

Глава 6. Люминесценция кристаллов с глубокими центрами (статистика Шокли-Рида)

Кроме доноров и акцепторов, в полупроводнике есть центры, энергия ионизации которых не является малой величиной по сравнению с шириной запрещенной зоны. Их вклад в проводимость мал, однако они играют существенную роль в рекомбинации носителей заряда. Такие глубокие центры могут захватывать как электроны, так и дырки, они называются рекомбинационными центрами. Рекомбинация на глубоких центрах может быть как излучательной (рождение фотона), так и безызлучательной (энергия выделяется в виде тепла). Последний механизм более вероятен для глубоких центров, чем для мелких примесей, так как в глубоких центрах сильнее больше электрон-фононное взаимодействие. Безызлучательная рекомбинация во многих случаях определяет время жизни неравновесных носителей заряда и существенным образом влияет на квантовый выход люминесценции.

Рассмотрим модель полупроводника, содержащего один тип простых рекомбинационных центров (ловушек). Центр называется простым, если он может быть либо нейтральным, либо однократно заряженным. В таком полупроводнике можно рассматривать три типа электронных состояний: зону проводимости, валентную зону и уровень рекомбинационного центра. Этот центр создает локальный энергетический уровень в запрещенной зоне с энергией E_t (рис. 6.1).

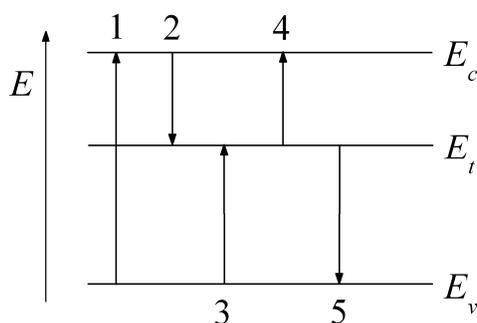


Рис. 6.1. Зонная схема полупроводника с одним типом ловушек. Типы переходов: 1 — генерация пары электрон-дырка; 2 — захват электрона ловушкой; 3 — захват дырки ловушкой; 4 — возврат электрона в зону проводимости; 5 — возврат дырки в валентную зону.

Механизмы и кинетика рекомбинации носителей зарядов на таких центрах будет зависеть от концентрации ловушек (N_t), и от концентрации электронов (n) и дырок (p) в зонах, эти факторы определяют положение уровня Ферми в полупроводнике. Если, концентрация электронов в зоне проводимости вели-

ка, то наиболее вероятен следующий механизм рекомбинации носителей с участием ловушки: рекомбинационный центр сначала захватывает электрон, затем дырку. Если концентрация дырок в валентной зоне мала, электрон может вернуться в зону проводимости. В полупроводнике с большой концентрацией дырок центром сначала захватывается дырка, а затем электрон, причем при малой концентрации электронов дырка может вернуться в валентную зону. Эффективность рекомбинации на ловушке определяется, во-первых, вероятностью захвата электрона и дырки ловушкой и, во-вторых, конкуренцией двух процессов — возврата носителя в зону и захватом носителя другого знака.

Далее n_0 и p_0 обозначают равновесные концентрации электронов и дырок, n и p — их неравновесные концентрации в условиях непрерывного возбуждения, $\Delta n = n - n_0$, $\Delta p = p - p_0$.

Вероятность заполнения ловушки электроном f_t определяется распределением электронов по энергиям. Количество незанятых центров равно $N_t(1 - f_t)$, тогда интенсивность захвата электронов центром

$$R_3^{(n)} = \gamma_n n N_t (1 - f_t),$$

где γ_n — коэффициент захвата электронов.

Интенсивность обратных переходов

$$R_H^{(n)} = \beta_n f_t N_t,$$

где β_n — коэффициент ионизации центра.

Изменение концентрации электронов в зоне проводимости определяется интенсивностью генерации электронов и дырок, вероятностями захвата электронов центром и обратного перехода центр-зона проводимости. Уравнение баланса можно записать следующим образом:

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = -\kappa KI + R_3^{(n)} - R_H^{(n)} = -\kappa KI + \gamma_n n N_t (1 - f_t) - \beta_n N_t f_t, \quad (6.1)$$

где I — интенсивность возбуждающего света, K — коэффициент поглощения, κ — квантовый выход, определяющий вероятность образования фотоном пары электрон-дырка.

Найдем соотношение между коэффициентами захвата и ионизации в равновесных условиях. Вероятность захвата центром электрона определяется концентрацией центров, незанятых электроном, и концентрацией электронов в зоне проводимости. Распределение электронов по энергиям в условиях теплового равновесия определяется известной формулой Ферми, поэтому вероятность заполнения центров электронами дается выражением:

$$f_{0t} = f(E_t) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_t - F}{k_B T}\right) + 1},$$

где F — энергия Ферми. В отсутствие внешнего воздействия интенсивность захвата центром электрона и возвращения электрона в зону одинаковы, то есть $\frac{\partial n_0}{\partial t} = 0$. Воспользовавшись этим, можно найти соотношение между коэффициентами захвата и ионизации:

$$\beta_n = \gamma_n n_0 \left(\frac{1}{f_{0t}} - 1 \right) = \gamma_n g_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E_t - F}{k_B T}\right) = \gamma_n g_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) = \gamma_n n_1,$$

где g_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости,

$n_1 = g_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right)$ — равновесная концентрация электронов в зоне проводимости для случая, когда уровень Ферми совпадает с уровнем рекомбинационного центра.

Величины коэффициентов γ_n и β_n не зависят от распределения электронов. Величина коэффициента γ_n зависит от средней скорости электрона и от сечения захвата, иными словами, от характера взаимодействия центра и электрона. Коэффициент ионизации β_n , главным образом, определяется взаимодействием электрона, захваченного центром с колебаниями решетки. Таким образом, найденные выше соотношения верны как для равновесных, так и для неравновесных процессов.

Теперь можно преобразовать выражение для скорости изменения концентрации неравновесных электронов в зоне:

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = -\kappa KI + \gamma_n N_t [n(1 - f_t) - n_1 f_t], \quad (6.2)$$

аналогичное выражение можно получить для дырок:

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = -\kappa KI + \gamma_p p N_t f_t - \beta_p N_t (1 - f_t), \quad (6.3)$$

где γ_p — коэффициент захвата дырок, p — концентрация дырок.

При термодинамическом равновесии $\frac{dp}{dt} = 0$, и можно получить соотношение

$$\beta_p = \gamma_p p_1, \quad \text{где } p_1 = g_v \exp\left(\frac{E_v - E_t}{k_B T}\right) \text{ — равновесная концентрация дырок в валентной зоне, если уровень Ферми совпадает с энергетическим уровнем рекомбинационного центра.}$$

Изменение количества электронов на рекомбинационных центрах определяется изменением количества электронов в зоне проводимости и изменением количества дырок в валентной зоне:

$$N_t \frac{df_t}{dt} = \frac{dn}{dt} - \frac{dp}{dt} = \gamma_p N_t [pf_t - p_1(1 - f_t)] - \gamma_n N_t [n(1 - f_t) - n_1 f_t]. \quad (6.4)$$

Для того чтобы найти из этого уравнения распределение электронов f_t , необходимо дополнить его соотношением между концентрациями носителей. Это соотношение можно получить из условия локальной электронейтральности для однородного полупроводника с одним энергетическим уровнем ловушки. В случае равновесного состояния $n_0 + N_t f_{0t} = p_0 + N_t^+$, в случае неравновесного состояния $n + N_t f_t = p + N_t^+$, где N_t^+ — концентрация ионизированных рекомбинационных центров. При этом считается, что число ионизированных центров не изменяется значительно.

Предположим, что концентрация центров рекомбинации много меньше концентрации неравновесных носителей, то есть $N_t \ll \Delta n$. Тогда условие электронейтральности можно упростить: $\Delta n = \Delta p$, и в этом случае $\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt}$. Приравняв выражение (6.4) к нулю, найдем вероятность заполнения ловушки электроном:

$$f_t = \frac{\gamma_n n + \gamma_p p_1}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)} \quad (6.5)$$

и, подставив это выражение в (6.2), получим

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{\gamma_n \gamma_p N_t (np - n_1 p_1)}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)}.$$

На основании этого соотношения, и учитывая, что для равновесного случая $n_1 p_1 = n_i^2 = n_0 p_0$, где $n_i^2 = g_c g_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{k_B T}\right)$, можно определить время жизни

для пары электрон-дырка. Из известного соотношения $\frac{dn}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau}$ найдем:

$$\tau = -\frac{\Delta n}{\frac{dn}{dt}} = \frac{\gamma_n (n_0 + n_1 + \Delta n) + \gamma_p (p_0 + p_1 + \Delta p)}{\gamma_n \gamma_p N_t (n_0 + p_0 + \Delta n)} = \frac{1}{\gamma_p N_t} \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n} + \frac{1}{\gamma_n N_t} \frac{p_0 + p_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$

Введем обозначения $\tau_{p0} = \frac{1}{\gamma_p N_t}$ и $\tau_{n0} = \frac{1}{\gamma_n N_t}$ и получим формулу Шокли-Рида-

Холла:

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1 + \Delta n}{n_0 + p_0 + \Delta n} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1 + \Delta p}{n_0 + p_0 + \Delta p}. \quad (6.6)$$

Если уровень возбуждения низок, то концентрация неравновесных носителей много меньше концентрации равновесных носителей ($\Delta n \ll n_0 + p_0$), и время жизни носителей:

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_0 + n_1}{n_0 + p_0} + \tau_{n0} \frac{p_0 + p_1}{n_0 + p_0}. \quad (6.7)$$

Таким образом, при слабом возбуждении время жизни пары электрон-дырка не зависит от концентрации неравновесных носителей, оно определяется концентрацией равновесных носителей и положением энергетического уровня рекомбинационного центра. На основании выражения (6.7) можно выделить четыре основные области для зависимости $\ln \tau$ от положения уровня Ферми (рис. 6.2).

Первая область. Уровень Ферми находится ниже дна зоны проводимости и выше энергетического уровня рекомбинационного центра. Такая ситуация характерна для сильно легированного полупроводника n -типа. Тогда $n_0 \gg p_0$, $n_0 \gg n_1$, $n_0 \gg p_1$, и время жизни τ дается выражением $\tau = \tau_{p0} = \frac{1}{\gamma_p N_t}$, то есть оно

определяется временем жизни неосновных носителей. Вероятность захвата $\gamma_p = \sigma_p V_0$, где σ_p — сечение захвата, V_0 — тепловая скорость. Поскольку вероятность захвата растет с увеличением тепловой скорости V_0 , время жизни пары электрон-дырка уменьшается при росте температуры. Уменьшение времени жизни пары электрон-дырка происходит и при росте концентрации рекомбинационных центров.

Вторая область. Уровень Ферми ниже энергетического уровня рекомбинационного центра и выше середины запрещенной зоны (E_i), что характерно для слаболегированного полупроводника n -типа. Тогда $n_0 \gg p_0$, $n_0 \gg p_1$, $n_0 < n_1$, и время жизни пары электрон дырка равно

$$\tau = \tau_{p0} \frac{n_1}{n_0} = \tau_{p0} \exp\left(\frac{E_i - F}{k_B T}\right).$$

По мере понижения уровня Ферми время жизни пары экспоненциально растет. Понижение уровня Ферми приводит к уменьшению степени заполнения электронами рекомбинационных центров, и вероятность рекомбинации электрона и дырки понижается.

Третья область. Положение уровня Ферми определяется условием: $(E_v - E_t) < F < E_i$. Такая ситуация характерна для полупроводника p -типа с малой концентрацией дырок. В таком полупроводнике наблюдается следующее

соотношение между концентрациями носителей заряда: $p_0 \gg n_0$, $p_0 \gg p_1$, $n_1 > p_0$. Время жизни пары электрон-дырка дается выражением

$$\tau \approx \tau_{p0} \frac{n_1}{p_0} = \tau_{p0} \frac{g_c}{g_v} \exp\left(-\frac{E_c + E_v - E_t - F}{k_B T}\right).$$

Для полупроводника p -типа при понижении уровня Ферми от середины запрещенной зоны время жизни пары электрон-дырка уменьшается по экспоненте. Это происходит вследствие того, что при слабом легировании в таких полупроводниках почти все ловушки для электронов свободны и эффективно захватывают электроны из зоны. С увеличением количества дырок

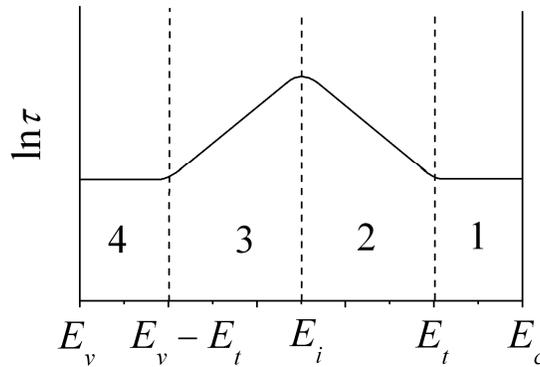


Рис.6.2. Время жизни неосновных носителей в зависимости от положения уровня Ферми (степени и типа легирования полупроводника). Цифрами обозначены основные области для зависимости $\ln \tau$ от положения уровня Ферми.

растет вероятность их рекомбинации с электронами на ловушках. При этом снижается возможность перехода электрона обратно в зону проводимости, следовательно τ уменьшается.

Четвертая область. Сильно легированный полупроводник p -типа. Для уровня Ферми выполняется условие: $E_v < F < E_v - E_t$. Тогда $p_0 \gg n_0$, $p_0 \gg p_1$, $p_0 > n_1$. Время жизни пары электрон дырка, как и в первом случае, определяется временем жизни неосновных носителей и не зависит от положения уровня Ферми:

$$\tau = \tau_{n0} = \frac{1}{\gamma_n N_t} = \frac{1}{\sigma_n N_t V_0}.$$

Когда концентрация дырок велика, рекомбинационные центры свободны, а каждый захваченный ими электрон быстро рекомбинирует с дыркой.

Между четырьмя линейными участками зависимости $\ln \tau$ от положения уровня Ферми имеются переходные области порядка нескольких $k_B T$, для построения которых должно быть использовано выражение (6.7).

Случай сильного возбуждения

Если концентрация неравновесных носителей много больше концентрации равновесных, то можно не учитывать зависимость τ от концентрации собственных носителей. В этом случае время жизни определяется сечениями захвата электрона и дырки рекомбинационным центром и концентрацией центров в кристалле:

$$\tau = \tau_{p0} + \tau_{n0} = \frac{\gamma_n + \gamma_p}{\gamma_n \gamma_p N_t}.$$

При сильном возбуждении механизм рекомбинации через ловушки упрощается. Электрон возбуждается в зону проводимости, затем захватывается центром и рекомбинирует с дыркой. Вероятность перехода электрона обратно с центра в зону проводимости в результате теплового заброса мала, поскольку велика вероятность рекомбинации.