

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ

Учебное пособие для вузов

Составители:
Т.В. Волошина,
И.В. Кавецкая,
Л.Ю. Леонова

Издательско-полиграфический центр
Воронежского государственного университета
2012

Содержание

Введение.....	4
1. Рекомбинационная и внутрицентровая люминесценция.....	4
2. Элементы зонной теории.....	4
3. Механизмы излучательной рекомбинации	9
4. Статистика электронов и дырок в полупроводниках.....	10
5. Неравновесные носители заряда	15
6. Соотношение Ван Русбрека – Шокли	19
7. Центры захвата и рекомбинационные ловушки	23
8. Межзонная излучательная рекомбинация	26
9. Экситонная люминесценция полупроводников	28
10. Люминесценция на глубоких уровнях центров свечения.....	32
10.1. Простейшая зонная схема кристалла с одним уровнем люминесценции и одним уровнем захвата электрона.....	32
10.2. Стационарное состояние	36
10.3. Квантовый выход	39
10.4. Закон затухания.....	40
10.5. Закон разгорания.....	46
10.6. Действие ИК-света.....	49
10.7. Фотостимулированная вспышка люминесценции	63
11. Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах.....	65
12. Горячая люминесценция	70
13. Безызлучательные процессы.....	74
13.1. Оже-рекомбинация	74
13.2. Поверхностная рекомбинация	78
Литература	80

го «заброса» или другого воздействия может покинуть валентную зону, вследствие чего в ней образуются дырки.

Распределение электронов по энергиям описывается функцией Ферми, содержащей в качестве параметров состояния температуру T и химический потенциал, называемый уровнем Ферми – E_F . Вероятность заполнения уровня с энергией E выражается функцией Ферми – Дирака:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp(E - E_F) / kT} . \quad (2.2)$$

Концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне соответственно равны:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N_c(E) f_e(E, T) dE , \quad p = \int_{-\infty}^{E_v} N_v(E) f_h(E, T) dE , \quad (2.3)$$

где N_c , N_v и f_e , f_h – плотности состояний и вероятности заполнения соответствующих зон. При не очень большой концентрации примесей уровень Ферми оказывается в запрещенной зоне. При этом поведение подвижных электронов и дырок описываются законами классической статистики.

Собственный полупроводник содержит электроны и дырки в одинаковом количестве: $n = p = n_i$. Эти электроны и дырки возникают, например, за счет теплового заброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Если концентрация примесей – доноров N_D или акцепторов N_A значительно превышает собственную n_i , то полупроводник называется примесным.

Многие важные свойства полупроводников связаны с неравновесными носителями, которые могут быть созданы разными способами, например при возбуждении светом или инжекцией через контакты. Время жизни неравновесных носителей определяется рекомбинационными процессами, в результате которых исчезают электронно-дырочные пары. Рекомбинация неравновесных носителей может сопровождаться излучением квантов света.

Для анализа экспериментальных результатов по излучательной рекомбинации в полупроводнике требуется знать следующие его характеристики: коэффициент поглощения, коэффициент преломления, энергию фононов, зонную структуру и величину квантового выхода. Многие характеристики зонной структуры определяются из спектров оптического поглощения и отражения. Спектры поглощения позволяют получить информацию и о фоновом спектре кристаллов.

Фундаментальное, или собственное, поглощение света в полупроводниках связано с переходом электронов из валентной зоны в какую-либо незаполненную зону. Эти переходы могут быть прямыми и непрямыми. В прямых переходах участвуют лишь электрон и фотон. Законы сохранения энергии и импульса при прямых переходах имеют вид:

$$\hbar\omega = E_c(\vec{p}) - E_v(\vec{p}) ; \quad \vec{p}' - \vec{p} = \hbar\vec{q} .$$

Здесь \vec{p} и \vec{p}' – квазиимпульсы электрона в начальном и конечном состояниях, $\hbar\omega$ – энергия фотона, \vec{q} – его волновой вектор. Так как импульс фотона мал по сравнению с импульсом электрона, то $\vec{p} \approx \vec{p}'$. Если экстремумы обеих зон находятся в одной точке импульсного пространства, порог прямых переходов (край поглощения) совпадает с E_g .

Непрямыми называются переходы, в которых кроме электрона и фотона участвует фонон или примесный центр. Непрямые переходы менее вероятны, однако они определяют коэффициент поглощения света в случае, когда экстремумы зон находятся в разных точках импульсного пространства.

Необходимость привлечения зонной схемы при рассмотрении люминесценции продиктована прежде всего тем, что для полупроводников характерным является рекомбинационное свечение. Исходя из зонной модели полупроводника, можно объяснить ряд особенностей люминесценции как при рекомбинационном, так и при внутрицентровом механизме свечения. В запрещенной зоне полупроводника располагаются локальные уровни (обусловленные примесями или собственными дефектами решетки), которые могут вести себя как центры свечения.

Центрами свечения называют такие центры, находясь на которых дырка (электрон) обладает большей вероятностью прорекомбинировать с носителем противоположного знака, чем быть термически возбужденной в валентную зону (зону проводимости). Возбуждение центров свечения может быть прямым, когда энергия квантов возбуждающего света сообщается непосредственно центрам свечения, или косвенным, когда энергия падающего света передается центрам свечения через какие-либо промежуточные стадии. Рассмотрим возможные механизмы передачи энергии в полупроводниках.

При помощи зонной схемы, показанной на рис. 2, можно представить энергетические переходы, приводящие к возбуждению (ионизации) центров люминесценции и последующему излучению квантов света. Пусть в запрещенной зоне полупроводника имеется уровень центра свечения, расположенный вблизи валентной зоны. Обозначим через E_{10} , E_1 энергетические положения уровня основного состояния центра, когда его ядро находится в равновесном и неравновесном состояниях соответственно. E_{20} , E_2 – энергетические положения уровня возбужденного состояния центра, когда его ядро находится в равновесном и неравновесном состояниях.

Прямое возбуждение центра свечения:

1. Предположим, что возбужденное состояние центра свечения находится в пределах запрещенной зоны полупроводника, как показано на рис. 2а. При освещении образца квантами света с энергией $h\nu = E_2 - E_{10}$ происходит возбуждение центра свечения (переход $E_{10} \rightarrow E_2$). Затем центр переходит из неравновесного состояния E_2 в равновесное E_{20} . В дальнейшем происходит излучательный переход $E_{20} \rightarrow E_1$ с последующим переходом

центра в равновесное состояние ($E_1 \rightarrow E_{10}$). Переходы в равновесное состояние ($E_2 \rightarrow E_{20}$ и $E_1 \rightarrow E_{10}$) сопровождаются передачей центром свечения некоторого количества колебательной энергии в виде фононов кристаллической решетке полупроводника.

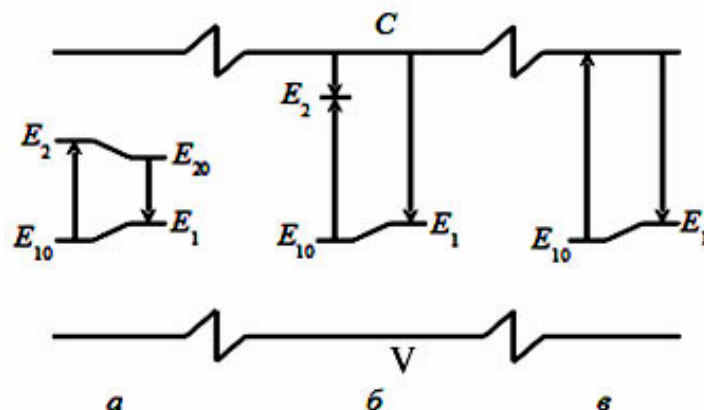


Рис. 2. Зонная схема кристаллофосфора при прямом возбуждении центра свечения. Уровень возбужденного состояния центра свечения находится в пределах запрещенной зоны полупроводника (а), в непосредственной близости от дна зоны проводимости (б) и в зоне проводимости (в)

2. Предположим, что возбужденное состояние центра свечения E_{20} находится в непосредственной близости от дна зоны проводимости (рис. 2б), то есть на расстоянии порядка kT . В этом случае возбуждение центра свечения ($E_{10} \rightarrow E_2$) может сопровождаться тепловым забросом электрона с уровня E_2 в C -зону. В результате образуется свободный электрон и ионизированный центр свечения. В дальнейшем свободный электрон может прорекомбинировать с дыркой, локализованной на уровне E_1 . При температурах, когда происходят переходы с уровня E_2 в зону проводимости, вероятность повторного захвата электрона на E_{20} мала, поэтому в такой ситуации вероятность внутрицентрового излучательного перехода $E_{20} \rightarrow E_1$ пренебрежима по сравнению с рекомбинацией свободного электрона с дыркой на уровне E_1 .

3. Предположим, что возбужденное состояние центра свечения находится в C -зоне (рис. 2в). Тогда при прямом возбуждении центра свечения электрон, находящийся на возбужденном уровне, становится свободным. В дальнейшем происходит рекомбинация свободного электрона с дыркой, локализованной на центре свечения.

Из приведенного рассмотрения видно, что в первом случае имеет место внутрицентровое свечение, в то время как во втором и третьем случаях при помощи зонной схемы описывается рекомбинационное свечение полупроводника.