

Эмиссия излучения из твёрдых тел

1. Тепловое излучение

Тепловое излучение возбуждается тепловым движением атомов и молекул. Спектральная плотность энергии излучения абсолютно черного тела в состоянии термодинамического равновесия даётся формулой Планка:

$$\rho_E(\lambda) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \cdot \left[\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1-1)$$

где размерность $[\rho_E(\lambda)] = \text{Вт} / \text{м}^3$. На рис. 1.1 в логарифмическом масштабе

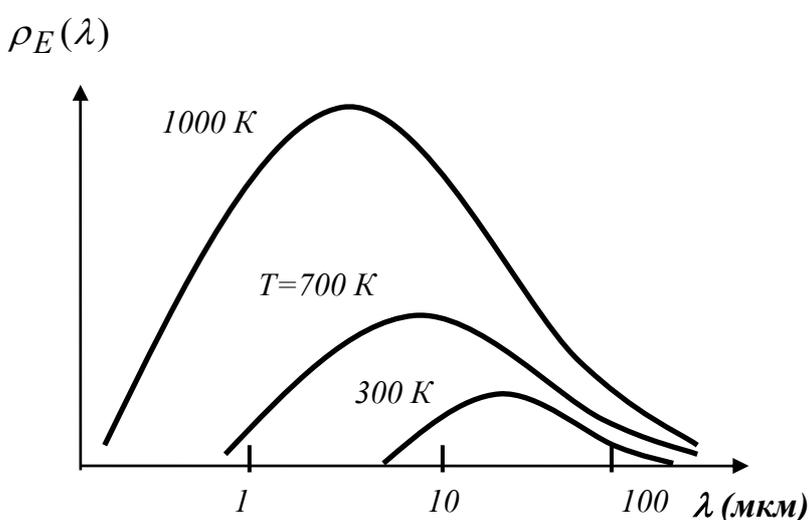


Рис. 1.1

показаны спектры $\rho_E(\lambda)$ при разных температурах. Видно, что при $T=300\text{K}$ тепловое излучение приходится на ИК диапазон $\lambda \approx 10 \div 30 \mu\text{м}$. Спектральную плотность энергии можно также представить в

зависимости от частоты, для чего учтем сохранение энергии в каждом спектральном интервале:

$$\rho_E(\lambda)d\lambda = \rho_E(\nu)d\nu \Rightarrow \rho_E(\nu) = \rho_E(\lambda) \frac{d\lambda}{d\nu}, \quad (1-2)$$

где $[\rho_E(\nu)] = \text{Дж} / \text{м}^2$. Так как $\lambda = c / \nu$, то получим:

$$\frac{d\lambda}{d\nu} = -\frac{c}{\nu^2} \Rightarrow \rho_E(\nu) = \rho_E(\lambda) \frac{c}{\nu^2} \quad (1-3)$$

Таким образом, приходим к частотной зависимости спектральной плотности теплового излучения:

$$\rho_E(\nu) = \frac{2\pi c^2 h}{(c/\nu)^5} \frac{c}{\nu^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1-4)$$

Как видно из формул (1-1)-(1-4), спектр равновесного теплового излучения зависит только от одной характеристики твердого тела – температуры. В последующих параграфах будет рассмотрено неравновесное излучение, свойства которого определяются особенностями электронного и фононного спектров твердого тела.

2. Неравновесное излучение, понятие о люминесценции

Вещество, выведенное из состояния термодинамического равновесия, сообщением ему избыточной энергии посредством оптического, электронного или иного возбуждений, способно выделять избыточную энергию (полностью или частично) в результате испускания неравновесного оптического излучения. Самым распространенным видом такого излучения является *люминесценция*, которая, согласно определению С.И.Вавилова, является избыточным над тепловым излучением, продолжающимся на временах, много больше периода оптических колебаний $T \sim 10^{-14} \div 10^{-15}$ сек. Среди твердых тел свойством люминесцировать обладают полупроводники и диэлектрики. В то же время, в металлах энергия электронного возбуждения быстро переходит в тепло, и люминесценция не возникает.

Люминесценция может различаться по типу ее возбуждения, а именно, известны :

- *фотолюминесценция* (при освещении);
- *катодолюминесценция* (после облучения пучком электронов);
- *электролюминесценция* (при протекании электрического тока);
- *хемолюминесценция* (при химических реакциях) и др.

Люминесценция происходит в процессе рекомбинации неравновесных носителей заряда (электронов и дырок), а также при внутрицентровых переходах. Мы будем в основном рассматривать рекомбинационную люминесценцию.

Основными характеристиками люминесценции являются: *спектр, интенсивность, квантовая эффективность и время жизни*. Внутренняя квантовая эффективность люминесценции дается выражением:

$$\eta = \frac{w_r}{w_r + w_{nr}} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (1-5)$$

где w_r и w_{nr} – вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации, соответственно, а $\tau_r \equiv 1/w_r$ и $\tau_{nr} \equiv 1/w_{nr}$ – соответствующие времена жизни.

3. Межзонная излучательная рекомбинация, формула Шокли-Ван-Русбрека

Рассмотрим закономерности межзонной люминесценции, т.е. эмиссии света с $h\nu \geq E_g$, вызванной межзонной излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда.

Для полупроводников в состоянии термодинамического равновесия темп межзонной излучательной рекомбинации определяется равновесием с процессом поглощения теплового излучения (см. выше) и дается формулой Шокли-Ван-Русбрека:

$$I_{r0} = \int_0^{\infty} \frac{8\pi n_0^2 \nu \alpha_g(h\nu) d\nu}{c^2 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]} \quad (1-6)$$

где $\alpha_g(h\nu)$ – коэффициент межзонного поглощения, n_0 – показатель преломления. Из формулы (1-6) следует, что темп рекомбинации будет тем больше, чем выше температура и значение $\alpha_g(h\nu)$. Следовательно, I_{r0} будет больше для прямых оптических переходов, чем для непрямых. Важность формулы (1-6) состоит в том, что она устанавливает связь между процессами эмиссии и поглощения света. Зная спектр коэффициента поглощения можно рассчитать темп межзонной излучательной

рекомбинации, а затем (см. ниже), интенсивность и время жизни люминесценции.

При отклонении от состояния равновесия вследствие возбуждения электронной подсистемы полупроводника темп межзонной излучательной рекомбинации очевидно можно представить в виде:

$$I_r = \frac{np}{n_0p_0} I_{r0} = \frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_0p_0} I_{r0}, \quad (1-7)$$

где n_0, p_0 – равновесные и n_0, p_0 – неравновесные концентрации электронов и дырок, соответственно, и $\Delta n, \Delta p$ – их изменения вследствие возбуждения.

Введем время жизни по отношению к межзонным излучательным переходам:

$$\frac{\Delta n}{\tau_r} = \frac{\Delta p}{\tau_r} \equiv I_r - I_{r0}, \quad (1-8)$$

где предполагается равенство приращений концентраций электронов и дырок: $\Delta n = \Delta p$.

В случае $\Delta n \ll n_0, p_0$ получим:

$$\frac{\Delta n}{\tau_r} = I_r - I_{r0} = I_{r0} \left[\frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_0p_0} - 1 \right] \approx I_{r0} \frac{\Delta n(n_0 + p_0)}{n_0p_0}, \quad (1-9)$$

а следовательно

$$\tau_r \approx \frac{n_0p_0}{I_{r0}(n_0 + p_0)} = \frac{n_i^2}{I_{r0}(n_0 + p_0)}, \quad (1-9a)$$

где $n_i^2 = n_0p_0$.

В собственном полупроводнике $n_0 = p_0 = n_i$, поэтому время излучательной рекомбинации максимально и равно

$$\tau_r^{\max} = \frac{n_i}{2I_{r0}} \quad (1-9b)$$

С учетом последнего выражения соотношение (1.9a) можно переписать в виде:

$$\tau_r \approx \frac{n_i}{2I_{r0}} \frac{2n_i}{n_0 + n_i^2/n_0} = \tau_r^{\max} \frac{2n_i/n_0}{1 + (n_i/n_0)^2} \quad (1-9c)$$

Зависимость τ_r от параметра несобственности полупроводника n_i/n_0 показана на рис. 1.2. Видно, что с ростом уровня легирования полупроводника время межзонной излучательной рекомбинации укорачивается.

Величина τ_r укорачивается с ростом уровня возбуждения. Действительно, запишем формулу (6-8) в виде:

$$\tau_r = \frac{\Delta n}{I_r - I_{r0}} = \frac{\Delta n}{I_{r0}} \cdot \frac{n_0 p_0}{\Delta n(n_0 + p_0) + (\Delta n)^2 n_0 p_0} = \frac{n_0 p_0}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{n_0 + p_0 + \Delta n}, \quad (6-10)$$

Если $\Delta n = \Delta p \gg n_0, p_0$, то

$$\tau_r \approx \frac{n_0 p_0}{I_{r0} \Delta n} = \frac{n_i^2}{I_{r0} \Delta n} = \tau_r^{\max} \frac{2n_i}{\Delta n}, \quad (6-10a)$$

Следовательно, при достаточно высоком уровне возбуждения время жизни относительно межзонной излучательной рекомбинации уменьшается обратно

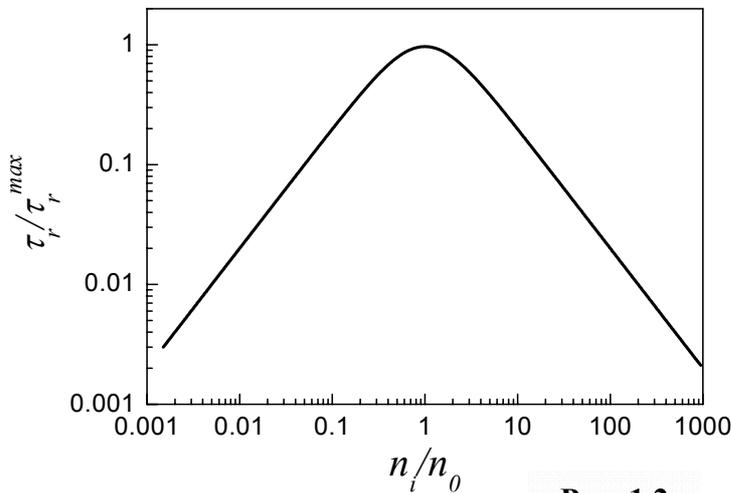


Рис. 1.2

пропорционально

концентрации неравновесных носителей заряда (уровню инжекции).

Люминесценция при межзонной излучательной рекомбинации не является процессом просто обратным поглощению. Действительно,

в то время как при поглощении кванта света участвуют все пары электронных состояний, разделенных интервалом энергии $h\nu \geq E_g$, в процессе люминесценции рекомбинируют только термализованные в экстремумах зон носители. В результате спектр люминесценции представляет собой полосу с энергией $h\nu_L \approx E_g$, которая может быть очень

узкой при низких температурах. При повышенных температурах ширина спектра межзонной люминесценции составляет порядка нескольких kT_B . На рис. 1.3 и 1.4 схематично показаны процессы, ответственные за люминесценцию, и спектры межзонной люминесценции и поглощения.

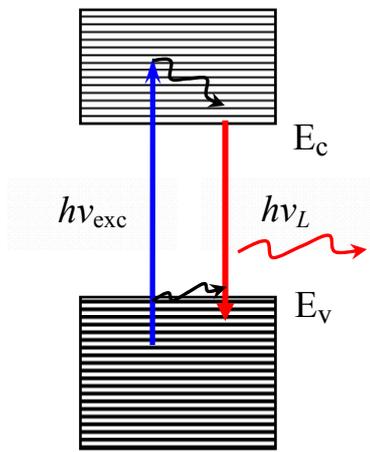


Рис. 1.3

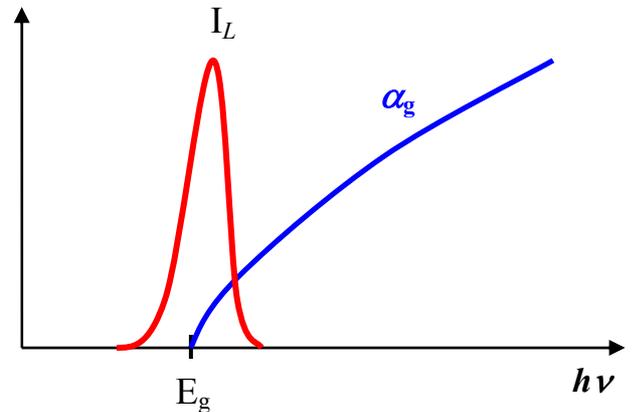


Рис. 1.4

4. Излучательная рекомбинация на мелких уровнях

Рассмотрим возможные оптические переходы между состояниями в разрешенных зонах и мелкими уровнями локализованных состояний дефектов и примесей в запрещенной зоне. В этом случае излучается фотон с энергией $h\nu_L < E_g$ (см. рис. 1.5), а переходы с энергией E_A или E_D являются

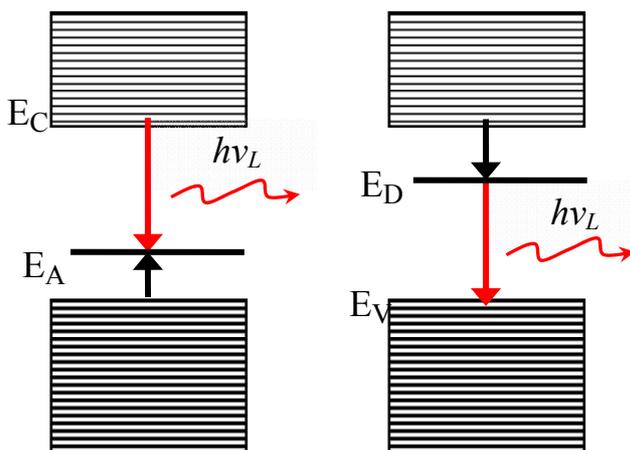


Рис. 1.5

безызлучательными (эмиссия фононов) или сопровождаются эмиссией света в далекой ИК-области. В состоянии термодинамического равновесия темп излучательной рекомбинации может быть рассчитан по формуле Шокли-Ван-Русбрека. Для этого в формулу (1-6) необходимо подставить выражение

для коэффициента поглощения, соответствующего переходам $E_C \rightarrow E_A$ или $E_D \rightarrow E_V$.

В результате получим темп равновесной излучательной рекомбинации для процесса $E_C \rightarrow E_A$:

$$I_{r0} = \frac{512 N_A^I \pi^{5/2} n_0^2 a_B^{*3} (h\nu)^2 (m_e^*/m_r^*)^{3/2} (kT_B/h)^{3/2} A_t G(\xi)}{c^2 \exp\left(\frac{E_g - E_A}{k_B T}\right)} \propto N_A^I \propto p_0 \quad (1-11)$$

где N_A^I – концентрация ионизованных акцепторов,

$$A_t = \frac{256 \pi e^2 (a_B^*)^3 (2m_e^*)^{3/2} |p_0|^2}{3m_0^2 n \epsilon_0 c h^3 \nu} \quad (\text{см. §3.8}), \quad G(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \xi^{3/2} \int_0^\infty \frac{\exp(-\xi y) y^{1/2} dy}{(1+y)^4},$$

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2k_B T m_e^* a_B^{*2}}, \quad y = m_e^* a_B^{*2} \hbar^{-2} (h\nu - E_g + E_A).$$

Функция $G(\xi)$ протабулирована, что позволяет, используя формулу (1-11), рассчитать значения I_{r0} для различных температур, концентраций и энергий ионизации примеси.

Для полупроводника p -типа в условиях низкого уровня возбуждения, когда выполняется условие $p_0 \gg n_0, \Delta n$, используя формулу (6-10), получим:

$$\tau_r = \frac{n_0 p_0}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{n_0 + p_0 + \Delta n} \approx \frac{n_0}{I_{r0}} = \frac{n_i^2}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{p_0} \propto \frac{1}{p_0^2} \quad (1-12)$$

Аналогичное выражение может быть получено для полупроводника n -типа, а именно: $\tau_r \propto n_0^{-2}$. Другими словами время жизни относительно рекомбинации на мелких донорах и акцепторах укорачивается обратно пропорционально квадрату равновесной концентрации основных носителей заряда.

5. Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах, изоэлектронных ловушках и примесях

Данный механизм может быть весьма эффективным в непрямозонных полупроводниках, особенно в GaP, который и будет рассматриваться ниже в качестве основного примера.

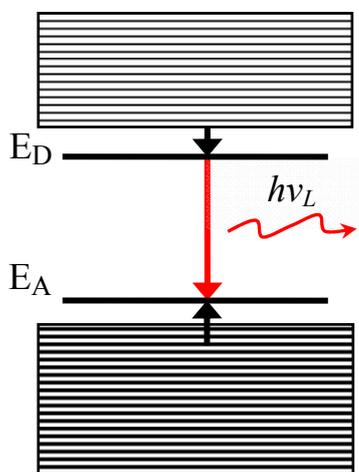


Рис. 1.6

Итак, пусть в полупроводнике присутствуют в значительной концентрации донорные (D) и акцепторные (A) примеси с энергией ионизации E_D и E_A , соответственно (см. рис. 1.6).

Кулоновское взаимодействие между донорными и акцепторными примесными центрами приводит к уменьшению их энергии связи на величину ΔE . Поэтому при рекомбинации носителей, захваченных на D-A парах, испускается

квант света с энергией

$$h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \Delta E \quad (1-13)$$

Поскольку примеси могут занимать дискретные положения в решетке кристалла, например, узлы решетки, то значение r принимает, вообще говоря, дискретные значения. Это приводит к появлению в спектре люминесценции дискретных линии. При меньших энергиях свечения (больших r , обычно $r > 4$ нм) линии перекрываются, образуя более широкую полосу (см. рис. 1.7).

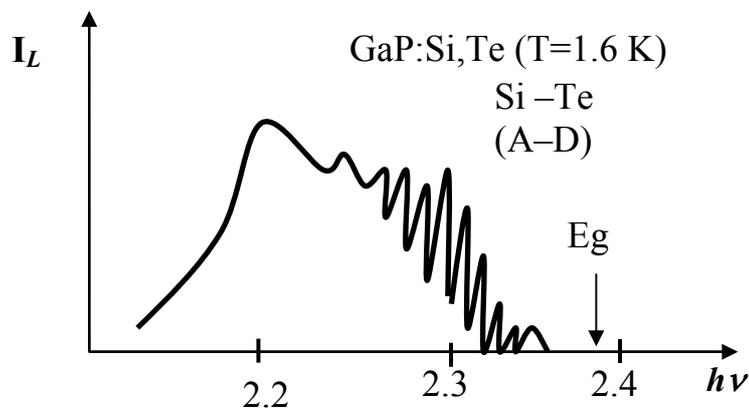


Рис. 1.7

Для далеких D-A пар, а именно, находящихся на расстояниях $r \gg a_0$ энергия их кулоновского взаимодействия может быть выражена простой формулой:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}, \quad (1-14)$$

где r – расстояние между донорной и акцепторной примесью в D-A паре.

Для близких D-A пар, находящихся на расстояниях $r \approx (2-3)a_0$, следует учитывать диполь-дипольное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы), что приводит к следующему выражению для энергии квантов люминесценции:

$$h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} + \frac{e^2 b}{\epsilon r^6}, \quad (1-15)$$

где b – константа.

В случае, когда примеси занимают соседние узлы в решетке излучательный процесс можно представить как радиационный распад экситона, связанного на D-A паре. Последняя в этом случае может быть рассмотрена как *изоэлектронная ловушка*, то есть центр, обладающий примерно равными сечениями захвата для электрона и дырки. Полупроводники с изоэлектронными ловушками представляют собой компенсированные материалы и, как правило, не имеют высоких уровней концентраций равновесных носителей заряда.

Примером изоэлектронной ловушки является пары Zn-O в GaP. Энергии ионизации примесей Zn и O составляют соответственно $E_A \approx 0.01$ эВ (Zn – мелкий акцептор) и $E_D \approx 0.89$ эВ (O – глубокий донор), средняя энергия их кулоновского взаимодействия $\Delta E \approx 0.3$ эВ, а ширина запрещенной зоны GaP $E_g = 2.25$ эВ ($T = 300$ К). Тогда согласно формуле (1-13) получим, что при люминесценции испускаются фотоны с энергией $h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \Delta E \approx 1.65$ эВ. Такая «красная» полоса люминесценция наблюдается в GaP:Zn,O в широком интервале температур, включая комнатные, и поэтому данный материал используется при создании

светодиодов – устройств обладающих эффективной электролюминесценцией. При низких температурах полоса остается уширенной вследствие электрон-фононного взаимодействия, которое подробнее будет рассмотрено ниже на примере другой примеси.

Важным частным случаем, имеющем практическое значение при создании светоизлучающих полупроводниковых устройств (светодиодов и лазеров), является *изоэлектронная примесь* азота (N) в GaP. Данная примесь, как и изоэлектронные ловушки из D-A пар, не дает роста концентраций ни электронов ни дырок, однако дает исключительно высокий выход люминесценции. Напомним, что элементы N и P принадлежат к одной (V) группе периодической системы элементов. Однако из-за различия радиусов при замещении в решетке GaP атома P на N возникает дефект с короткодействующим потенциалом и мелкими уровнями вблизи зон валентной проводимости. Этот дефект захватывает электрон, а затем и дырку, в результате образуется связанный экситон. При аннигиляции последнего испускается фотон с энергией $h\nu_L \approx E_g - E_{ex}$, где E_{ex} – энергия связи экситона, и образуется, так называемая, A-полоса люминесценции (см. рис.1.8). Помимо данной полосы возникают также полосы свечения, обусловленные аннигиляцией экситонов, связанных с парами атомов азота, расположенными на 1-м, 2-м и др. межатомных расстояниях: полосы NN_1 , NN_2 и др. Вследствие электрон-фононного взаимодействия аннигиляции экситонов сопровождается эмиссией фононов, что приводит к появлению,

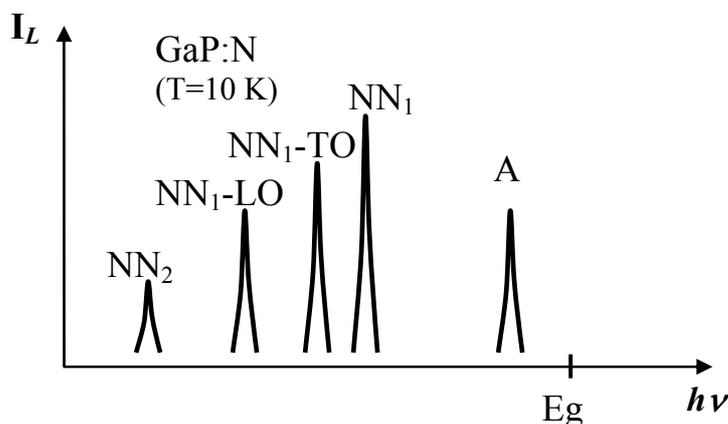


Рис. 1.8

так называемых, *фононных повторений* обсуждавшихся выше полос, а именно линий: NN_1-TO , NN_1-LO , NN_2-TO и др. Все эти полосы хорошо разрешаются

лишь при низких температурах (см. рис.1.8).

6. Экситонная люминесценция

Напомним, что экситон – это квазичастица, образующаяся вследствие кулоновского взаимодействия электрона и дырки. В случае, если оба носителя заряда – свободные то, говорят о свободном экситоне, если же хотя бы один из носителей локализован на примеси или дефекте, то возникает связанный экситон. Экситоны проявляются как в процессах поглощения света, так и в люминесценции.

В случае излучательной аннигиляции экситона в прямозонном полупроводнике испускается фотон с энергией

$$h\nu_L = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2}, \quad (1-16)$$

где E_{ex} – энергия связи, $n=1,2,3,\dots$

В спектрах экситонной люминесценции большинства полупроводников обычно доминирует пик $n=1$, поскольку более высокие экситонные состояния быстро релаксируют до 1-го. Однако для материалов, где межзонный переход запрещен в дипольном приближении (например, в Cu_2O) в спектрах люминесценции наблюдаются экситонные пики только с $n=2,3,4$.

Обсудим спектр экситонной фотолюминесценции типичного прямозонного полупроводника арсенида галлия (GaAs). На рис.6.9 показан

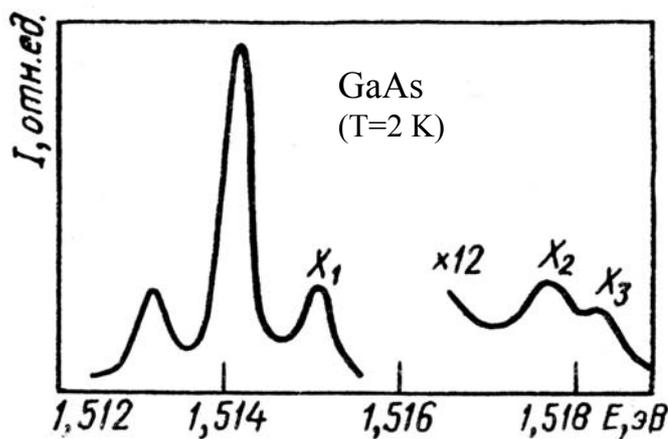


Рис. 1.9

спектр экситонной люминесценции монокристалла нелегированного GaAs при $T = 2 \text{ K}$ ($E_g \approx 1.52 \text{ эВ}$), где символами X_1 , X_2 и X_3 обозначены линии свободных экситонов с $n=1,2,3$, соответственно, а более низкоэнергетичные линии

соответствуют экситонам, связанным на мелких донорах и акцепторах. Для свободного экситона в GaAs $E_{ex} \approx 4$ мэВ, что меньше энергий связанных экситонов в данном полупроводнике.

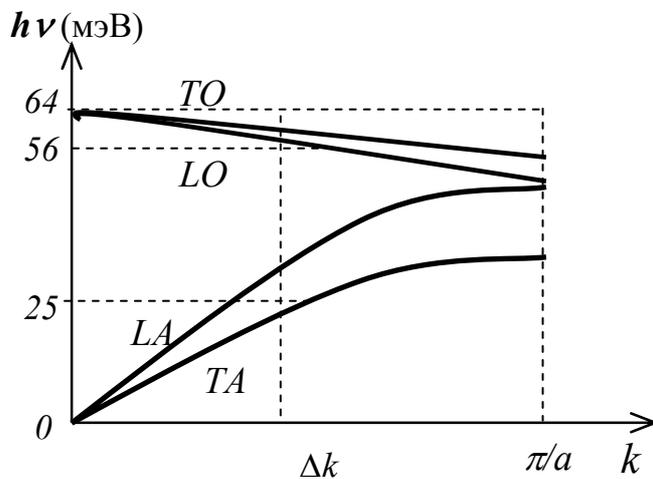


Рис. 1.10

Для непрямозонных полупроводников излучательная аннигиляция свободного экситона возможно только с одновременным испусканием или поглощением фонона, что обусловлено законом сохранения квазиимпульса. При низких температурах в экситонной люминесценции доминируют процессы, связанные с эмиссией

фононов, и энергия квантов свечения дается выражением:

$$h\nu_L = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2} - h\nu_{phon}, \quad (1-16)$$

где $h\nu_{phon}$ – энергия испускаемого фонона, квазиимпульс которого равен разнице квазиимпульсов электрона и дырки: $\hbar\vec{k}_{phon} = \hbar\Delta\vec{k}$. Последнее условие может выполняться сразу для нескольких типов фононов. Например, в c-Si возможно участие TA, LA, TO и LO фононов (см. рис.1.10). При этом оптические фононы с волновым вектором $\vec{k}_{phon} = \Delta\vec{k}$ имеют энергию примерно 56 мэВ, а акустические – 25 мэВ.

Спектр экситонной фотолюминесценции чистого c-Si при $T=20$ К представлен на рис. 1.11, где линия E – результат аннигиляции свободного экситона с эмиссией TA-фонона, наиболее интенсивная линия D – TO-фонона, а

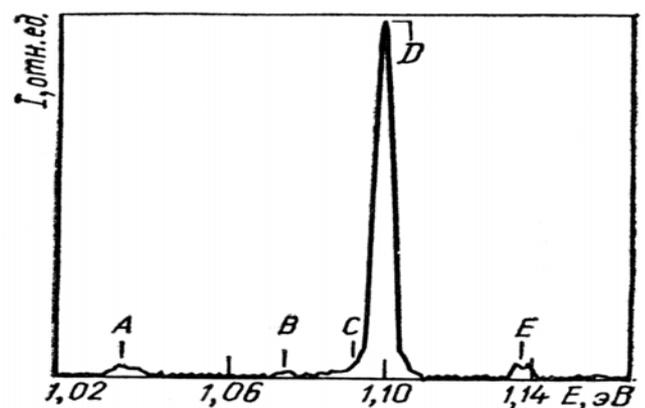


Рис. 1.11

линии А и В – с эмиссией сразу двух фононов. Слабый пик С обусловлен экситонами, связанными с атомами фосфора (мелкими донорами), концентрация которых в исследованных образцах $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

При больших уровнях возбуждения следует учитывать взаимодействие экситонов, которое может привести к образованию экситонных молекул, комплексов, а также ЭДК и ЭДЖ. Типичный спектр низкотемпературной фотолюминесценции c-Si при интенсивной оптической накачке показан на рис. 1.12. Из рисунка видно, что в соответствии с обсуждавшимся ранее, полоса ЭДК лежит ниже по энергии (примерно на 15 мэВ), чем линия рекомбинации свободного экситона (линия E_x). Рекомбинационное свечение ЭДК, также как и изолированных экситонов, требует эмиссии фононов для выполнения закона сохранения квазиимпульса. Отметим, что с ростом уровня возбуждения происходит преимущественный рост интенсивности полосы ЭДК по сравнению с линией E_x .

Свечение ЭДК отличается от люминесценции газа свободных экситонов также тем, что имеет более быстрые и неэкспоненциальные кинетики релаксации. Это связано с интенсивными многочастичными взаимодействиями в ЭДК.

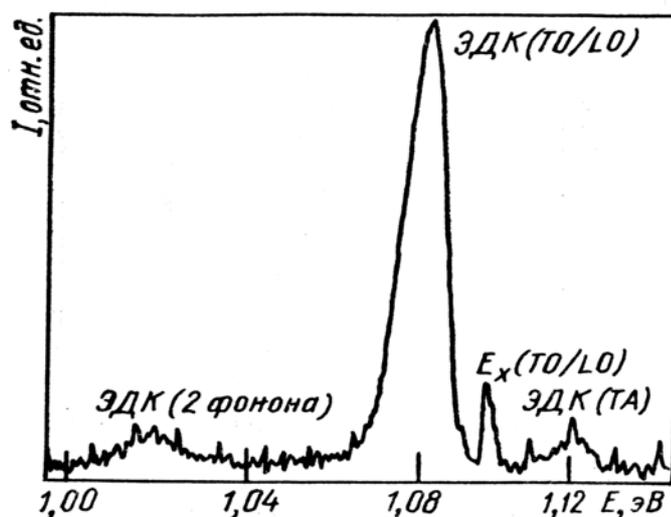


Рис. 1.12

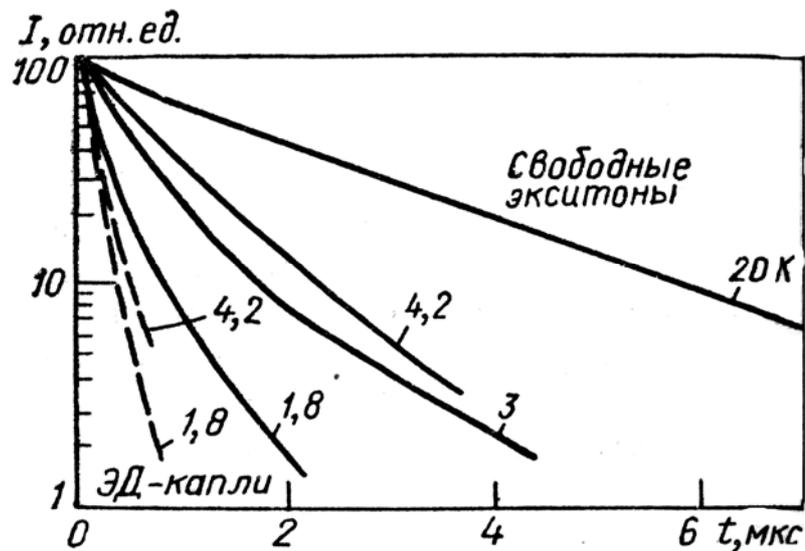


Рис.1.13

На рис. 1.13 показаны кинетики фотолуминесценции c-Si при различных температурах, отмеченных цифрами у соответствующих кривых (сплошные линии – полоса E_x , пунктирные – ЭДК). В данном полупроводнике при $T \leq 4.2$ К экситонный газ имеет времена жизни порядка 1 мкс, тогда как ЭДК – порядка 0.1-0.2 мкс. Укорочение времен жизни в ЭДК связано с возрастанием темпа рекомбинации вследствие процессов межчастичного взаимодействия.

Таким образом, измеряя спектры и времена жизни экситонной фотолуминесценции можно определить механизмы определяющих ее процессов.

Рекомендуемая литература

1. К.В. Шалимова *Физика полупроводников*. М., Энергоатомиздат, 1985.
2. Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках*. М., Мир, 1973.
3. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. М., Мир, 1976.
4. Ю. И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. М., Наука, 1977.
5. Е.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук. *Оптика малых частиц и дисперсных сред*. Киев, Наукова Думка, 1999.
6. В.И.Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник. Киев. Наук. Думка, 1987.
7. S. V. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998.

