

Оптика наносистем



Тимошенко Виктор Юрьевич

*Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова, Физический факультет
Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям*

Содержание курса

Лекция 1. Основные понятия оптики конденсированных фаз вещества.

Лекция 2. Взаимодействие света с металлами и диэлектриками.

Лекция 3. Поглощение света в полупроводниках.

Лекция 4. Экситонное и примесное поглощение света.

Лекция 5. Эмиссия излучения из твердых тел.

Лекция 6. Оптические явления в неоднородных твердотельных системах.

Лекция 7. Оптические свойства твердотельных нанокомпозитов.

Лекция 8. Фотонные кристаллы и микрорезонаторы.

Лекция 9. Рассеяние света в твердых телах.

Лекции 10,11. Влияние размеров тел на их оптические свойства.

Лекции 12-14. Экситоны в полупроводниковых наноструктурах.

Лекция 15. Оптические свойства и применения полупроводниковых наноструктур.

Лекция 16. Элементы спиновой оптики и спинтроники.

Лекция 17. Нелинейные оптические явления в твердотельных системах.

Лекция 18. Элементы нелинейной оптики наноструктур и нанокомпозитов.

Лекция 5. Эмиссия излучения из твёрдых тел

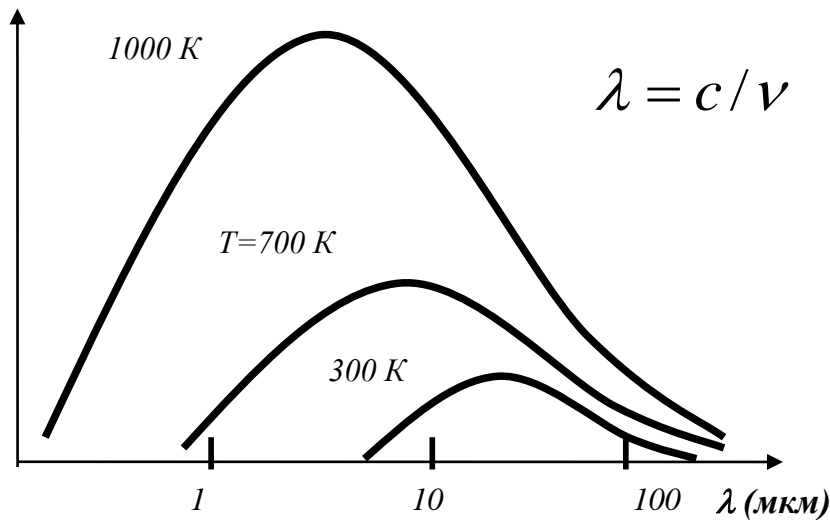
Тепловое излучение. Люминесценция.
Межзонная рекомбинация. Формула Шокли-
Русбрека. Излучательная рекомбинация с
участием мелких уровней. Донорно-
акцепторные пары. Изоэлектронные ловушки.
Связанные экситоны. Люминесценция
свободных экситонов, электронно-дырочной
жидкости и электронно-дырочных капель.

Тепловое излучение

Спектральная плотность энергии излучения абсолютно черного тела в состоянии термодинамического равновесия даётся формулой Планка:

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

$$[\rho_E(\lambda)] = \text{Вт} \cdot \text{м} / \text{м}^3$$



$$\rho_E(\lambda) d\lambda = \rho_E(\nu) d\nu$$

$$\Rightarrow \rho_E(\nu) = \rho_E(\lambda) \frac{d\lambda}{d\nu}$$

$$[\rho_E(\nu)] = \text{Дж} \cdot \text{с} / \text{м}^2$$

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

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

Спектр теплового излучения зависит только от одной характеристики твердого тела – температуры.

Определение и виды люминесценции

Люминесценция согласно определению С.И.Вавилова, является неравновесным электромагнитным излучением, избыточным над тепловым излучением, и 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 следующие виды люминесценции :

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

Виды люминесценции также различают по временами жизни после окончания возбуждения:

- **флуоресценция** (время жизни 10^{-9} - 10^{-6} с);*
- **фосфоресценция** (время жизни 10^{-3} -10 с).*

Характеристики люминесценции

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

Основными характеристиками люминесценции являются: спектр, интенсивность, квантовая эффективность и время жизни.

Внутренняя квантовая эффективность люминесценции дается выражением:

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

w_r - вероятность излучательной рекомбинации

w_{nr} - вероятность безызлучательной рекомбинации

Времена жизни по отношению к излучательной и безызлучательной рекомбинации:

$$\tau_r \equiv 1/w_r$$

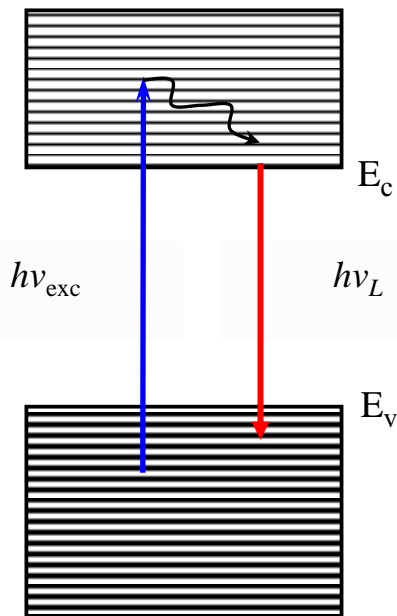
$$\tau_{nr} \equiv 1/w_{nr}$$

Спектр люминесценции – зависимость интенсивности света от длины волны или частоты

$$I(\lambda)d\lambda = I(\nu)d\nu$$

Межзонная люминесценция

$$h\nu_L \geq E_g$$



Межзонная люминесценция - эмиссия света, вызванная межзонной излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда.

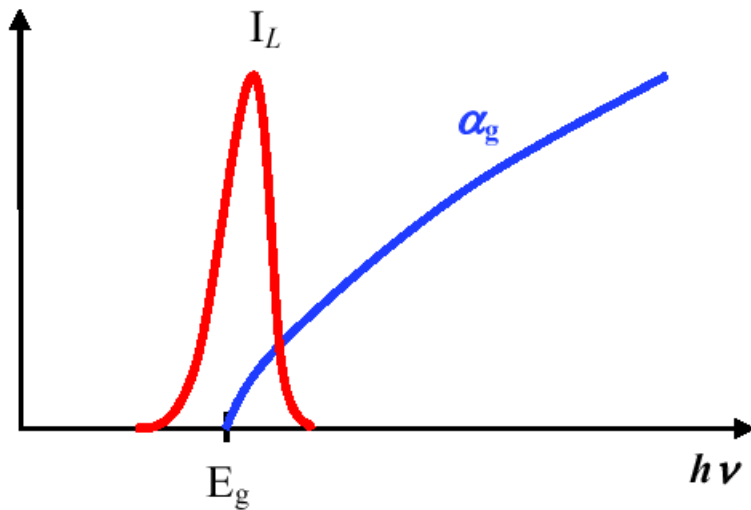
Для полупроводников в состоянии термодинамического равновесия темп межзонной излучательной рекомбинации определяется равновесием с процессом поглощения теплового излучения и дается **формулой Шокли-Ван-Русбрека**:

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

$\alpha_g(h\nu)$ – коэффициент межзонного поглощения света
 $n(h\nu)$ – показатель преломления

Зная спектр коэффициента поглощения и показателя преломления можно рассчитать темп межзонной излучательной рекомбинации, а затем, интенсивность и время жизни люминесценции.

Характеристики межзонной люминесценции



В процессе люминесценции рекомбинируют только термализованные в экстремумах зон носители. В результате спектр люминесценции представляет собой полосу, которая может быть очень узкой при низких температурах. При повышенных температурах ширина спектра межзонной люминесценции составляет порядка нескольких $k_B T$.

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

$$I_r = \frac{np}{n_0 p_0} I_{r0} = \frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_0 p_0} I_{r0}$$

$n_0, p_0, n, p, \Delta n, \Delta p$

– равновесные и неравновесные концентрации электронов и дырок, соответственно, и их изменения вследствие возбуждения.

Зависимости характеристик межзонной люминесценции от уровня легирования

Время жизни по отношению к межзонным излучательным переходам дается соотношением:

$$\frac{\Delta n}{\tau_r} = \frac{\Delta p}{\tau_r} \equiv I_r - I_{r0}$$

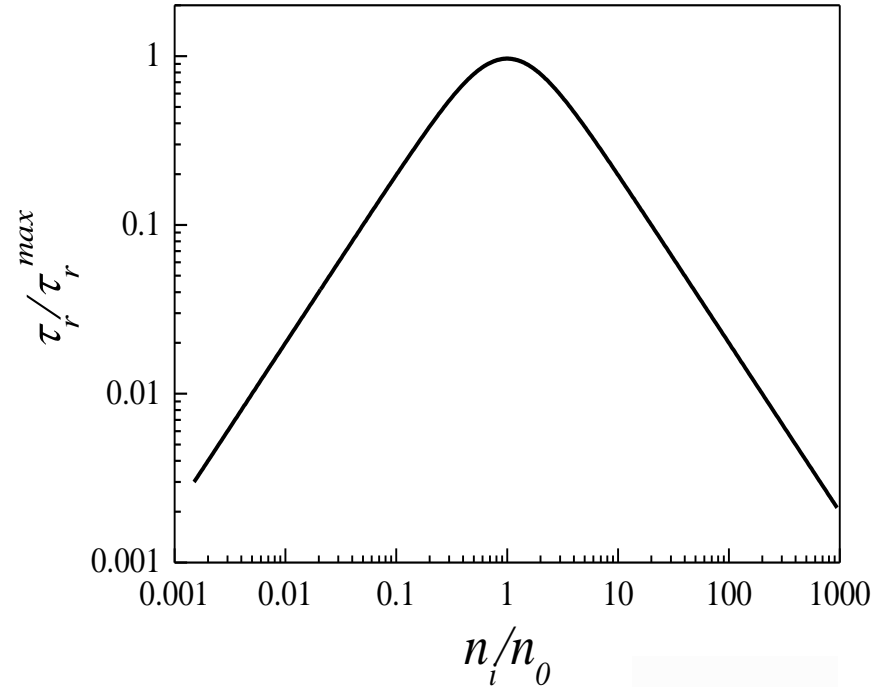
где предполагается:

$$\Delta n = \Delta p$$

В случае $\Delta n \ll n_0, p_0$

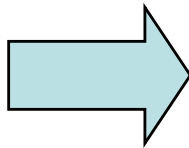
$$\tau_r \approx \frac{n_0 p_0}{I_{r0}(n_0 + p_0)} = \frac{n_i^2}{I_{r0}(n_0 + p_0)}$$

где $n_i^2 = n_0 p_0$



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

$$\tau_r^{\max} = \frac{n_i}{2I_{r0}}$$



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

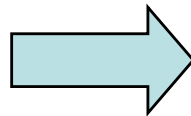
С ростом уровня легирования полупроводника время межзонной излучательной рекомбинации укорачивается.

Межзонная люминесценция при высоких уровнях возбуждения

Время межзонной излучательной рекомбинации укорачивается с ростом уровня возбуждения :

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

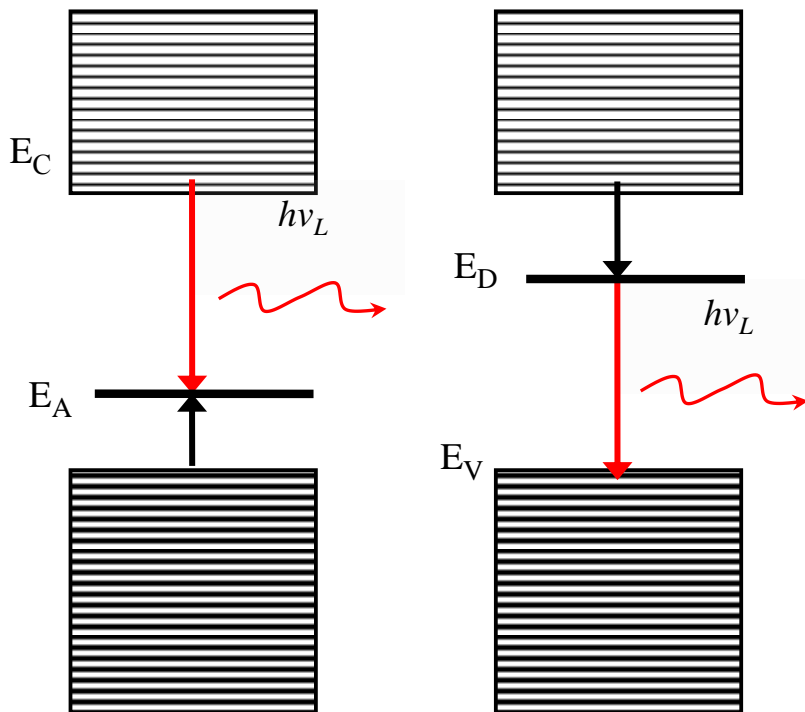
$$\Delta n = \Delta p \gg n_0, p_0$$



$$\tau_r \approx \frac{n_0 p_0}{I_{r0} \Delta n} = \frac{n_i^2}{I_{r0} \Delta n} = \tau_r^{\max} \frac{2n_i}{\Delta n}$$

При достаточно высоком уровне возбуждения время жизни излучательной межзонной рекомбинации уменьшается обратно пропорционально концентрации неравновесных носителей заряда (уровню инжекции).

Излучательная рекомбинация с участием мелких уровней



В состоянии термодинамического равновесия темп излучательной рекомбинации с участием мелких уровней может быть рассчитан по формуле Шокли-Ван-Русбрека, в которую необходимо подставить выражение для коэффициента поглощения света на мелких примесных уровнях. Для полупроводника p -типа, в частности, получится:

$$I_{r0} \propto \frac{N_A^I}{\exp\left(\frac{E_g - E_A}{k_B T}\right)} \propto p_0$$

$$\tau_r = \frac{n_0 p_0}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{n_0 + p_0 + \Delta n} \approx \frac{n_0}{I_{r0}} = \frac{n_i^2}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{p_0} \propto \frac{1}{p_0^2},$$

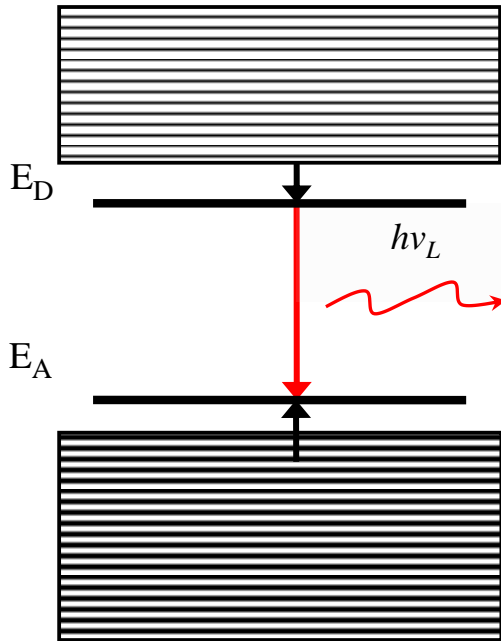
если $p_0 \gg n_0, \Delta n$

Для полупроводника n -типа:

$$\tau_r \propto n_0^{-2}, \quad \text{если} \quad n_0 \gg p_0, \Delta n$$

Время жизни для рекомбинации на мелких донорах и акцепторах при низких уровнях возбуждения укорачивается обратно пропорционально квадрату равновесной концентрации основных носителей заряда.

Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах



Если в полупроводнике присутствуют в значительной концентрации донорные (D) и акцепторные (A) примеси с энергией ионизации E_D и E_A , соответственно, то кулоновское взаимодействие между ними приводит к уменьшению их энергии связи.

При рекомбинации носителей, захваченных на D-A парах, испускается квант света с энергией :

$$h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \Delta E$$

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

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$$

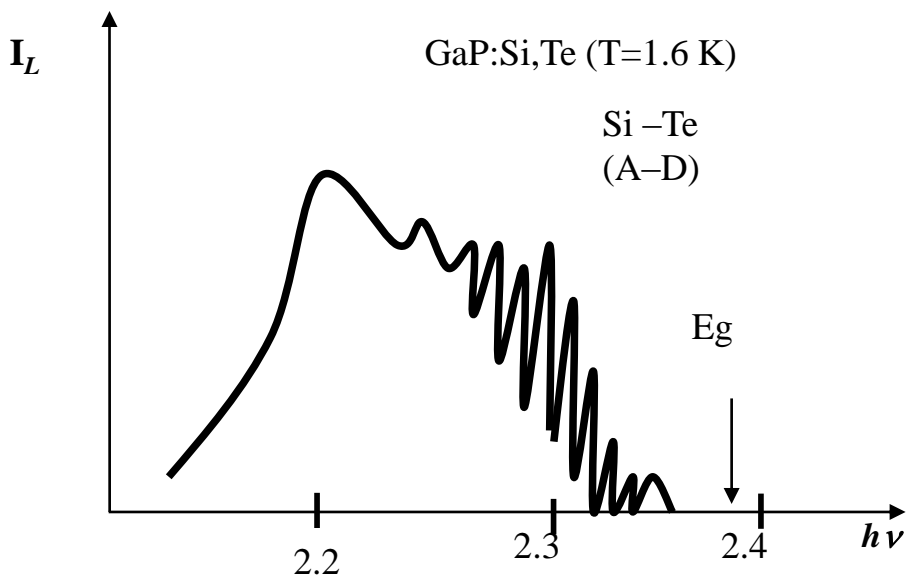
где r – расстояние между донорной и акцепторной примесью в D-A паре.

Для близких D-A пар, находящихся на расстояниях $r \approx (2-3)a_0$, следует учитывать диполь-дипольное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы) :

где C – константа .

$$h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} + \frac{e^2 C}{\epsilon r^6}$$

Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах (эксперимент)

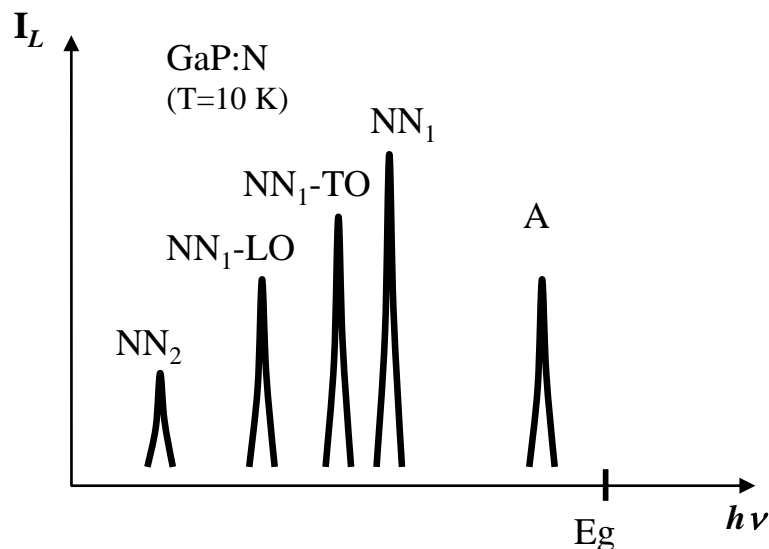


Поскольку примеси могут занимать дискретные положения в решетке кристалла, например, узлы решетки, то значение r принимает, вообще говоря, дискретные значения. Это приводит к появлению в спектре люминесценции дискретных линии. При меньших энергиях квантов люминесценции ($r > 4$ нм) линии перекрываются,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

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 с примерно равными сечениями захвата для электрона и дырки.

Примером изоэлектронной ловушки является пары Zn-O в GaP, для которых $E_A \approx 0.01$ эВ (Zn – мелкий акцептор) и $E_D \approx 0.89$ эВ (O – глубокий донор), средняя энергия их кулоновского взаимодействия 0.3 эВ, а ширина запрещенной зоны GaP $E_g = 2.25$ эВ ($T = 300$ K). $\Rightarrow h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \Delta E \approx 1.65$ эВ. Такая «красная» полоса люминесценция наблюдается в GaP:Zn,O в широком интервале температур, включая комнатные, и поэтому данный материал используется при создании светодиодов.

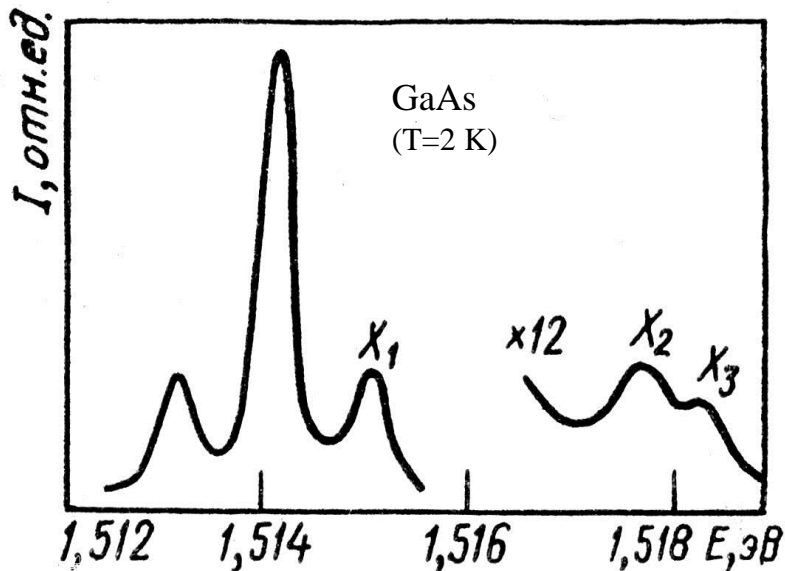
Люминесценция изоэлектронных центров и связанных экситонов (эксперимент)



Важным частным случаем, имеющим практическое значение при создании светоизлучающих светодиодов и лазеров, является изоэлектронная примесь азота (N) в GaP. Данная примесь, как и изоэлектронные ловушки из D-A пар, не приводит к росту концентраций ни электронов ни дырок, однако дает исключительно высокий выход люминесценции.

N и P принадлежат к одной (V) группе периодической системы, но из-за различия радиусов ионов при замещении в решетке GaP возникает дефект с короткодействующим потенциалом и мелкими уровнями вблизи краев зон. Этот дефект захватывает электрон, а затем и дырку, в результате чего 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. 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, 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.

Экситонная люминесценция



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

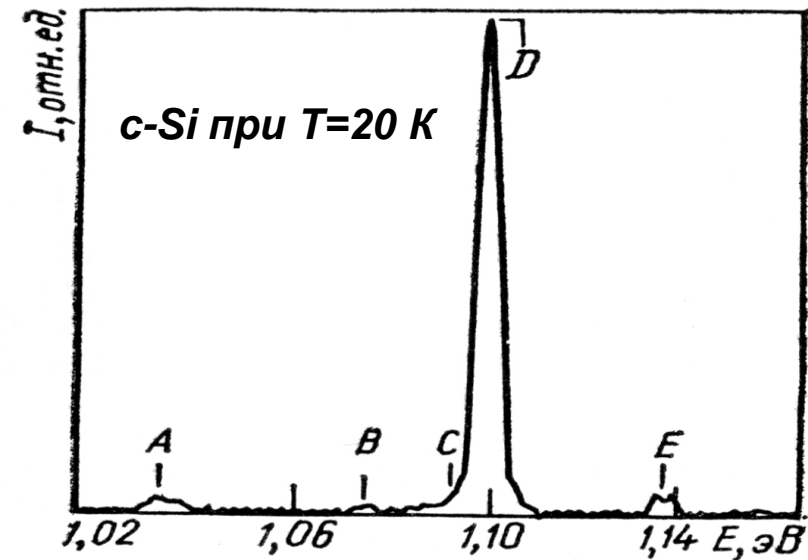
$$h\nu_L = E_g - \frac{E_{ex}}{b^2}$$

E_{ex} – энергия связи экситона, $b=1,2,3,\dots$

Спектр экситонной люминесценции нелегированного GaAs при $T = 2$ К ($E_g \approx 1.52$ эВ) содержит линии X1, X2 и X3 свободных экситонов с $b=1,2,3$, соответственно, а более низкоэнергетичные линии соответствуют экситонам, связанным на мелких донорах и акцепторах. Для свободного экситона в GaAs ≈ 4 мэВ, что меньше энергий связанных экситонов в данном полупроводнике.

В спектрах экситонной люминесценции большинства полупроводников обычно доминирует пик $b=1$, поскольку более высокие экситонные состояния быстро релаксируют до 1-го. Однако для материалов, где межзонный переход запрещен в дипольном приближении (например, в Si_2O) в спектрах люминесценции наблюдаются экситонные пики только с $b=2,3,4$.

Экситонная люминесценция в непрямозонном полупроводнике

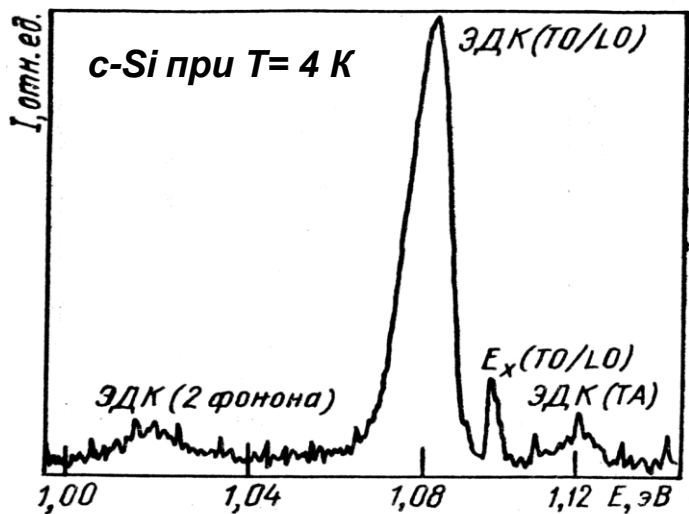


- Для непрямозонных полупроводников излучательная аннигиляция свободного экситона возможна только с одновременным испусканием или поглощением фонона, что обусловлено законом сохранения квазиимпульса.
- При низких температурах в экситонной люминесценции доминируют процессы, связанные с эмиссией фононов, и энергия квантов свечения дается выражением:

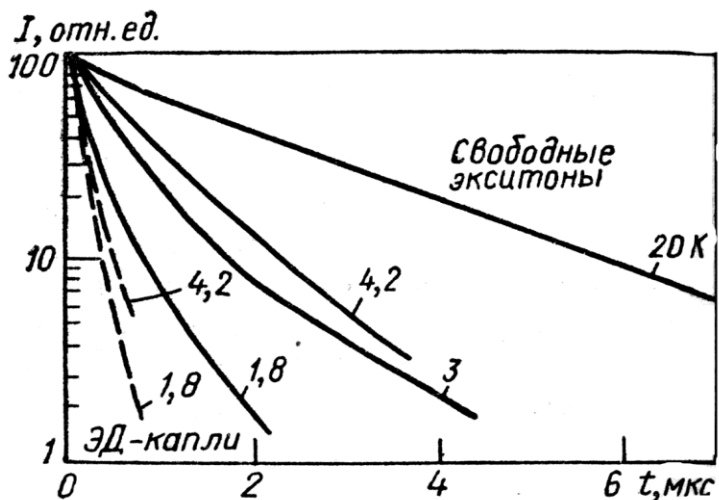
$$h\nu_L = E_g - \frac{E_{ex}}{b^2} - h\nu_{phon}$$

Спектр экситонной фотолюминесценции чистого c-Si при T=20 K содержит линию E, связанную с аннигиляцией свободного экситона с эмиссией ТА-фонона, наиболее интенсивная линия D – ТО-фонона, а линии A и B – с эмиссией сразу двух фононов. Слабый пик C обусловлен экситонами, связанными с атомами фосфора (мелкими донорами), концентрация которых в исследованных образцах $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Люминесценция электронно-дырочной жидкости и электронно-дырочных капель



При больших уровнях возбуждения следует учитывать взаимодействие экситонов, которое может привести к образованию экситонных молекул, комплексов, а также ЭДК и ЭДЖ.



Для c-Si полоса ЭДК лежит ниже по энергии (примерно на 15 мэВ), чем линия рекомбинации свободного экситона (линия E_x). Рекомбинационной свечение ЭДК, также как и изолированных экситонов, требует эмиссии фононов для выполнения закона сохранения квазиимпульса. 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.

Контрольные вопросы к

Лекции 5:

- Чем отличается тепловое излучение от люминесценции?
- Какие известны виды люминесценции?
- Что общего и в чем различие спектров фотолюминесценции и поглощения света в твердых телах?
- Что такое изоэлектронные ловушки?
- Чем различаются спектры люминесценции свободных экситонов, электронно-дырочной жидкости и электронно-дырочных капель?
- Каковы особенности кинетик спада интенсивностей люминесценции ЭДК и свободных экситонов?