

Глава 3. Люминесценция донорно-акцепторных пар

Изолированные примесные центры встречаются в слаболегированных полупроводниках. В этом случае, как говорилось в главе 2, концентрация примеси не должна превышать 10^{15} см^{-3} . Если концентрация дефектов, в том числе и собственных, превышает указанное значение, дефекты взаимодействуют. Особый интерес представляют кристаллы, содержащие как доноры, так и акцепторы, концентрации которых сопоставимы и достаточно велики для того, чтобы дефекты (примеси) нельзя рассматривать как изолированные. Пара, состоящая из взаимодействующих донора и акцептора, создает в запрещенной зоне набор электронных состояний, которые активно участвуют в формировании оптических спектров полупроводников.

Свойства донорно-акцепторной пары (ДАП) сильно зависят от расстояния между донором и акцептором, то есть от радиуса пары R . Радиус ДАП определяет энергию связи электрона и дырки, локализующихся на ДАП, и кинетические параметры излучения.

Оценку энергии связи электрона и дырки, захваченных ДАП, можно дать, проанализировав циклический процесс генерации и излучательной рекомбинации электрона и дырки с участием ДАП. Рассмотрим энергетический баланс этого процесса. Энергия, приносимая в систему, будет учтена со знаком плюс, энергия, выделяемая в результате релаксации, — со знаком минус. Выделим ионизированный донор и акцептор с условием, что все остальные примеси находятся далеко, то есть пара является изолированной. Предположим, что созданные в результате поглощения кванта света с энергией $h\nu_0$ близкой к E_g электрон у дна зоны проводимости и дырка у потолка валентной зоны диффундируют без изменения энергии.

Примем, что сначала захватывается электрон. В случае изолированного донора при захвате выделяется энергия E_D , но в нашем случае на расстоянии R находится еще и ионизированный акцептор, который отталкивает электрон, поэтому выделяется энергия $E_D - e^2/\epsilon R$. Далее акцептор захватывает дырку в присутствии уже нейтрального донора, так что с учетом сил Ван-дер-Ваальса должна выделяться энергия $E_A - W(R)$. Когда электрон на доноре и дырка на акцепторе рекомбинируют, рождается квант с энергией $h\nu_R$, и система возвращается в исходное состояние (ионизированный донор и ионизированный акцептор). Уравнение для баланса энергии запишем в виде

$$E_g = \left(E_D - \frac{e^2}{\epsilon R} \right) + (E_A - W(R)) + h\nu_R$$

или $h\nu_R = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R} + W(R).$

Здесь член ван-дер-ваальсовский член $W(R)$ пропорционален R^{-6} , так что он существенен лишь для малых R , и начиная с радиуса $10 - 12 \text{ \AA}$, достаточно рассматривать уравнение

$$h\nu_R = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R}.$$

Таким образом, взаимодействие примесных центров, составляющих ДАП, приводит к смещению энергетических уровней как донора, так и акцептора. Величина энергии связи электрона или дырки на примесном центре, входящем в ДАП, зависит от взаимного расположения примесных центров и должна вычисляться с учетом вклада всех электрических зарядов данной системы. Например (рис. 3.1), энергии связи на доноре, находящимся на расстоянии R от ионизированного акцептора, можно представить в виде $E_{D'} = E_D - \frac{e^2}{\epsilon R}$, аналогично можно представить и энергию связи на акцепторе $E_{A'} = E_A - \frac{e^2}{\epsilon R}$. Важным обстоятельством является дискретность радиуса пары R (примеси располагаются в узлах решетки и/или в междоузлиях). Для ДАП малого радиуса переход от R к $R + \Delta R$, где ΔR – наименьшее приращение радиуса, существенно меняет величину кулоновского взаимодействия электрона и дырки, поэтому в спектре должны наблюдаться дискретные линии.

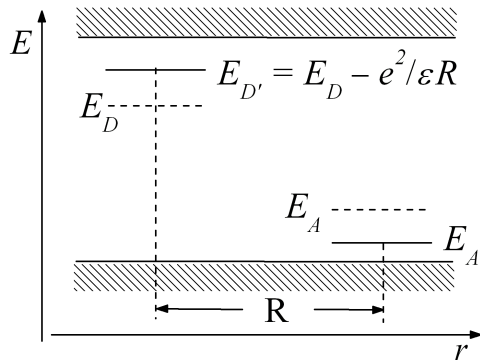


Рис. 3.1. Изменение энергии ионизации примеси в присутствии ионизированного примесного центра другого знака.

Напишем гамильтониан системы, включающий донор, акцептор, электрон и дырку (рис. 3.2). Для этого необходимо ввести следующие переменные: расстояние между электроном и донором r_D ; расстояние между акцептором и

дыркой r_{A+} ; расстояние между донором и дыркой r_{D+} ; расстояние между электроном и акцептором r_{A-} ; расстояние между электроном и дыркой r_{+-} .

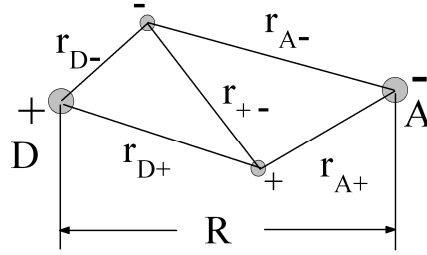


Рис. 3.2. Схематическое представление электрона и дырки, связанных на донорно-акцепторной паре.

Чтобы упростить вычисления, положим, что $\varepsilon = \varepsilon_\infty$, $m_e = m_h = m^*$ и, следовательно, $E_i = E_A = E_D = (m^*/m_0)R/\varepsilon^2$. Боровский радиус обеих примесей $a = \varepsilon\pi^2/m^*e^2$.

Гамильтониан системы

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} \nabla_-^2 + \frac{1}{m_h} \nabla_+^2 \right) + \frac{e^2}{\varepsilon} \left(-\frac{1}{r_{A+}} - \frac{1}{r_{D-}} + \frac{1}{r_{A-}} - \frac{1}{r_{D+}} - \frac{1}{r_{+-}} - \frac{1}{R} \right), \quad (3.1)$$

где R — константа для данной пары.

Волновая функция системы может быть выбрана как произведение волновых функций электрона, связанного на доноре, и дырки, связанной на акцепторе (нейтральный донор и нейтральный акцептор):

$$\psi_A = \psi_D = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right); \quad \psi(-, +) = \psi_D(-) \psi_A(+).$$

Комбинация с перестановкой $\psi_D(+)\psi_A(-)$ не используется, так как это относится к другой ситуации — ионизированный донор и ионизированный акцептор.

Будем считать волновую функцию нормированной:

$$\int \psi^*(-,+) \psi(-,+) = 1.$$

Энергия ДАП

$$E = \int \psi^*(-,+) H \psi(-,+) dr_{D-} dr_{A+},$$

где r_D и r_A — радиус-векторы электрона и дырки, отсчитанные от начала координат. Подставив H и сгруппировав слагаемые, получим ряд интегралов:

$$\begin{aligned} & \int \psi^*(-,+) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_-^2 - \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{1}{r_{D-}} \right] \psi(-,+) dr_{D-} dr_{A+} = \\ & = \int \psi_A^*(+) \psi_A(+) dr_{A+} \int \int \psi_D^*(-) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_-^2 - \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{1}{r_{D-}} \right] \psi_D(-) dr_{D-}. \end{aligned}$$

Волновая функция акцептора нормирована, так что первый множитель равен единице. Тогда энергия связи ДАП равна

$$E = E_D + E_A + J, \quad (3.2)$$

$$\text{где } J = J_{A-} + J_{D+} - \frac{e^2}{\epsilon R} + J_{+-}. \quad (3.3)$$

Выражение (3.3) определяет вклад, связанный с взаимодействием акцептора, донора, электрона и дырки в рассматриваемой системе. В приближении $m_e = m_h$ можно определить зависимость слагаемых в выражении (3.3) от радиуса ДАП. Взаимодействие акцептора с электроном (донора с дыркой) в этом случае дается выражением:

$$J_{A-} = J_{D+} = \frac{e^2}{\epsilon R} \left[1 + \left(1 - \frac{R}{a} \right) \exp\left(-\frac{2R}{a} \right) \right], \quad (3.4a)$$

а взаимодействие электрона и дырки выражением:

$$J_{+-} = -\frac{e^2}{\epsilon R} \left[1 - \left(1 + \frac{11R}{8a} + \frac{3R^2}{4a^2} + \frac{1R^3}{6a^3} \right) \exp\left(-\frac{2R}{a} \right) \right]. \quad (3.4b)$$

Подставив (3.4a) и (3.4b) в формулу для J , получим:

$$J = -\frac{e^2}{\epsilon R} \exp\left(-\frac{2R}{a} \right) \left(1 + \frac{5R}{8a} - \frac{3R^2}{4a^2} - \frac{1R^3}{6a^3} \right).$$

В том случае, когда $m_e \neq m_h$, выражения оказываются более сложными, однако, при больших R , как можно будет видеть позже, вклад членов J_{+-} , J_{D+} и J_{A-} в общую энергию мал.

Полная энергия ионизации ДАП $E_I = |E_D + E_A + J + e^2/\epsilon R|$ ($E_D, E_A < 0$). Энергия отрыва первой частицы от ДАП в случае достаточно больших радиусов пары близка к энергии отрыва частицы от изолированной примеси:

$$E_I = E_D = E_A.$$

Энергию отрыва второй частицы получим из уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \frac{e^2}{\epsilon} \left(\pm \frac{1}{r_{A-}} \pm \frac{1}{r_{D+}} - \frac{1}{R} \right) \right] \psi = E \psi,$$

где верхний знак относится к электрону, нижний – к дырке.

Если пренебречь поправкой Ван-дер-Ваальса, то энергия отрыва второй частицы $E_2 = E_{D,A} - e^2/\epsilon R$, где $E_{D,A} < 0$ — энергия ионизации донора (акцептора), а $e^2/\epsilon R$ учитывает влияние ионизированной примеси.

Образование связанного состояния возможно, если $|E_{D,A}| > e^2/\epsilon R$, то есть $E_2 < 0$, при этом возмущение, вносимое заряженным примесным центром (донором или акцептором), уменьшает энергию связи. Если $|E_{D,A}| < e^2/\epsilon R$, то $E_2 > 0$, и частица не связана. Уровень энергии для таких близких пар оказывается внутри зоны (рис 3.3).

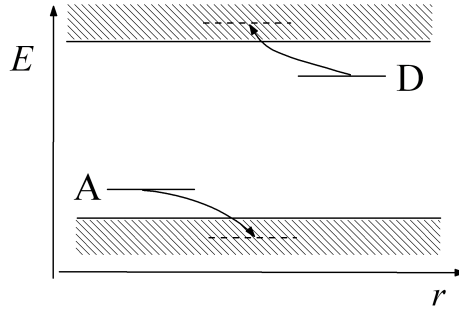


Рис. 3.3. «Выталкивание» уровней донора (акцептора) в разрешенную зону при малом радиусе донорно-акцепторной пары.

Для решетки типа сфалерита кулоновский член имеет следующий вид:

$$\frac{e^2}{\epsilon R} = \frac{e^2}{\epsilon \frac{a_0}{4} \sqrt{8m-5}}. \quad (3.5)$$

где m — целое число. Выражение для R в (3.5) определяется радиусами сфер, на поверхностях которых находятся узлы решетки замещаемые донорами (акцептор помещен в начало координат).

В фосфиде галлия ($\epsilon = 10,75$, $a_0 = 5,45 \text{ \AA}$) с мелкими примесями Ве ($E_i = 55 \text{ мэВ}$) и S ($E_i = 107 \text{ мэВ}$), находящимися в разных подрешетках, связанные состояния образуют только те ДАП, для которых $m \geq 12$. Если же в образовании ДАП участвует глубокая примесь, спектр наблюдается, начиная с $m = 1$. Это реализуется для ДАП в фосфиде галлия, если донором является кислород, энергия ионизации которого $E_D = 897 \text{ мэВ}$.

Дискретность радиуса ДАП и энергия квантов излучения

Расположение линий в области дискретного спектра ДАП можно рассчитать, зная конкретные параметры решетки. В первом приближении рассмотрим линейную решетку — цепочку атомов, тогда для радиуса пары имеем: $R = na_0$, где n — целое число, a_0 — постоянная решетки. Для одномерного случая

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R} = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon na_0}.$$

При $R \rightarrow \infty$ пределом является $E_g - (E_D + E_A)$, это значение энергии за начало отсчета. Изменение энергии определяется членом $\frac{e^2}{\epsilon R}$, отсюда интервал между соседними линиями излучения

$$\Delta E = \Delta h\nu = \frac{e^2}{\varepsilon n a_0} - \frac{e^2}{\varepsilon(n+1)a_0},$$

и в случае больших n $\Delta E = \frac{e^2}{\varepsilon n^2 a_0}$. Если положить $\varepsilon = 10$, $a_0 = 5,4 \text{ \AA}$, $h\nu = 1,44/n^2$

эВ, то энергетические интервалы между соседними линиями составят для $n = 10$ и $n = 11$ $\Delta h\nu = 14$ мэВ, для $n = 30$ и $n = 31$ $\Delta h\nu = 1,6$ мэВ и для $n = 50$ и $n = 51$ $\Delta h\nu = 0,6$ мэВ. На рис. 3.4 приведена зависимость энергии перехода от радиуса пары. В реальном кристалле, начиная с некоторого n , линии расположены так плотно, что сливаются, формируя квазисплошной спектр. Возможность наблюдения

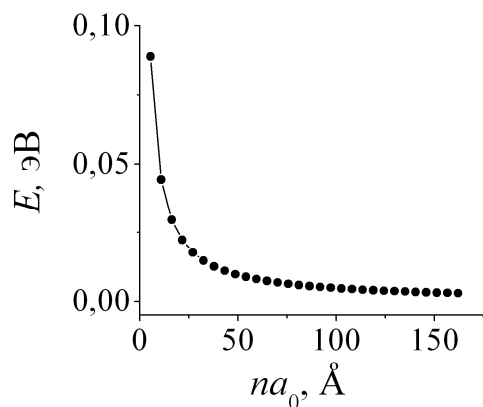


Рис. 3.4. Зависимость энергии межпримесных переходов от радиуса пары na_0 в одномерном кристалле.

переходов с участием пар малого радиуса определяется соотношением энергии связи электрона (дырки) на примеси и величины кулоновского взаимодействия, зависящего от радиуса пары. Если для GaP величина $\frac{e^2}{\varepsilon R}$ при $R = R_{min}$ составляет 1,44 эВ, то пара, состоящая из мелких примесей, не может связать электрон и дырку. Для связывания электрона и дырки необходимо, чтобы выполнялось условие $(E_D + E_A) > 1,44$ эВ. В случае мелких примесей это условие для $R = R_{min}$ не выполняется, и сила притяжения к примеси противоположного знака (D^+ для электрона) меньше, чем сила отталкивания от примеси с тем же знаком (A^- для электрона).

Структура спектра ДАП определяется во-первых, типом кристаллической решетки и, во-вторых, типом замещения.

Тип решетки.

Актуально рассмотреть решетку сфалерита, так как главным образом именно в этих полупроводниках изучалось излучение ДАП (Ge, Si, GaP, ZnTe, ZnSe, InP, GaAs, CdTe). Линейчатые спектры впервые были обнаружены в GaP, где исследовано более 10 вариантов ДАП, образованных различными донорами

и акцепторами (доноры: S, Se, Te, Si_{Ga}, Ge_{Ga}, O; акцепторы: Be, Zn, Cd, Si_P, Ge_P). Сфалерит — это две гранецентрированные решетки, смещенные одна относительно другой на $\frac{1}{4}$ пространственной диагонали. Решетку типа алмаза (Si, Ge) можно рассматривать как структуру сфалерита, в обеих подрешетках которой находятся одинаковые атомы. В гексагональном CdS также наблюдался спектр излучения ДАП, но его структура не была расшифрована.

Типы замещения.

I тип спектров соответствует нахождению обеих примесей либо в узлах подрешетки А, либо в узлах подрешетки В. Например, в GaP доноры (элементы VI группы), замещают фосфор, акцепторы (элементы IV группы), также замещают фосфор.

II тип спектров соответствует случаю, когда одна примесь находится в узлах подрешетки А (донор), другая — в узлах подрешетки В (акцептор). Пример: GaP [Zn_{Ga}^(A) — S_P^(D)]. В том случае элемент IV группы (например, Si), может выступать как акцептор в подрешетке Ga и как донор в подрешетке P (обычно Si в кристаллах группы A₃B₅ является донором).

III тип спектров соответствует нахождению одного типа примеси в узлах подрешетки А или В, а другого типа примеси в междоузлии (например, Li в германии).

Спектр I типа является самым простым. Если донор находится в точке (0 0 0), то атомы акцепторов имеют координаты $R^2 = a_1^2 b_1^2 + a_2^2 b_2^2 + a_3^2 b_3^2$, где a_1, a_2, a_3 — векторы элементарной ячейки подрешетки А, b_1, b_2, b_3 — целые числа. В кубической решетке $a_1 = a_2 = a_3$, то есть $R^2 = a_0^2 (b_1^2 + b_2^2 + b_3^2)$. В гранецентрированной решетке за единицу расстояния удобно взять $a_0/2$ — половину периода элементарной ячейки, изображенной на рис. 3.5.

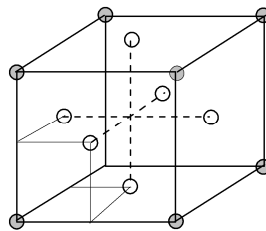


Рис.3.5. Элементарная ячейка гранецентрированной решетки

Отметим, что суммы квадратов различных индексов b_i могут оказаться одинаковыми, удовлетворяющие этому условию ДАП называются эквивалентными.

В гранецентрированной решетке положение атомов в центрах граней определяется базисным вектором $r_0 <0\ 1\ 1>$. Скобки означают, что берутся различные комбинации 0, 1, 1 с разными знаками. Если \vec{R}_0 определяет положение

атомов в вершинах ячеек, то $\vec{R} = \vec{R}_0 + \vec{r}_0 = \frac{a_0}{2} [(l_1 \pm 1)\vec{i}_x + (l_2 \pm 1)\vec{i}_y + l_3\vec{i}_z]$ дает все положения акцепторов в центрах граней (для этого необходимо перебрать все четные значения l_1, l_2, l_3). Таким образом, квадрат радиуса пары в гранецентрированной решетке $|R|^2 = \left(\frac{a_0}{2}\right)^2 [(l_1 \pm 1)^2 + (l_2 \pm 1)^2 + l_3^2]$ определяется двумя нечетными и одним четным индексами. Отсюда: $R^2 = \left(\frac{a_0}{2}\right)^2 [n_1^2 + n_2^2 + n_3^2] = 2p\left(\frac{a_0}{2}\right)^2$,

или $R = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \sqrt{p}$, где p — целое число. Числа p , удовлетворяющие условию: $2p = 4^l(8j + 7)$, где $l, j = 0, 1, 2 \dots$, можно опустить, так как они соответствуют радиусов сфер, не проходящих через узлы решетки типа сфалерита.

Если решетка кристалла не имеет центра инверсии, то ДАП II и III типов распадаются на два неэквивалентных набора.

Рассмотрим пример эквивалентных пар, которые могут образоваться в решетке сфалерита для спектров I типа:

Если решетка кристалла не имеет центра инверсии, то ДАП II и III типов распадаются на два неэквивалентных набора.

$(n_1 \ n_2 \ n_3)$	Число узлов данного типа в решетке сфалерита
(7 1 0)	24
(5 5 0)	12
(5 4 3)	48

Полное число ДАП, для которых выполняется условие $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 50$ ($p = 25$), равно 84.

Спектр люминесценции, смоделированный без учета различия вероятности рекомбинации для пар с разными радиусами, в области значений p от 25 до 31 приведен на рис. 3.6.

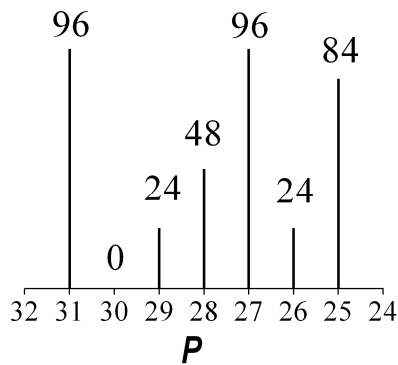


Рис. 3.6. Относительные интенсивности линий излучения без учета различия вероятности рекомбинации для ДАП с разными радиусами.

Числа над линиями — полное число пар с данным значением p .

Условия наблюдения отдельных линий

Самые большие значения m в выражении (3.5), для которых можно наблюдать отдельные линии, определяются шириной линий, зависящей от концентрации доноров, акцепторов и других дефектов, а также от величины электрон-фононного взаимодействия. Условие

$h\nu_R = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R} + W(R)$ хорошо выполняется при малых концентрациях доноров и акцепторов, и лучше всего для пары малого радиуса, так как компактная пара с большей вероятностью будет изолирована от других дефектов. Условие $R_1 \gg R_0$ (R_1 — расстояние до других примесей, R_0 — радиус пары) чаще выполняется для малых R_0 . Например, для $R_0 \approx 25 - 34 \text{ \AA}$ при средней концентрации примесей 10^{16} см^{-3} почти наверняка найдется примесь на сравнимом с R_0 расстоянии, при этом R_1 будет отличаться от R_0 менее, чем на порядок. В этом случае «третий» донор (или акцептор) будет своим полем заметно менять энергию пары.

Приведем некоторые оценки. В GaP для радиуса пары возможно значение $R_0 = 38,1 \text{ \AA}$ (оно соответствует $m = 70$ в спектре II типа). Если на расстоянии $R_1 = 300 \text{ \AA}$ от такой ДАП находится ионизированный акцептор, то он изменит энергию пары на 4.5 мэВ, в то время как энергия изолированной пары составляет 41.2 мэВ. Таким образом, изменение энергии составляет более 10%, кулоновское взаимодействие усиливается, оно соответствует значению $m = 60$ ($R = 29.7 \text{ \AA}$) для изолированной пары.

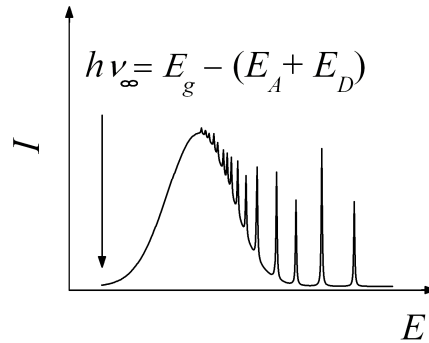


Рис. 3.7. Схематическое изображение спектра люминесценции ДАП, сформированного изолированными и неизолированными парами.

Если концентрация доноров $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, то среднее расстояние между донором и акцептором $\bar{R} = 464 \text{ \AA}$, при увеличении концентрации до $N_D = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ среднее расстояние уменьшается до $\bar{R} = 150 \text{ \AA}$ (\bar{R} соответствует «правильной» кубической решетке из атомов примеси при их равномерном, периодическом расположении).

В реальном образце примеси распределены неравномерно. В каком-либо микрообъеме их может оказаться больше, и дискретность сохраняется, например, до $m = 40$. В другом микрообъеме примесей меньше, и дискретность сохраняется, например, до $m = 60$. Поскольку спектр люминесценции формируется многими микрообъемами, дискретные линии ДАП наблюдаются на сплошном фоне (рис 3.7).

Резонансный захват носителей на доноры и акцепторы

Интенсивность линии ДАП в спектрах люминесценции зависит от эффективности захвата носителя донором (акцептором), входящим в состав ДАП. При захвате электрона донором энергия выделяется в виде фононов. Для донора, находящегося в поле ионизированного акцептора, выделяемая при захвате электрона энергия меньше, чем энергия ионизации донора E_D , на величину, определяемую кулоновским взаимодействием: $E' = E_D - e^2/\epsilon R_0$. Если радиус ДАП R_0 таков, что E' соответствует величине оптического или акустического фона для данного соединения

$$E_D - e^2/\epsilon R_0 = \hbar\omega_{ph}, \quad (3.6)$$

то вероятность захвата электрона донором резко увеличивается. Такую пару называют резонансной. При E' следует сравнивать с энергией фононов в центре зоны Бриллюэна и в симметричных точках на ее границах, где плотность состояний велика.

Обратимся к ДАП в фосфиде галлия, где донором является сера. В этом случае $E_D(S) = 107,0$ мэВ, $\hbar\omega_{LO}^\Gamma = 50,1$ мэВ, и выполнение условия (3.6) для фонона $\hbar\omega_{TO}^\Gamma$ с энергией 45,4 мэВ требуется кулоновский член $e^2/\epsilon R_0$ равный таблице соответственно 0,0569 эВ и 0,0616 эВ. Из таблицы видно, что резонансный захват может осуществляться парами, для которых $R_0 = 23,55$ и $23,23 \text{ \AA}$.

m	$R_0, \text{ \AA}$	$e^2/\epsilon R_0, \text{ эВ}$	m	$R_0, \text{ \AA}$	$e^2/\epsilon R_0, \text{ эВ}$
37	23,23	0,0577	32	21,57	<u>0,0621</u>
<u>38</u>	<u>23,55</u>	<u>0,0569</u>	33	21,92	<u>0,0611</u>
39	23,86	0,0561	34	22,25	0,0602

Для мелких примесей величина $E_D - \hbar\omega_{ph}$ может оказаться малой, соответствующие R_0 велики, в этом случае область резонансного захвата перекрывается с областью сплошного спектра неизолированных пар, и резонансные пары выделить сложно. Как говорилось выше, неизолированной называется пара, радиус которой сравним с расстоянием R_1 до третьей примеси. Естественно, что значение R_1 влияет на энергию излучаемого кванта. Так как R_1 могут иметь разные значения, то для пар с радиусом, превышающим некоторое значение R_0 ,

наблюдаются уже не линии, а полосы, которые перекрываются и сливаются в одну широкую полосу. В этом случае области резонансного захвата уже трудно выделить. Для GaP Zn – акцептор с $E_A = 69,7 \pm 0,5$ мэВ, для того, чтобы пара была резонансной, надо выполнить условие $e^2/\epsilon R_0 = E_A - \hbar\omega_{LO} = 0,0196$ эВ, откуда следует, что $R_0 \approx 68 \text{ \AA}$. Излучение такой пары лежит в той же области спектра, что и излучение нерезонансных пар со значением $m = 310 — 320$ (дискретные спектры наблюдаются в лучшем случае до $m = 70 — 80$).

Влияние мультипольных моментов на энергию связи ДАП с малым радиусом

Вернемся к выражению для энергии излучения ДАП

$$h\nu_R = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R} + J(R),$$

где $J(R)$ — слагаемое ван-дер-ваальсовского типа, быстро убывающее с увеличением радиуса пары R . Напомним, что в кристалле существуют эквивалентные пары с одинаковыми радиусами, но разными индексами Миллера (ИМ), что соответствует различным направлениям в решетке.

Примеры для двух наборов эквивалентных пар в решетке типа сфалерита:

ИМ

(7 1 0)	$7^2 + 1^2 + 0^2 = 50$	— число пар — 24
(5 5 0)	$5^2 + 5^2 + 0^2 = 50$	— число пар — 12
(5 4 3)	$5^2 + 4^2 + 3^2 = 50$	— число пар — 48
Итого число эквивалентных пар — 84.		

ИМ

(7 6 5)	$7^2 + 6^2 + 5^2 = 110$	— число пар — 48
(9 5 2)	$9^2 + 5^2 + 2^2 = 110$	— число пар — 48
(10. 3. 1)	$10^2 + 3^2 + 1^2 = 110$	— число пар — 48
Итого число эквивалентных пар — 144.		

Если не принимать во внимание $J(R)$, то все эквивалентные пары имеют одну и ту же энергию, но при учете $J(R)$ энергии различаются. Величина $J(R)$ существенна только для пар малых радиусов (порядка нескольких постоянных решетки). На столь малых расстояниях следует учитывать неточность доноров и акцепторов. При замещении донором или акцептором регулярного иона происходит деформация решетки вследствие различия ионных радиусов и электроотрицательностей ионов примесей и основной решетки. Дополнительная деформация появляется, кроме того, вследствие взаимного притяжения донора и акцептора (здесь важно направление сил в решетке). Потенциал этого сложного распределения зарядов можно представить в виде ряда: $V_0 + V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + \dots$, где $V_0 = e^2/\epsilon R$ — кулоновское взаимодействие зарядов. Вследствие осо-

бенностей структуры решетки сфалерита диполь-дипольное взаимодействие V_1 и квадруполь-квадрупольное взаимодействие V_2 равны нулю. По этой причине следует оценить вклад октуполь-октупольного взаимодействия $V_3 \sim \frac{xyz}{r^7} \sim \frac{1}{r^4}$, и вклад $V_4 \sim \frac{x^4 + y^4 + z^4 - 0.6r^4}{r^9} \sim \frac{1}{r^5}$. Поправки V_3 и V_4 могут отличаться не только по величине, но и по знаку. Различие значений V_3 и V_4 для пар с одинаковыми радиусами приводит к расщеплению спектральных линий на несколько компонент.

Рассмотрим пары в GaP (Zn_{Ga} , O_P). Сумма индексов Миллера $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 99$, соответствует радиусу ДАП в решетке сфалерита $R = \left(\frac{a_0}{4}\right)^{1/2} \sqrt{8m-5}$ при $m = 130$. Вычисленные величины поправок V_3 и V_4 для разных наборов индексов Миллера приведены в таблице.

m	n_1	n_2	n_3	V_3 , мэВ	V_4 , мэВ	$h\nu$, эВ (теория)	$h\nu$, эВ (опыт)
130	9	3	3	-0,6	0,4	1,4783	1,4784
130	7	7	1	-0,3	-0,5	1,4789	1,4790
130	7	5	5	1,2	-0,9	1,4778	1,4779

Этот пример показывает, что для больших m разница между теоретическими и экспериментальными значениями мала. Рассчитанные значения V_3 и V_4 успешно использовались для расшифровки спектров ДАП от $m = 8$ до $m = 18$. При меньших значениях m согласия теории и опыта нет, так как трудно учесть реальный вклад искажения внутрикристаллического потенциала вокруг донора и акцептора.

Влияние прыжковой проводимости на излучение ДАП

Перенос заряда может осуществляться не только по распространенным зонным состояниям. В легированном полупроводнике возможен переход электрона с одного примесного центра на другой. Проводимость, обусловленная такими процессами, называется прыжковой проводимостью, которая может привести к перераспределению электронов и дырок между ДАП.

Перераспределение носителей по донорам (акцепторам) вследствие перекрытия волновых функций определяется: 1) степенью локализации волновой функции, зависящей от глубины уровня, 2) концентрацией примесей.

Рассмотрим частично компенсированный полупроводник, легированный донорами и акцепторами с концентрациями N_D и N_A , где $N_A < N_D$. Часть доноров и все акцепторы образуют ДАП, все акцепторы и часть доноров ионизированы,

остальные доноры $N_D - N_A$ при низких температурах нейтральны ($N_D^+ = N_A$). Вследствие взаимодействия уровни ионизированных доноров и акцепторов в ДАП смещены к соответствующим зонам по сравнению с уровнями изолированных примесей, величины этих смещений зависят от R_0 . При низких температурах электроны вследствие прыжков по донорным уровням могут перераспределиться в пользу ДАП с большими радиусами и в пользу изолированных доноров, не входящих в пары. Если в решетке присутствуют два типа доноров, то перераспределение происходит в пользу более глубокого.

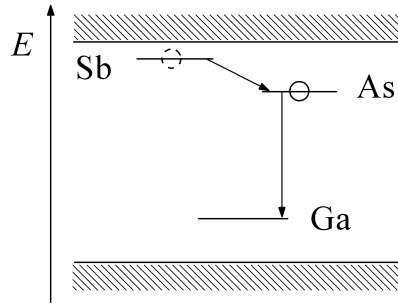


Рис. 3.8. Схема энергетических примесных уровней в запрещенной зоне германия, легированного сурьмой, мышьяком (доноры) и галлием (акцептор).

Эти процессы могут привести к некоторым особенностям в излучении ДАП. Рассмотрим германий, легированный двумя типами доноров Sb и As, а также акцептором Ga (рис. 3.8). Концентрация сурьмы — $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, концентрация мышьяка — $0,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, концентрация галлия — $0,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, соответствующие им энергии связи $E_D(\text{Sb}) = 0,010 \text{ эВ}$, $E_D(\text{As}) = 0,014 \text{ эВ}$, $E_A(\text{Ga}) = 0,011 \text{ эВ}$. В таком кристалле образуются два типа ДАП. При малой концентрации примесей преобладают пары с большим радиусом, энергия соответствующая среднему расстоянию между примесями составляет лишь 2 мэВ. Таким образом, даже смещенные вверх уровни As с $E = E_D - \frac{e^2}{\epsilon R}$ остаются ниже, чем уровни Sb, и по этой причине в люминесценции проявляются только ДАП типа As — Ga, несмотря на то, что концентрация Sb на порядок раз больше.

Скорость излучательной рекомбинации через ДАП

Скорость излучательной рекомбинации через ДАП определяется, в первую очередь, вероятностью межпримесного перехода. Для вычисления вероятности перехода запишем матричный элемент дипольно активного перехода для прямозонного полупроводника с экстремумами зон в Γ -точке. Положение донора и акцептора определяются радиус-векторами \vec{R}_A и \vec{R}_D . Волновая функция электрона на доноре $\varphi_D(r) = \sum_k C_c(k) \psi_{ck}(r) = \sum_k C_c(k) U_{ck}(r) \exp(-ik(r - R_D))$,

волновая функция дырки на акцепторе

$\varphi_A(r) = \sum_k C_v(k) \psi_{vk}(r) = \sum_k C_v(k) U_{vk}(r) \exp(-ik(r - R_A))$, отсчет положения электрона (дырки) идет от позиции донора (акцептора).

Матричный элемент дипольного перехода

$$\begin{aligned} M &\sim \int_V \varphi_D^*(r) \hat{p} \varphi_A(r) dr = \sum_{k,k'} C_c(k) C_v(k') \int_V \psi_{ck}^*(r) \hat{p} \psi_{vk}(r) dr = \\ &= \sum_{k,k'} C_c(k) C_v(k') \int_V \exp(ik(r - R_D)) U_{ck}(r) \hat{p} \exp(-ik(r - R_A)) U_{vk}(r) dr = \\ &= \sum_{k,k'} C_c(k) C_v(k') \int_V \exp(ik(r - R_D)) \exp(-ik(r - R_A)) \left\{ \hbar i U_{ck}(r) \frac{\partial}{\partial r} U_{vk}(r) + \right. \\ &\quad \left. + \hbar k U_{ck}(r) U_{vk}(r) \right\} dr \end{aligned}$$

Если a_B^A и a_B^D много больше постоянной решетки a_0 , то экспоненциальная часть волновой функции донора и акцептора мало изменяется в пределах элементарной ячейки. Отсюда следует, что периодическую часть U_k (период равен a_0) можно интегрировать по объему элементарной ячейки V_0 , а экспоненту — по всему объему кристалла V :

$$\begin{aligned} M &= \sum_{k,k'} C_c(k) C_v(k') \int_V \exp(ik(r - R_D)) \exp(-ik(r - R_A)) dr \left\{ \hbar i \int_{V_0} U_{ck}(r) \frac{\partial}{\partial r} U_{vk}(r) dr + \right. \\ &\quad \left. + \hbar k \int_{V_0} U_{ck}^*(r) U_{vk}(r) dr \right\} \end{aligned}$$

Выражение $\hbar k \int_{V_0} U_{ck}^*(r) U_{vk}(r) dr$ обращается в нуль вследствие ортогональности модулирующих множителей волновых функций, относящихся к разным зонам.

Член $\int_{V_0} U_{ck}(r) \frac{\partial}{\partial r} U_{vk}(r) dr = \int U_{ck}(r) \nabla U_{vk}(r) dr \rightarrow \vec{p}_{cv}(k)$ с точностью до множителя

соответствует дипольному моменту межзонного перехода. Если межзонный переход разрешен, то $p_{cv}(k) \cong p_{cv}(0) \neq 0$, если запрещен, то $p_{cv}(0) = 0$, в последнем случае запрещена и межпримесная рекомбинация. В случае запрещенного перехода $p_{cv}(k)$ следует разложить в ряд по степеням k и рассмотреть член разложения

$\left. \frac{\partial p_{cv}}{\partial k} \right|_{k=0} \neq 0$, однако для такого случая нет экспериментальных данных, и мы его не будем рассматривать.

Представим матричный элемент дипольного перехода в виде

$$M = \vec{p}_{cv} \int_V \sum_k C_c(k) \exp(-ik(r - R_A)) \sum_{k'} C_v(k') \exp(ik(r - R_D)) dr. \quad (3.7)$$

Суммы, стоящие под интегралом, есть ничто иное, как огибающие части волновых функций донора и акцептора:

$$\sum_k C_c(k) \exp(-ik(r - R_A)) = F_D(r - R_D); \quad \sum_{k'} C_v(k') \exp(ik(r - R_D)) = F_A(r - R_A).$$

Поместим начало координат в ядро донора ($R_D = 0$), тогда радиус ДАП $R = R_A$ и $\vec{M} \sim \int F_D(r) F_A(r - R) dr$. Видно, что вероятность перехода является функцией

радиуса ДАП, а \vec{M} отличен от нуля, если волновые функции донора и акцептора перекрываются.

Для того чтобы вычислить интеграл (3.7), надо в явном виде задать F_A и F_D :

$$F_D = \sqrt{\pi(a_B^D)^3} \exp\left(-\frac{r}{a_B^D}\right); F_A = \sqrt{\pi(a_B^A)^3} \exp\left(-\frac{r}{a_B^A}\right),$$

$$\vec{M} \sim \sqrt{\pi(a_B^D a_B^A)^3} \int_V \exp\left(-\frac{r}{a_B^D}\right) \exp\left(-\frac{|r-R|}{a_B^A}\right) dr.$$

Введем $\alpha = \frac{1}{a_B^D}$, $\beta = \frac{1}{a_B^A}$, и после интегрирования получим следующее выражение:

$$\vec{M} = \bar{p}_{cv}(0) \frac{(8\alpha\beta)^{3/2}}{R(\alpha^2 - \beta^2)} \left\{ \exp(-\alpha R) [\beta R(\alpha^2 - \beta^2) + 4\alpha\beta] + \exp(-\beta R) [\alpha R(\alpha^2 - \beta^2) + 4\alpha\beta] \right\}. \quad (3.8)$$

Вероятность оптического перехода $W \sim |\vec{M}|^2$.

Рассмотрим частные случаи:

1. Пусть одна примесь мелкая, а другая глубокая, то есть имеет место соотношение: $E_A \gg E_D$; $a_D \gg a_A$. Например, собственным дефектам кристалла CdS соответствуют следующие энергии связи электрона и дырки: $E_D = 0.03$ эВ,

$E_A = 0,17$ эВ, $\exp(-\beta R) = \exp\left(-\frac{R}{a_A}\right) = \exp\left(-\frac{5R}{a_D}\right)$, в выражении (3.8) второй член

много меньше первого, и его можно отбросить. В этом случае

$\vec{M} \sim \exp(-\alpha R) \sim \exp\left(-\frac{R}{a_D}\right)$, и для скорости рекомбинации получаем:

$W \sim |\vec{M}|^2 \sim \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$. Таким образом, все определяется боровским радиусом

более мелкой примеси и радиусом пары R .

Выразим вероятность перехода в виде $W \sim |\vec{M}|^2 = W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$ и будем

полагать $W = W_0$ при $R = 0$, что соответствует переходам между уровнями одного центра. По порядку величины $W_0 \approx \tau^{-1} = 10^8 \text{ c}^{-1}$, где τ – типичное время жизни для возбужденного состояния дипольно разрешенного перехода. Более точное рассмотрение дает величину W_0 через параметры конкретного кристалла, для CdS $W_0 = (2 - 4) 10^8 \text{ c}^{-1}$.

Более глубокая примесь из двух примесей может быть неводородоподобной, но это мало влияет на результат – все определяется свойствами более мелкой примеси.

2. Пусть примеси имеют примерно одинаковую глубину, тогда можно считать, что $E_D \approx E_A$, $a_D \approx a_A$. В качестве примера выберем GaP (S, Cd) с $E_D(S) = 107$ мэВ и $E_A(Cd) = 102$ мэВ. В (3.8) положим $\alpha = \beta$, тогда

$$\lim_{\beta \rightarrow \alpha} \bar{M} = \exp(-\alpha R) \left(\frac{\alpha^2 R^2}{3} + \alpha R + 1 \right), \quad W(R) = W_0' \exp(-2\alpha R) \left(\frac{\alpha^2 R^2}{3} + \alpha R + 1 \right)^2, \text{ и}$$

при $R \rightarrow 0$ $W \rightarrow W_0'$. Для пар с большим радиусом $R > a_{D,A}$, при $(\alpha R) \gg 1$ и

$$(\alpha R)^2 \gg (\alpha R) \text{ формула упрощается: } W(R) = W_0' R^4 \exp\left(-\frac{2R}{a_B}\right). \text{ Таким образом,}$$

вероятность рекомбинации спадает с увеличением радиуса пары медленнее, чем экспонента.

В первом случае перекрытие функций быстро уменьшается с ростом R вследствие сильной локализации ψ_A , во втором случае перекрытие уменьшается не столь резко. Естественно, что пары с малым радиусом высвечиваются быстрее. Зная для каждого момента времени t положение максимума излучения E_m , предел сходимости ДАП и диэлектрическую проницаемость ϵ , можно определить R_m — радиус ДАП, соответствующей максимуму полосы излучения.

Рассмотрим зависимость вклада в излучение ДАП определенного радиуса от времени задержки регистрации излучения Δt относительно момента прекращения возбуждения. Эту зависимость можно характеризовать, например, сдвигом максимума излучения при увеличении Δt . Изменение радиуса пар, дающих максимальный вклад в люминесценцию в различные моменты времени, можно рассмотреть на примере карбида кремния βSiC с $\epsilon = 10$, легированного азотом и алюминием (N — донор, Al — акцептор). В этом случае длинноволновый край люминесценции $h\nu_\infty = 2.0949$ эВ. На рис. 3.9 схематически представлено изменение спектра излучения ДАП с увеличением Δt ($T = 4,2$ К). В спектре, зарегистрированном со временем задержки $\Delta t = 10^{-5}$ с можно наблюдать излучение дискретных пар. При $\Delta t = 10^{-4}$ с излучение дискретных пар (ДАП малого радиуса) уже не наблюдается, происходит смещение максимума излучения E_m в

длинноволновую область относительно спектра на рис. 3.9 а. При $\Delta t = 10^{-3}$ с максимум полосы приближается к энергии, соответствующей пределу сходимости $E_g - (E_D + E_A)$.

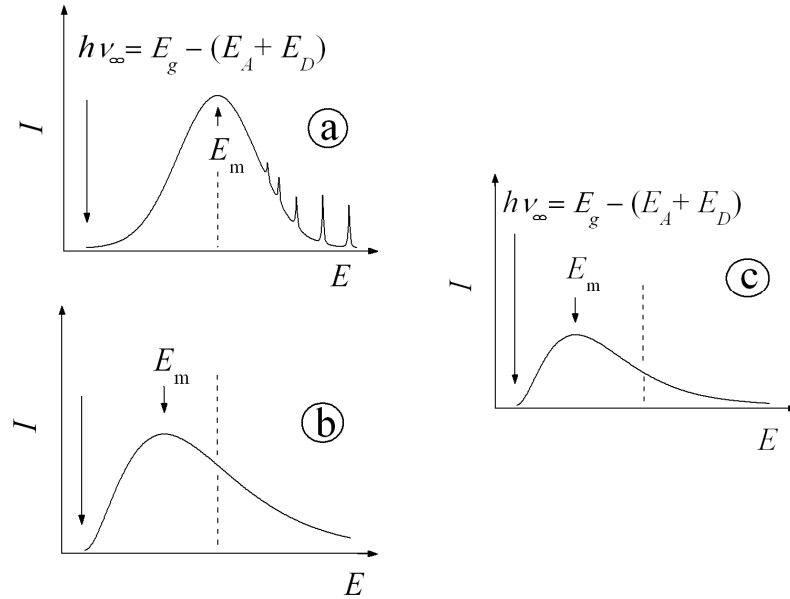


Рис. 3.9. Спектр люминесценции ДАП в SiC, легированном N и Al при $T = 4,2$ К в зависимости от времени задержки Δt : а — $\Delta t = 10^{-5}$ с; б — $\Delta t = 10^{-4}$ с; с — $\Delta t = 10^{-3}$ с (относительные интенсивности спектров не выдержаны).

По данным, полученным из экспериментальных спектров, можно рассчитать радиус пары, которая в данный момент времени дает максимальный вклад в излучательную рекомбинацию (см. таблицу 3.1).

Табл. 3.1. Положение максимума люминесценции ДАП и соответствующий радиус пары в зависимости от времени задержки.

$\Delta t, c$	$E_{max}, \text{эВ}$	$(h\nu_\infty - E_{max}), \text{эВ}$	$R_m, \text{Å}$
0	2,1300	35,1	40
$5 \cdot 10^{-4}$	2,1209	26,0	55
$5 \cdot 10^{-3}$	2,1181	23,1	62
$5 \cdot 10^{-2}$	2,1134	18,3	79
$1 \cdot 10^{-1}$	2,1120	17,1	84

В β -SiC, где край поглощения не прямой, и скорость рекомбинации при участии в процессе фонона мала ($W_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$), длинноволновый край формируется ДАП с $R \approx 100 \text{ Å}$ (вклад в излучение пар с большим радиусом мал), в то время как для CdS с прямым разрешенным переходом излучение ДАП на по-

рядки интенсивнее, чем в карбиде кремния, в нем проявляются пары с R до 400 Å.

Сильный сдвиг максимума полосы излучения с увеличением задержки вследствие перераспределения электронов и дырок в пользу пар с большим радиусом позволяет отличить излучение ДАП от излучения типа примесь-зона.

Непрямозонный полупроводник

В непрямозонном полупроводнике удастся наблюдать прямую межпримесную рекомбинацию. Она имеет место, если в k -пространстве существует перекрытие волновых функций донора и акцептора, что реализуется для достаточно глубоких уровней донора и акцептора. Вспомним, что для примесей разной глубины коэффициенты $C(k)$ имеют различные зависимости от k . Для водородоподобной модели (мелкая примесь) $C(k) \sim \frac{1}{(k^2 + a'^2)^2}$, где a' — обратный боровский радиус примеси, и поскольку a' мало $C(k)$ быстро убывает с ростом k .

Глубокие примеси описываются δ -образным потенциалом $C(k) \sim \frac{1}{(k^2 + a'^2)}$, для них a' — велико, и при малых k с ростом k величина $C(k)$ меняется мало. При больших k $C(k)$ спадает как k^2 , то есть уменьшается медленнее, чем в случае водородоподобной модели (рис 3.10). Таким образом, для оценки вероятности и скорости излучательной рекомбинации ДАП важны перекрытия как в k -, так и в r -пространствах. В случае перехода донор-глубокий акцептор [A_2 — D] перекрытие в k -пространстве больше, чем для перехода донор-мелкий акцептор [A_1 — D] (рис. 3.10). Это можно показать на примере фосфида галлия.

Рассмотрим GaP, легированный Zn и S. В этом случае $h\nu_\infty = 2,212$ эВ, ширина запрещенной зоны для непрямого перехода $\Gamma \leftrightarrow X$ $E_g^i = 2,374$ эВ, и из выражения $h\nu_\infty = E_g^i - (E_D + E_A)$ следует, что $(E_D + E_A) = 0,162$ эВ. Независимые измерения дают значения $E_A(\text{Zn}) = 0,062$ эВ и $E_D(\text{S}) = 0,104$ эВ, то есть $(E_D + E_A) = 0,166$ эВ. Таким образом, в спектре излучения наблюдается прямой по k переход, и излучение ДАП должно быть бесфононным. Для пар Zn и Te в GaP $h\nu_\infty = 2,226$ эВ, $(E_D + E_A) = 0,148$ эВ, а из независимых измерений $E_D(\text{Te}) = 0,090$ эВ, $E_A(\text{Zn}) = 0,062$ эВ и $(E_D + E_A) = 0,152$ эВ. Расхождение между двумя независимо полученными значениями $(E_D + E_A)$ составляет 4 мэВ. Энергии фононов для X-точки на краю зоны Бриллюэна соответственно равны $\text{TA}(X) = 12,8$ мэВ; $\text{LA}(X) = 31,3$ мэВ; $\text{TO}(X) = 46,5$ мэВ, $\text{LO}(X) = 51,1$ мэВ. Во всех случаях энергия фононов много больше, чем расхождение в данных для энергий уровней, следовательно, можно сделать вывод, что и для этой пары примесей

наблюдаемое излучение ДАП является бесфононным, а энергетические соотношения те же, что и для прямых переходов: $h\nu_R = E_g - (E_D + E_A) + e^2/\epsilon R + W$.

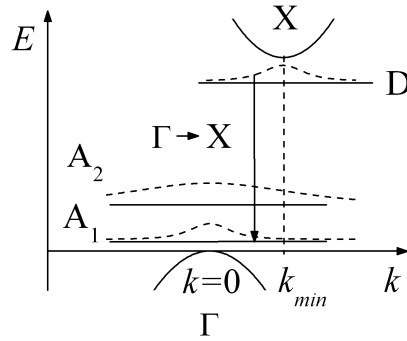


Рис. 3.10. Уровни донора и акцептора в непрямозонном полупроводнике (штриховыми линиями показаны области распространения волновых функций).

Сложнее обстоит дело со скоростью межпримесной излучательной рекомбинации. Для прямого перехода в непрямозонном кристалле W_0 мало вследствие слабого перекрытия волновых функций донора и акцептора в k -пространстве. Действительно, $W_0 = 10^8 \text{ c}^{-1}$ для CdS и $W_0 = 10^6 \text{ c}^{-1}$ для GaP — различие составляет 2 порядка.

Рассмотрим прямой и непрямой межпримесные переходы в β -SiC с решеткой сфалерита и непрямой межзональным переходом:

- 1) $E_D(\text{N}) = 0,056 \text{ эВ}$, $E_A(\text{Al}) = 0,256 \text{ эВ}$ $W_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ — переход непрямой (с участием фонона);
- 2) $E_D(\text{N}) = 0,056 \text{ эВ}$, $E_A(\text{Ga}) = 0,6 \text{ эВ}$ $W_0 = 3,5 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, то есть много больше, чем в первом случае и соответствует прямому переходу.

При непрямых переходах значительную интенсивность имеют фононные реплики полосы ДАП. В кремнии, легированном В и Р, примеси являются мел-

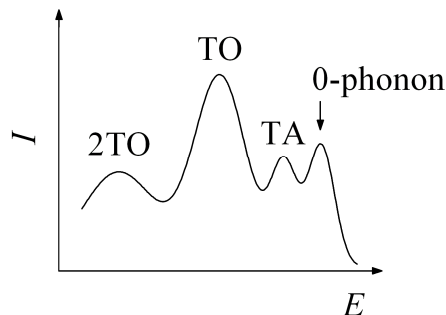


Рис. 3.11. Спектр люминесценции кремния, легированного В и Р.

кими и, следовательно, значительна локализация их волновых функций в k -пространстве. Межзональный переход — непрямой, то есть перекрытие волновых функций примесей в k -пространстве слабо, а интенсивность вертикального по k

перехода меньше интенсивности переходов с участием оптического фонона (рис. 3.11).

Сечение захвата носителя примесью, входящей в состав ДАП.

Наибольшее сечение захвата σ (10^{-12} — 10^{-14} см²) имеют ионизированных примеси с дальнедействующим кулоновским потенциалом, у нейтральных примесей сечение захвата на 2 – 3 порядка меньше. Рассмотрим захват электрона на донор в ДАП. Для изолированного донора сечение захвата определяется некоторой величиной σ_D , при этом надо учесть, что в ДАП акцептор отталкивает электрон с силой $e^2/\epsilon R^2$. Можно предположить, что сечение захвата электрона на ДАП $\sigma_{\text{ДАП}} \sim R^2$ и увеличивается с ростом радиуса пары. Поэтому электроны, в первую очередь, захватываются парами с большим радиусом ($\sigma_{\text{ДАП}} \rightarrow \sigma_{D,A}$, при $R \rightarrow \infty$). Близко расположенные донор и акцептор могут рассматриваться как один нейтральный центр, и сечение захвата электрона на ДАП быстро уменьшается с уменьшением радиуса пары. Например, сечение захвата для пары с радиусом $R = 100 \text{ \AA}$ на два порядка больше сечения захвата для пары с радиусом $R = 10 \text{ \AA}$.

Влияние интенсивности возбуждения на спектр излучения ДАП

Интенсивность люминесценции на данной длине волны зависит от количества ДАП с соответствующим радиусом пары. Распределение пар по радиусу определяется вероятностью того, что на расстоянии R от донора расположен акцептор. Если считать, что примеси расположены хаотично и радиус пар достаточно велик, можно рассматривать величину R как непрерывную. Тогда вероятность найти ДАП с радиусом R дается выражением

$$G(R) = C_1 R^2 \exp\left(-\frac{e^2}{\epsilon R k_B T}\right) \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N R^3\right), \quad (3.9)$$

где $\exp\left(-\frac{4}{3} \pi N R^3\right)$ — корреляционный множитель, описывающий влияние кулоновского потенциала и температуры роста кристалла, на взаимное расположение доноров и акцепторов.

Рассмотрим полупроводник n -типа, где $N_D > N_A$ и обозначим в выражении (3.9) $N = N_D$. Предположим, что энергия кванта излучаемого света

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R}$$

как для изолированных, так и для неизолированных пар. Изменение энергии кванта света при изменении радиуса пары от R до $R + dR$

$$d(h\nu) = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{dR}{R^2}. \quad (3.10)$$

Интенсивность излучения в интервале от $h\nu$ до $h\nu + d h\nu$

$$J(h\nu)dh\nu \sim W(R)G(R)f(R)dR.$$

Используя выражение (3.10), получим $J(h\nu) \sim R^2W(R)G(R)f(R)$, где $W(R)$ — вероятность рекомбинации, $f(R)$ — функция заполнения пар электронами и дырками, определяющая долю пар, которые при данной интенсивности возбуждения являются нейтральными.

Доля нейтральных пар уменьшается вследствие рекомбинации пропорциональной произведению $W(R)f(R)$. Одновременно концентрация нейтральных пар увеличивается вследствие оптического возбуждения со скоростью: $[1 - f(R)]\Delta n\beta_e(R)G(R)$, где Δn — концентрация свободных носителей, определяемая интенсивностью возбуждения ($\Delta n_e = \Delta n_h$ при межзонном возбуждении), $\beta_e(R)$ — коэффициент захвата электрона (после нейтрализации донора сечение захвата дырки на акцептор считаем не зависящим от R). Коэффициент захвата электрона $\beta_e(R) = CV_T\sigma(R)$, где V_T — тепловая скорость, $\sigma(R)$ — сечение захвата электрона донором, на расстоянии R от которого находится акцептор.

При стационарных условиях возбуждения заполнение пар не меняется со временем: $\frac{df(R)}{dt} = [1 - f(R)]\Delta n\beta_e(R)G(R) - f(R)W(R)G(R) = 0$. Здесь первое слагаемое отражает увеличение доли нейтральных пар (генерацию) второе слагаемое — уменьшение доли нейтральных пар (рекомбинацию). Таким образом, функция заполнения пар в зависимости от R дается следующим выражением:

$$f(R) = \frac{1}{1 + \frac{W(R)}{\Delta n\beta_e(R)}} = \frac{1}{1 + \frac{W(R)}{C_1\Delta nV_T\sigma(R)}}. \quad (3.11)$$

Найдем величину Δn . За единицу времени через единичную площадку в кристалле проходит поток фотонов $g(r)$, где r — расстояние от поверхности. Число поглощенных за единицу времени фотонов $g(r) = g_0 \exp(-Kr)$, где K — коэффициент поглощения. Изменение концентрации свободных носителей под воздействием света $\Delta n = \eta dg(r)/dr = Kg(r)\eta$, где η — квантовый выход (обычно считается, что при $E > E_g$, $\eta = 1$).

Одновременно происходит убыль носителей через рекомбинацию в ДАП. Число свободных электронов, захваченных на ДАП с радиусом, изменяющимся в диапазоне $[R, R + dR]$, равно $[1 - f(R)]\Delta n\beta_e(R)G(R)dR$. Интегрируя по всем парам, получим $\Delta n \int_0^\infty [1 - f(R)]\beta_e(R)G(R)dR$ — общее число захваченных электронов. Функция $G(R)$ быстро спадает при возрастании R , начиная с $R > R_m$, это позволяет проводить интегрирование от нуля до бесконечности.

Есть и другие каналы рекомбинации электронов, которые можно характеризовать временем захвата электрона из зоны проводимости τ_r , включающим

все механизмы, кроме ДАП. Тогда, в единицу времени через эти каналы рекомбинирует $\Delta n/\tau_r$ электронов. Условию равновесия соответствует следующее соотношение:

$$\Delta n = Kg = \Delta n \int_0^{\infty} [1 - f(R)] G(r) \beta_e(r) dr + \frac{\Delta n}{\tau_r} = \frac{\Delta n}{\tau_{ДАП}} + \frac{\Delta n}{\tau_r}.$$

Если считать, что τ_r определяется нейтральными примесями (сечение захвата мало), то $\tau_{ДАП} \ll \tau_r$, тем самым $\Delta n = Kg(r) \tau_{ДАП}$ и $f(R) = \frac{1}{1 + \frac{W(R)}{C_1 g \sigma(R)}}$. Функция

заполнения пар $f(R) \rightarrow 1$ при $g(r) \rightarrow \infty$, следовательно, в пределе сильного возбуждения заполнены все пары со всеми возможными значениями R .

Положим $E_D \ll E_A$, тогда $W(R) = W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$. Кроме того, будем считать,

что сечение захвата электрона донором пропорционально квадрату радиуса ДАП: $\sigma(R) = CR^2$. Соотношение между вероятностью захвата электрона на ДАП данного радиуса $C_2 g R^2$ и вероятностью излучательной рекомбинации

$W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$ определяет степень заполнения пар. Это соотношение зависит от интенсивности возбуждения g и радиуса пары R . При слабом возбуждении условие $C_2 g R^2 > W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$ будет выполняться только для больших R , и в этом случае будут заполняться и высвечиваться, в основном, неизолированные пары.

Линейчатый спектр наблюдается только при достаточно сильном заполнении ДАП, условием чего можно считать $f(R) = 1/2$ для ДАП с малым радиусом.

Тогда $C_1 g \sigma(R) = W(R)$, а $C_2 g R^2 = W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$. Для $f(R) > 1/2$ необходимо вы-

полнение неравенства $C_2 g R^2 > W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_D}\right)$.

Таким образом, при заданном уровне возбуждения существенной является величина W_0 , она определяет то значение R , для которого $f = 1/2$. Для кристаллов с непрямым переходом (β -SiC, ВР, Ge, Si, GaP) W_0 мало ($10^4 - 10^6 \text{ c}^{-1}$), и уже при сравнительно слабом возбуждении виден линейчатый спектр.

Крайние случаи:

1. Слабое возбуждение. $\frac{W(R)}{C_1 g \sigma(R)} \gg 1$, и из (3.11) следует, что $f \sim W^{-1}$.

Подставив f в выражение для интенсивности люминесценции, получим $J(h\nu) \sim Cg \sigma(R) R^2 G(R)$. Как видно, $J(h\nu)$ зависит от сечения захвата σ и не зависит от W . Если $\sigma \sim R^2$, и примеси распределены случайно, то

$J(h\nu) = AR^6 \exp\left(-\frac{3}{4}\pi NR^3\right)g$, получаем линейную зависимость от уровня возбуждения). Для очень близких пар $\sigma \rightarrow const$, следовательно, $J(h\nu) = BR^4 \exp\left(-\frac{3}{4}\pi NR^3\right)g$.

2. Сильное возбуждение. Функция заполнения ДАП $f(R) = 1$, $J(h\nu) \sim R^2 G(R)W(R)$, при этом интенсивность зависит от W , так как почти все состояния заполнены и форма полосы люминесценции ДАП определяется скоростью рекомбинации. В этом случае основной вклад в излучение дают пары с малым радиусом, так как для них вероятность рекомбинации выше.

Условие $\frac{\partial J(h\nu)}{\partial(h\nu)} = 0$ позволяет определить положение максимума как функцию интенсивности возбуждения. Ясно, что с ростом интенсивности возбуждения максимум сдвигается в коротковолновую область. Расчеты зависимости положения максимума излучения E_m от интенсивности возбуждения J_0 , проведенные при некоторых упрощениях, дают:

$$J_0 = D \left[\frac{E_m^3}{(E_D - 2E_m)} \right] \exp\left(-\frac{2E_D}{E_m}\right),$$

где $E_m = h\nu_\infty - h\nu_m$, где $h\nu_\infty$ — предел сходимости, $h\nu_m$ — энергии максимума полосы излучения. При слабом возбуждении полоса излучения ДАП сильно асимметрична.

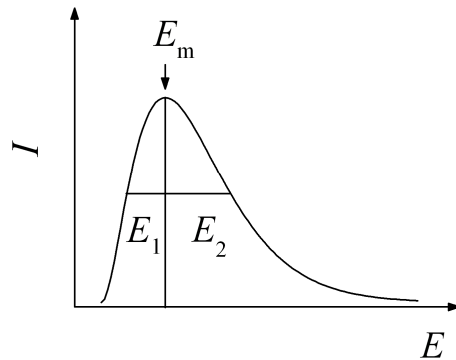


Рис. 3.12. Форма полосы излучения ДАП при слабом возбуждении люминесценции, $E_1 + E_2 = \Delta E$.

При слабом возбуждении можно установить соотношение между кулоновской энергией (E_{cm}), соответствующей максимуму излучения, и полушириной полосы излучения ДАП (рис 3.12). Полуширина полосы излучения ДАП в этом случае $\Delta E = 0,6 E_{cm}$, если считать, что $\sigma \sim R^2$. Если же считать σ постоянной величиной (в некоторых работах считается, что при $R \rightarrow \infty$, $\sigma \rightarrow const$, как

и при $R \rightarrow 0$), то $\Delta E = 0,76 E_{\text{см}}$. Эти соотношения позволяют определить из экспериментальных данных сумму E_A и E_D .

Величины ΔE и E_m определяются экспериментально. Затем вычисляется величина $E_{\text{см}}$ и при известном E_g из выражения $E_m = E_g - (E_A + E_D) + e^2/\varepsilon R_m$ определяется $E_A + E_D$ (значения отличаются в 1,3 раза для $\Delta E = 0,6 E_{\text{см}}$, и $\Delta E = 0,76 E_{\text{см}}$). При больших значениях W_0 , мелких донорах и акцепторах и слабом возбуждении следует использовать коэффициент 0,76. В пределе слабого возбуждения

$$J(R) = AR^6 \exp\left(\frac{e^2}{\varepsilon R^2 k_B T}\right) \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N R^3\right).$$