

Лекция 2: Оптические свойства полупроводников

Цель лекции:

Цель этой лекции - предоставить студентам глубокое понимание оптических свойств полупроводников с акцентом на их зональную структуру и энергетические уровни. Мы также рассмотрим, как эти свойства влияют на поглощение и испускание света в полупроводниках.

Результаты обучения:

По окончании этой лекции студенты должны:

- Понимать, как зональная структура полупроводников влияет на их оптические свойства.
- Знать определение запрещенной зоны и как она связана с оптическими свойствами полупроводников.
- Понимать энергетические уровни в полупроводниках и их влияние на поглощение и испускание света.
- Знать, каким образом фотоны взаимодействуют с электронами в полупроводниках, вызывая изменение их энергетических состояний.
- Понимать роль этих процессов в создании оптоэлектронных устройств, таких как светодиоды и фотодетекторы.

Часть 1: Зональная структура и энергетические уровни

Множество приложений полупроводников связано с их оптическими свойствами. Возможность инженерного изменения этих свойств делает полупроводники особенно полезными. Инженерия оптических свойств, конечно, связана с инженерией проводимых свойств. В каждом случае ключевым является возможность перестройки энергетических уровней полупроводников и их заселения способами, практически недостижимыми для металлов.

Зональная структура полупроводников

Зональная структура полупроводников играет фундаментальную роль в оптических свойствах этих материалов. В чистых полупроводниках, таких как кремний или германий, электронная структура можно разделить на несколько энергетических зон:

- *Валентная зона (VB)*: Это самая нижняя зона в зональной структуре полупроводника. В этой зоне находятся электроны с наибольшей энергией, которые не участвуют в проводимости. Эти электроны сильно связаны с атомами материала.
- *Зона проводимости (CB)*: Это зона выше валентной зоны и содержит электроны, которые могут участвовать в проводимости. Электроны в зоне проводимости обладают достаточной энергией для движения и участия в электрической проводимости.
- *Запрещенная зона (E_g)*: Зона между валентной и зоной проводимости называется запрещенной зоной или энергетическим зазором. Это энергетическое расстояние между наивысшей энергией электрона в валентной зоне и наименьшей энергией электрона в зоне проводимости. Значение этого зазора определяет оптические свойства полупроводника.

Энергетические уровни

Энергетические уровни в полупроводниках представляют собой дискретные энергетические состояния, на которых могут находиться электроны. Уровни энергии в полупроводниках разделены энергетическим зазором на две категории:

- *Уровни внутри запрещенной зоны (E_i)*: Эти уровни представляют собой энергетические состояния, которые находятся внутри запрещенной зоны. Они могут быть

вызваны дефектами в кристаллической структуре полупроводника и могут влиять на его оптические свойства.

- *Уровни в зоне проводимости и валентной зоне:* Эти уровни определяют движение электронов в полупроводнике. Электроны валентной зоны находятся на наиболее низких энергетических уровнях, и для перехода в зону проводимости им необходимо преодолеть энергетический барьер в виде энергетической запрещенной зоны.

Поглощение и испускание света в полупроводниках

Одним из важных аспектов оптических свойств полупроводников является их способность поглощать и испускать свет. Это происходит в результате взаимодействия света с электронами в полупроводнике:

Поглощение света: Когда фотон света попадает в полупроводник и его энергия соответствует или превышает ширину запрещенной зоны (E_g), электрон валентной зоны может абсорбировать фотон и перейти в зону проводимости, оставив "дырку" в валентной зоне. Поглощение света зависит от энергетического соответствия фотона и энергетических уровней в полупроводнике.

Испускание света: Когда электрон в зоне проводимости рекомбинирует с "дыркой" в валентной зоне, он может испустить фотон света. Это происходит, когда электрон переходит на более низкий энергетический уровень, и энергия этого перехода излучается в виде фотона. Именно этот процесс лежит в основе работы светодиодов и лазеров.

Процессы излучения и поглощения света в полупроводниках очень аналогичны атомным процессам, с которыми мы хорошо знакомы: электрон в возбужденном состоянии с энергией E_1 переходит в состояние с пустым местом (энергия E_0) и излучает фотон; электрон в более низком состоянии (энергия E_0) поглощает уже присутствующий фотон и переходит в состояние с более высокой энергией (E_1). Уравнение сохранения энергии имеет вид:

$$E_{\text{фотон}} = \hbar\omega = \Delta E_{\text{электрон}} = E_1 + E_0$$

Ширина запрещенной зоны для диэлектриков определяет их относительную прозрачность: если входящий свет имеет частоту ω , меньшую, чем E_g/\hbar , то он не может быть поглощен электронами, находящимися в валентной зоне. Очень низкая поглощаемость широкозонных диэлектриков обычно обусловлена примесями, и свет проникает в них довольно глубоко. Трудность в наблюдении через многие диэлектрики также связана со спреями на поверхностях микрокристаллитов, а не с поглощением (подумайте о NaCl).

Свет почти не проникает в металлы – очень тонкий лист алюминиевой фольги всего в несколько микрон толщиной полностью непрозрачен.

В полупроводниках ситуация более сложная, особенно если они легированы. Тем не менее, для внутренних диэлектриков ситуация довольно проста. Существует порог для поглощения на энергии ширины запрещенной зоны.

Прямые и косвенные энергетические зазоры

Одним из ключевых понятий в оптических свойствах твердых тел является сохранение импульса. Вернемся к двум уровням и пусть у верхнего состояния будет волновой вектор k_1 , а у нижнего - k_0 . (Для векторов используются полужирные шрифты.) Таким образом, для излучения уравнение сохранения импульса выглядит следующим образом:

$$p_{\text{фотон}} = p_1 + p_0 = \hbar(k_1 + k_0)$$

Теперь, типичная энергия в таком переходе составляет 1 эВ. Таким образом,

$$p_{\text{фотон}} = |p_{\text{фотон}1}| = \frac{\Delta E}{c} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Дж} / (3 \times 10^8 \text{ м/с}) = 0.53 \times 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$$

$$k_{\text{фотон}} = \frac{p_{\text{фотон}}}{\hbar} = \frac{\Delta E}{c} = \frac{0.53 \times 10^{-27} \text{ кг} \cdot \frac{\text{м}}{\text{с}}}{1.0 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 0.53 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$$

На диаграмме зон, как мы видели, единицы измерения для k - это $\frac{\pi}{a}$, где a - постоянная кристаллической решетки, поэтому типичное значение k или разница в k , если выбрать две случайные точки, составляет

$$\Delta k = \frac{1}{10^{-10} \text{ м}} = 10^{10} \text{ м}^{-1}$$

Это намного больше, чем k фотона. В результате сохранение импульса ограничивает переходы между расширенными состояниями, делая их вертикальными – вектор k электронов практически не изменяется в оптическом переходе.

Это имеет следствие, что материалы с прямыми зазорами, такие как *GaAs* и большинство соединений *III-V*, легко могут излучать и поглощать свет на частоте зазора. Для материалов с косвенными зазорами, таких как *Si* и *Ge*, это невозможно. Косвенно-зазорные материалы практически бесполезны для оптических устройств: лишние носители заряда, будь то дырки или электроны, не имеют пустых состояний для оптической генерации, ни для поглощения, ни для излучения.

Люминесценция

Оптоэлектронные устройства работают за счет возбуждения пары электрон-дырка; когда такая пара рекомбинирует, она излучает свет. Этот процесс называется люминесценцией. Мы можем различить разные виды люминесценции по механизму возбуждения. Термолюминесценция - самый простой метод - мы просто нагреваем образец до тех пор, пока не создаются пары электрон-дырка, и свет начинает излучаться. Тем не менее, это обычно не очень практично - даже узкие зазоры измеряются в долях электронвольта, и один электронвольт соответствует около 10^4 К , что достаточно для плавления любого твердого материала. Электролюминесценция - это возбуждение носителей заряда электрическими токами, часто практический метод, и фотолюминесценция - это возбуждение носителей заряда светом самим по себе, также важный прием.

Люминесценция также подразделяется на две категории в зависимости от скорости рекомбинации. Прямая рекомбинация электрон-дырка обычно довольно быстрая: время жизни зависит от количества конечных состояний, как мы увидим, но времена порядка 10^8 секунд не редкость. Это называется флуоресценцией. Однако некоторые приложения требуют более долгих времен жизни. В этом случае рекомбинация происходит через промежуточные состояния, известные как ловушки, обычно локализованные состояния, часто расположенные на местах примесей. (Заметьте, что вопрос вертикальных или не вертикальных переходов здесь не возникает, так как локализованное состояние не имеет определенного вектора k .) Возбужденный электрон сначала совершает переход в такое состояние, энергия которого обычно находится в зазоре. Затем он совершает второй переход, чтобы, наконец, рекомбинировать с дыркой в валентной зоне. Часто один из этих переходов является нерадиационным: это означает, что энергия, выделяемая в переходе, проявляется как тепло, а не как свет. Этот процесс называется фосфоресценцией, так как он часто происходит в материалах, содержащих фосфор. Времена жизни могут быть практически любыми, вплоть до часов и даже дольше. Это очень важный процесс для таких приложений, как телевизионные экраны, покрытия для ламп накаливания и так далее.

Скорости рекомбинации

Скорость рекомбинации для пар электрон-дырка задается уравнением:

$$\frac{dn(t)}{dt|_{\text{rec}}} = -\alpha_r n(t) p(t)$$

где

$n(t)$ - количество электронов,

$p(t)$ - количество дырок,

α_r - константа, которую можно было бы вычислить, зная наши знания о переходах между квантовыми состояниями. Это интеграл, включающий в себя электрическое поле и начальные и конечные волновые функции состояний. Мы не будем пытаться вычислить его, но стоит отметить, что это константа - она не может зависеть от температуры или чего-либо еще.

Кроме того, существует скорость термической генерации пар электрон-дырка,

$$\frac{dn(t)}{dt|_{\text{thermal}}} = -\alpha_r n_i^2$$

и причина написания ее именно так станет понятна в момент.

Теперь представьте, что мы находимся в термодинамическом равновесии внутри интринсического полупроводника. Это стационарное состояние, и $n(t) = p(t)$, так что

$$0 = \frac{dn}{dt|_{\text{total}}} = \alpha_r n_i^2 - \alpha_r n(t)p(t) = \alpha_r n_i^2 - \alpha_r n^2(t)$$

Это означает, что $n(t) = n_i$, константа. Таким образом, n_i имеет значение числа носителей заряда в интринсическом полупроводнике в термодинамическом равновесии. Он сильно зависит от температуры.

В общем случае в термодинамическом равновесии у нас есть

$$0 = \frac{dn}{dt|_{\text{total}}} = \alpha_r n_i^2 - \alpha_r n(t)p(t)$$

Таким образом $n(t)p(t) = n_i^2$ - произведение концентраций электронов и дырок (в равновесии!) всегда одинаково - это не зависит от легирования, что является несколько удивительным. Обратите внимание, что в n-типовом материале у нас было бы $n(t) \gg p(t)$, и наоборот в p-типовом материале.

Теперь давайте подумаем о ситуации, в которой мы облучаем импульсом света образец p-типа. $n(0)$ будет зависеть от силы импульса, а затем он будет расслабляться до своего равновесного значения $n_c = \frac{n_i^2}{n_v}$. У нас есть $n(t) \ll p(t)$, но $p(t)$ не сильно отличается от базового значения, поэтому пусть $p(t) = n_v$

$$\frac{dn(t)}{dt|_{\text{thermal}}} = -\alpha_r n_i^2 - \alpha_r n(t)p_v$$

поэтому $n(t) = n_c + [n(0) - n_c]e^{-t/\tau}$, где $\tau = 1/n_v \alpha_r$. Аналогично для n-типового материала у нас есть $\tau = 1/n_c \alpha_r$. Обратите внимание, что в обоих случаях речь идет о популяции пар электрон-дырка: эти уравнения показывают, что время реакции устройства можно контролировать, изменяя уровень легирования.

Заключение

В данной лекции мы углубили свое понимание оптических свойств полупроводников, сфокусировавшись на их зональной структуре и энергетических уровнях. Мы выяснили, что зональная структура включает в себя валентную зону, зону проводимости и запрещенную зону, которые сильно влияют на оптическое поведение материала.

Запрещенная зона, определяющая минимальную энергию для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости, играет центральную роль в понимании поглощения и испускания света в полупроводниках. Энергетические уровни внутри полупроводника также имеют значение, особенно при рассмотрении дефектов в кристаллической структуре.

Эти знания оказываются весьма ценными при разработке и применении оптоэлектронных устройств и технологий. Мы рассмотрели, как полупроводники способны поглощать свет, а затем испускать его при рекомбинации электронов и дырок. Этот процесс лежит в основе работы светодиодов, лазеров и других оптоэлектронных устройств.

Это важное понимание оптических свойств полупроводников позволяет нам расширить область их применения, включая солнечные батареи, фотодетекторы и фотонику в целом. В следующих лекциях мы будем рассматривать конкретные приложения и технологии, использующие эти оптические свойства для достижения различных целей.