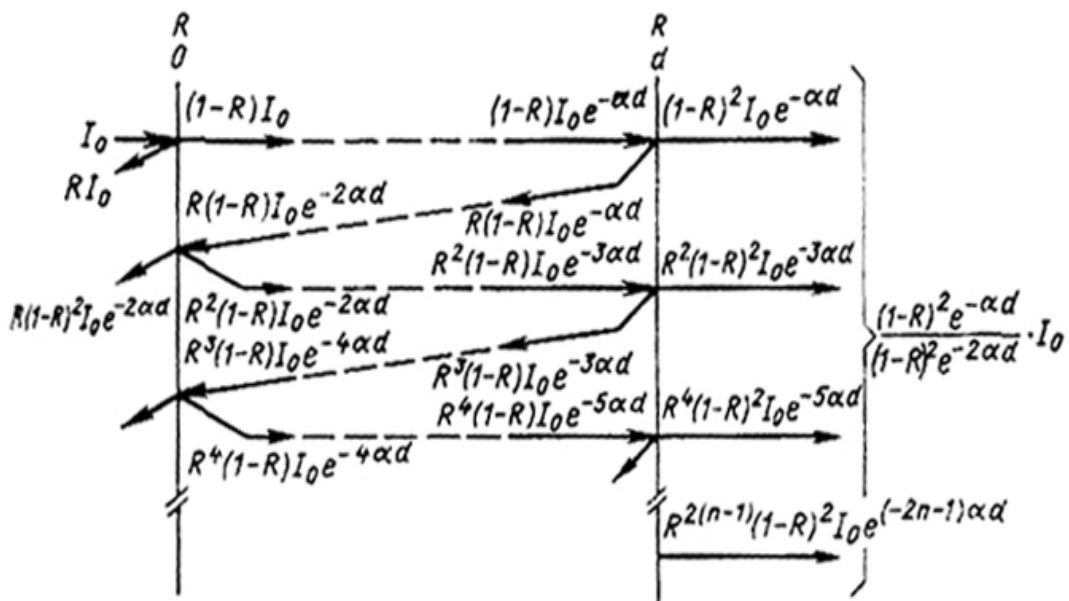


Рис.1. Потоки энергии в системе с многократным внутренним отражением.

Зависимость коэффициента отражения вещества от энергии кванта падающего света $R(h\nu)$ или длины волны $R(\lambda)$ называют спектром отражения.

С учетом отражения через первую поверхность образца пройдет излучение $(1-R)I_0$. Вследствие поглощения света в слое dx интенсивность излучения I в единицу времени уменьшится на dI . Количество поглощенной энергии dI пропорционально количеству падающей на слой энергии I и толщине поглощающего слоя dx :

$$-dI = \alpha I dx \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности α , выражающий собой количество поглощенной энергии веществом из пучка единичной интенсивности излучения в единицу времени в слое единичной длины, носит название коэффициента поглощения.

Проинтегрировав уравнение (1), найдем интенсивность излучения $(1-R)I_0 e^{-\alpha d}$, достигшего второй поверхности пластины. Интенсивность света, вышедшего из образца, будет равна $(1-R)(1-R)I_0 e^{-\alpha d}$. Свет, отраженный внутрь образца, как следует из рис.1, выйдет из него ослабленным. С учетом этих эффектов соотношение для коэффициента пропускания T , выражающего собой отношение интенсивности света

$I = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} I_0$, прошедшего через образец толщиной d , к интенсивности падающего света I_0 , будет:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2)$$

Если αd велико, то можно пренебречь вторым членом в знаменателе (2). В этом случае интенсивность света, прошедшего через образец толщиной d , с учетом отражения будет равна:

$$I = (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} \quad (3)$$

Здесь α является характеристикой поглощающей среды и зависит от длины волны излучения. Зависимость коэффициента поглощения от энергии падающего на вещество кванта света $\alpha(h\nu)$ или длины волны $\alpha(\lambda)$ называют спектром поглощения.

Пусть имеется N поглощающих центров. Обозначим через σ вероятность поглощения одного фотона одним поглощающим центром в единицу времени. Другими словами, σ есть эффективное сечение поглощения одного фотона в единицу времени. Эффективное сечение σ зависит от энергии фотона и природы поглощающих центров.

Если через l_{ϕ} обозначить среднюю длину свободного пробега фотона в поглощающей среде, то она равна:

$$l_{\phi} = (\sigma N)^{-1}, \quad (4)$$

а коэффициент поглощения

$$\alpha = 1/l_{\phi} = \sigma N \quad (5)$$

есть вероятность поглощения фотона на единичной длине.

Допустим, что в полупроводнике имеются поглощающие центры различной природы. Если центры поглощения N_i характеризуются эффективным сечением σ_i , то

$$\alpha_i(h\nu) = 1/l_{i\phi} = \sigma_i N_i. \quad (6)$$

Полный коэффициент поглощения вещества α будет:

$$\alpha(h\nu) = \sum_i \sigma_i N_i = \sum_i \alpha_i, \quad (7)$$

т.е. он равен сумме коэффициентов поглощения различными центрами. Следовательно, полный спектр поглощения вещества складывается из спектров поглощения различных поглощающих центров.

При взаимодействии электронов полупроводника с электромагнитным излучением должны выполняться два закона: закон сохранения энергии и закон сохранения квазиимпульса. Если электрон до взаимодействия с квантом света, имеющим энергию $h\nu = \hbar\omega$ и импульс $\hbar\dot{\eta}$, где $\dot{\eta} = \frac{2\pi}{\lambda_{\phi}}$ – волновой вектор, которым обладает квант излучения, обладал энергией E и квазиимпульсом \dot{p} , а после взаимодействия имел соответственно E' и \dot{p}' , то эти законы запишутся в виде:

$$E' = E + \hbar\omega; \quad (8)$$

$$\dot{p}' = \dot{p} + \hbar\dot{\eta}, \quad (9)$$

или закон сохранения волнового вектора $\dot{k}' = \dot{k} + \dot{\eta}$, где \dot{k}', \dot{k} – волновые векторы электрона в конечном и начальном состояниях.

Поглощение излучения в полупроводниках может быть связано с изменением энергетического состояния свободных или связанных с атомами электронов, а также с изменением колебательной энергии атомов решетки. В связи с этим в полупроводниках различают пять основных типов оптического поглощения: собственное, экситонное, поглощение свободными носителями заряда, примесное и решеточное поглощение.

СОБСТВЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Если при поглощении полупроводником кванта излучения электроны валентной зоны, приобретая дополнительную энергию, превышающую или равную ширине запрещенной зоны, переходят в зону проводимости, то такое поглощение называется собственным или фундаментальным. При изучении собственного поглощения полупроводника следует учитывать строение его энергетических зон. Известные в настоящее время полупроводники в соответствии с конфигурацией энергетических зон делятся на два основных вида. У первого из них минимум энергии в зоне проводимости, характеризуемый волновым вектором \vec{k}_{\min} , и максимум энергии в валентной зоне, определяемый волновым вектором \vec{k}_{\max} , расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна (обычно это точка $\vec{k} = 0$). Другими словами, у этих полупроводников $\vec{k}_{\min} = \vec{k}_{\max}$. В качестве примера полупроводника с таким построением зон можно указать антимонид индия.

У второго вида веществ экстремумы зоны проводимости и валентной зоны находятся при различных \vec{k} , так что в этом случае $\vec{k}_{\min} \neq \vec{k}_{\max}$. К последнему типу веществ относится большинство полупроводников, в том числе германий и кремний.

Переходы электронов через запрещенную зону будут происходить прежде всего между энергетическими состояниями, соответствующими максимуму валентной зоны и минимуму зоны проводимости, т.е. при значениях квазиимпульса \vec{p} или волнового вектора \vec{k} , близких к нулю.

Импульс фотона $\hbar\vec{\eta} = \frac{1}{\lambda_{\phi}}$ очень мал по сравнению с квазиимпульсом электрона, так как длина волны света λ_{ϕ} составляет $10^{-1} - 10^{-5}$ см, а длина волны электрона в кристалле при энергии электрона, соответствующей 300К, равна примерно $5 \cdot 10^{-7}$ см. В связи с этим в (9) импульсом фотона можно пренебречь, поэтому

$$\vec{p}' = \vec{p} \quad (10)$$

или

$$\vec{k}' = \vec{k}. \quad (11)$$

Соотношение (10) или (11), называемое правилом отбора для электронных переходов, показывает, что в процессе взаимодействия электрона кристалла с полем излучения возможны только такие переходы, при которых волновой вектор электрона сохраняется. Эти переходы получили название вертикальных, или прямых, переходов.

В некоторых случаях существуют факторы, "смягчающие" правила отбора, в результате чего оказываются допустимыми также невертикальные переходы, но вероятность таких переходов намного меньше вероятности прямых переходов. В отличие от прямых переходов закон сохранения квазиимпульса при непрямых переходах обеспечивается взаимодействием с фононом. Следовательно, не прямые, или невертикальные, переходы осуществляются с испусканием или поглощением фононов. Эти переходы определяют поглощение, расположенное с длинноволновой стороны у границы собственного поглощения, обусловленного прямыми переходами.

ЭКСИТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

При поглощении света полупроводником возможно такое возбуждение электрона валентной зоны, при котором он не переходит в зону проводимости, а образует с дыркой связанную квазичастицу, обладающую нулевым спином, поскольку электрон и дырка имеют антипараллельные спины. Такая система получила название экситона. Если размеры экситона велики по сравнению с постоянной решетки, то взаимодействие электрона и дырки можно представить как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное средой в $\epsilon \cdot \epsilon_0$ раз, где ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость кристалла.

Пусть \vec{r}_n и \vec{r}_p – радиусы – векторы, определяющие положения электрона и дырки, а m_n и m_p – их скалярные эффективные массы. Тогда, решив уравнение Шредингера для взаимодействующего электрона и дырки, можно показать, что при условии изотропности m_n, m_p, ϵ и если оптический переход прямой и совершается при $k = 0$, экситон будет характеризоваться водородоподобной серией линий поглощения, удовлетворяющих соотношению:

$$h\nu = h\nu_\infty - \frac{E_{\text{экс}}}{n^2}, \quad (12)$$

где $h\nu_\infty$ совпадает с шириной запрещенной зоны при $k = 0$;

$E_{\text{экс}} = \frac{e^4 m_r}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2}$ – энергия связи экситона; $m_r = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$ – приведенная масса экситона; n – главное квантовое число.

Однако, как показывает современная теория и эксперименты, спектр поглощения экситона может и не быть водородоподобным.

ПОГЛОЩЕНИЕ СВОБОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ ЗАРЯДА

При освещении полупроводника светом соответствующей длины волны электроны зоны проводимости и электроны неполностью заполненной валентной зоны, могут переходить внутри зоны проводимости с одного уровня на другой. Такие внутризонные переходы носителей заряда происходят с нарушением правила отбора. В силу закона сохранения импульса они осуществляются только тогда, когда, наряду с поглощением фотона, происходит поглощение или испускание фонона. Коэффициент поглощения свободными носителями заряда пропорционален их концентрации n , квадрату длины волны падающего света λ и обратно пропорционален дрейфовой подвижности носителей заряда μ :

$$\alpha = \frac{n \cdot \lambda^2}{\mu}. \quad (13)$$

Если энергетические зоны у полупроводника сложные, как например у кремния, то на поглощение свободными носителями заряда накладывается поглощение, обусловленное переходами дырок между отдельными подзонами сложной валентной зоны. Эти переходы происходят с соблюдением правила отбора.

ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Поглощение света, приводящее к ионизации или возбуждению примесных центров в кристалле, называется примесным поглощением. Как известно при наличии в полупроводнике донорной или акцепторной примеси в его запрещенной зоне появляются локальные энергетические состояния. При освещении полупроводника светом наблюдается непрерывная полоса поглощения, вызываемая переходами электронов с энергетических уровней примеси в зону проводимости. Подобным образом электрон валентной зоны может быть переведен при освещении на примесные уровни.

Кроме основных состояний примесные центры могут иметь и энергетические уровни возбуждения. Оптическое возбуждение электронов примеси, приводящее к переводу электрона примеси из основного состояния в возбужденное, приведет к появлению поглощения, в спектре которого будет наблюдаться несколько полос.

Произведем оценку энергии ионизации примеси в кристаллической решетке полупроводника. В качестве примера рассмотрим донорную примесь в решетке германия. Четыре ее валентных электрона участвуют в ковалентной связи. Характер движения пятого валентного электрона в атоме донорной примеси весьма сходен с движением электрона в поле протона водородного атома. Хотя электрон примеси и притягивается зарядом положительного иона, как и электрон атома водорода, однако этот заряд

находится в диэлектрической среде, действие которой необходимо учитывать. Кроме того, следует отметить тот факт, что эффективная масса m_n электрона в кристалле не равняется массе свободного электрона m_0 . При этих условиях из уравнения Шредингера следует, что энергия ионизации донорной примеси

$$E_d = -13,6 \frac{m_n}{m_0} \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \quad (14)$$

Для атома донорной примеси, находящегося в решетке кремния, при условии, что $m_n = 0,26m_0$ и $\epsilon = 11,7$, получаем $E_d = 0,01 \text{ эВ}$. Аналогичный расчет может быть произведен и для акцепторной примеси. В первом приближении теоретический расчет энергии ионизации для элементов V и III групп таблицы Менделеева, которые являются донорной и акцепторной примесью в кремнии, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

РЕШЕТОЧНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Поглощение света полупроводником, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки, называется решеточным поглощением. В связи с тем, что решетка кристалла может поглощать энергию электромагнитного поля излучения только при определенных значениях энергии фотона, то спектр ее характеризуется рядом пиков поглощения, лежащих в инфракрасной области спектра (для кремния – от 7 до 30 мкм).

Положение пиков поглощения решетки зависит от типа примесей, а их интенсивность определяется концентрацией примесных атомов. Одиночные атомы кислорода являются в кристаллической решетке кремния примесью внедрения и имеют электронные связи с двумя ближайшими атомами кремния, т.е. образуют квазимолекулу Si–O–Si, для которой известен целый ряд собственных частот поглощения. Установлено, что концентрация растворенного кислорода в кремнии пропорциональна коэффициенту поглощения ИК излучения в максимуме полосы $\lambda = 9,1 \text{ мкм}$ ($\nu = 1105 \text{ см}^{-1}$). На этом эффекте и основан оптический метод измерения концентрации растворенного в кремнии кислорода. Углерод образует с соседними атомами кремния квазимолекулу Si–C и этот комплекс поглощает излучение с длиной волны $\lambda = 16,4 \text{ мкм}$ ($\nu = 607 \text{ см}^{-1}$), причем коэффициент поглощения в максимуме этой полосы также пропорционален концентрации растворенного углерода.

ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ

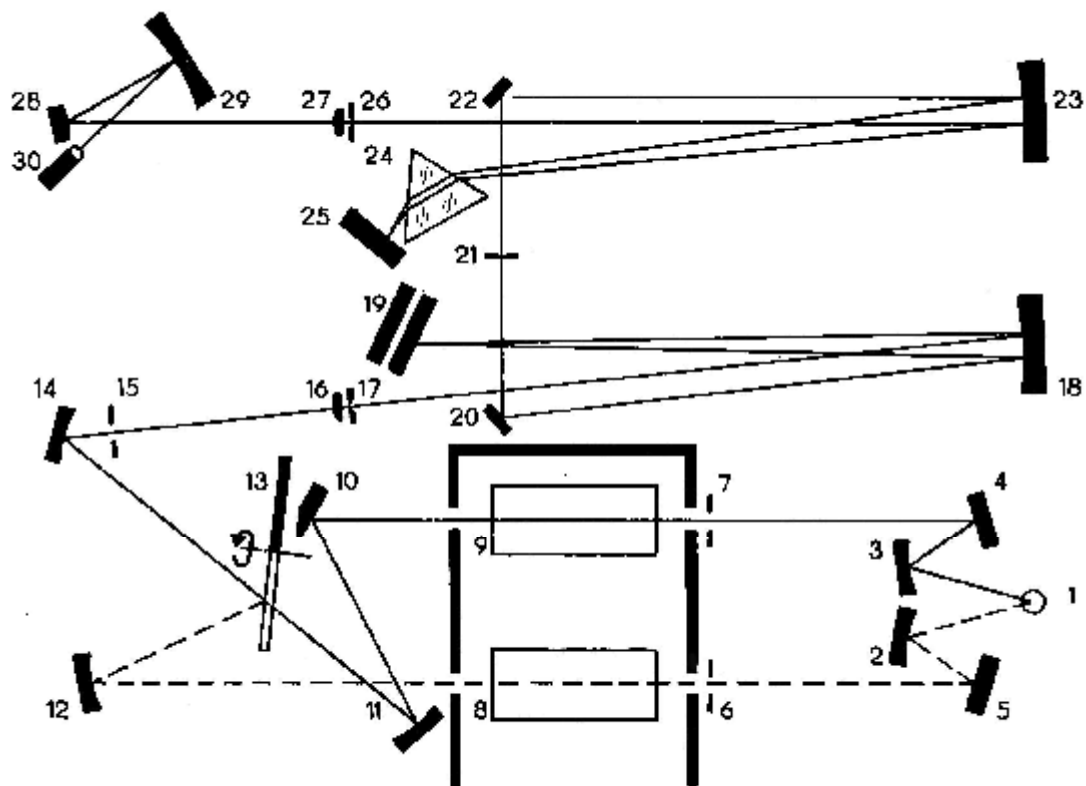


Рис.5. Оптическая схема спектрофотометра SPECORD-75IR.

1 –источник излучения; 2–5 – цилиндрические зеркала; 6 – диафрагма корректировки; 7 – измерительная диафрагма; 8 – исследуемая проба; 9 – эталонная проба; 10 – плоское зеркало; 11–12, 18, 23, 29 – вогнутые зеркала; 13 – зеркальный модулятор; 14 – тороидальное зеркало; 15 – апертурная диафрагма; 16 – бромисто-калиевая линза; 17– входная щель монохроматора; 19 – дифракционная решетка 1 или 2; 20, 22 – отклоняющие зеркала; 21– промежуточная щель; 24– преломляющая призма из KBr; 25–зеркало Литрова; 26–выходная щель монохроматора; 27– бромисто-калиевая линза; 28 – выпуклое зеркало; 30– приемник излучения.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Измерения концентрации кислорода и углерода в кремнии проводят с использованием спектрофотометра SPECORD 75–IR, который готовят к работе в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

1. Устанавливают измеряемый образец в держатель и записывают спектр пропускания (или поглощения) кремния.

2. Из полученного спектра в области длин волн $\lambda = 7-10 \text{ мкм}$ (волновых чисел $\nu = 1000-1400 \text{ см}^{-1}$) определяют концентрацию кислорода. Это осуществляют следующим образом.

2.1. Проводят базисную линию (касательную к кривой пропускания) (рис.3) на зарегистрированной кривой пропускания $T(\nu)$. При невозможности провести базисную линию к кривой пропускания, измеренной при $\nu = 1000-1400 \text{ см}^{-1}$, кривую пропускания распространяют на больший спектральный диапазон, позволяющий провести базисную линию.

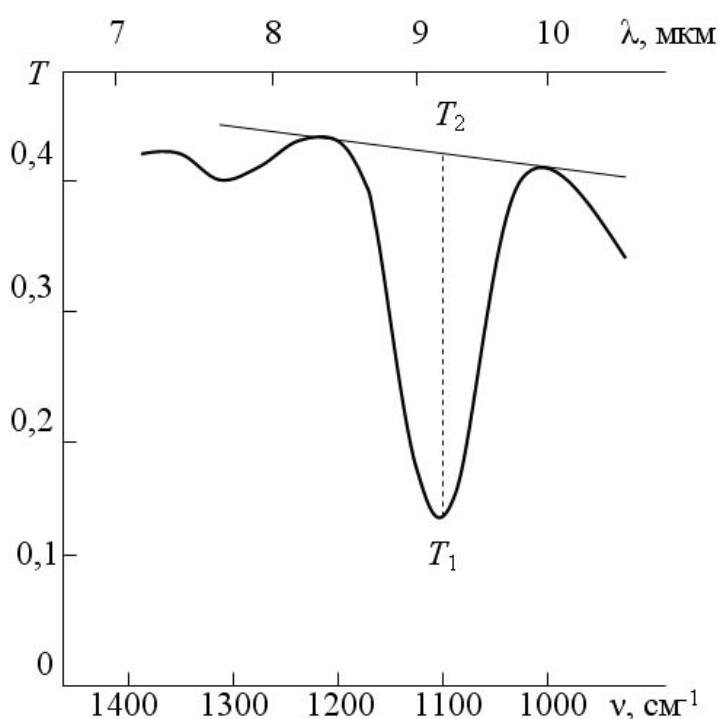


Рис.3. Типичный спектр пропускания кремния в области 9,1 мкм.

2.2. По измеренной кривой пропускания определяют значение T_1 , в долях единицы, соответствующее минимуму зависимости $T(\nu)$, а на базисной линии – сравнительное число T_2 , в долях единицы, при том же волновом числе (рис.3).

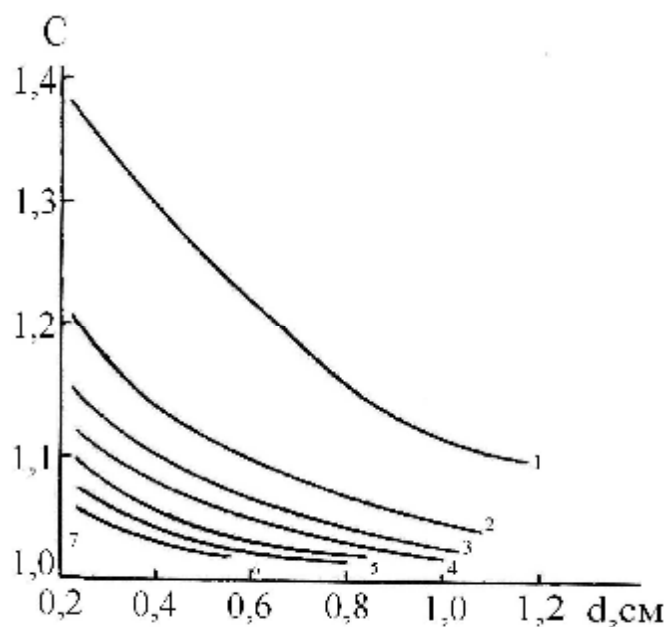


Рис.4. Зависимость коэффициента C от толщины образца для различных значений N' . N' , см^{-3} : 1 – $1 \cdot 10^{17}$; 2 – $3 \cdot 10^{17}$; 3 – $5 \cdot 10^{17}$; 4 – $7 \cdot 10^{17}$; 5 – $1 \cdot 10^{18}$; 6 – $1,5 \cdot 10^{18}$; 7 – $2 \cdot 10^{18}$.

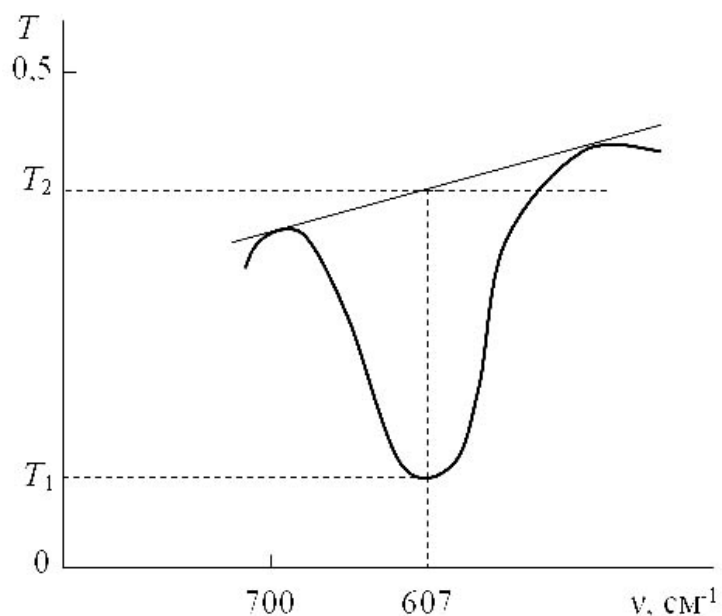


Рис.5. Типичный спектр пропускания кремния в области 16,4 мкм.

2.3. Концентрацию оптически активного кислорода вычисляют по формуле:

$$N_o = \frac{N'}{C}, \quad (15)$$

$$\text{где } N' = A \cdot \frac{1}{d} \cdot \left| \ln \frac{T_2}{T_1} - 0,52 \right|,$$

$A = 3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ – градуировочный коэффициент, d – толщина образца: $d_1 = 2,7 \text{ мм}$, $d_2 = 5,6 \text{ мм}$, C – коэффициент, учитывающий многократное отражение ИК излучения в образце и зависящий от N' и d . Значение C находят по монограмме на рис.4.

При использовании зависимостей, приведенных на рис.4, для нахождения промежуточных значений применяют метод линейной интерполяции.

3. Из полученного спектра в области длин волн $\lambda = 14 - 18 \text{ мкм}$ (волновых чисел $\nu = 500 - 900 \text{ см}^{-1}$) определяют концентрацию углерода. Это осуществляют следующим образом:

3.1. Проводят базисную линию (касательную к кривой пропускания) на зарегистрированной кривой относительного пропускания (Рис.5).

3.2. По измеренной кривой относительного пропускания определяют значение T_1 , соответствующее минимуму зависимости $T(\nu)$, а на базисной линии – сравнительное значение T_2 , при той же ν (Рис.5).

3.3. Концентрацию углерода N_C вычисляют по формуле:

$$N_C = B \cdot \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (16)$$

где $B = 1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ – градуировочный коэффициент.

Если концентрации N_O и N_C , рассчитанные по формулам (15) и (16), более $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, то это является результатом измерения концентрации кислорода и углерода. Со стороны больших значений методика не имеет ограничений измеряемой величины, вплоть до предела растворимости кислорода и углерода. Если рассчитанные концентрации N_O и N_C менее $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, то результатом измерений концентраций оптически активного кислорода и углерода является оценка: $\leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Чем обусловлено поглощение света в полупроводниковых кристаллах?
2. Какая информация может быть получена из анализа ИК поглощения?
3. Сущность оптических методов определения концентрации кислорода и углерода в кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.. Физика полупроводников. – М.; Наука, 1990.
2. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.; Энергия, 1985. – 392 с.
3. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам./ Под ред. К.В. Шалимовой. – М.; Высшая школа, 1968.
4. ГОСТ 19658-81. Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия.