

ние света, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки, называют решеточным. Решеточное поглощение наблюдают в далекой инфракрасной области спектра.

Закон сохранения квазиимпульса требует участия фононов в решеточном поглощении. Действительно, поглощаться могут только такие фотоны, импульс которых равен квазиимпульсу фононов. Импульс фотона  $\frac{h}{\lambda}$  пренебрежимо мал по сравнению с квазиимпульсом фонона, который может достигать значения  $\frac{h}{a}$ . Закон сохранения квазиимпульса выполняется только в случае, если испущены два или более фонона. Все это приводит к весьма сложной структуре спектра решеточного поглощения.

Поглощение света кристаллами определяет окраску последних. Например, многие диэлектрики при комнатной температуре оптически прозрачны. Эта прозрачность обусловлена отсутствием в них электронных или колебательных переходов в видимой области спектра. Видимая область простирается от 740 до 360 нм, что соответствует интервалу энергий от 1,7 до 3,5 эВ. Этой энергии излучения недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости (если ширина запрещенной зоны больше 3,5 эВ). Так, например, чистые кристаллы алмаза, имеющие ширину запрещенной зоны 5,2 эВ, являются прозрачными. Однако если в алмаз ввести примеси или дефекты, он становится окрашенным. То же самое можно сказать и о корунде  $Al_2O_3$ , у которого ширина запрещенной зоны 7 эВ. Так, например,  $Al_2O_3$ , содержащий около 0,5% примеси  $Cr^{3+}$  (рубин), становится окрашенным. Его окраска связана с поглощением света примесью хрома. Окраска щелочно-галогидных кристаллов, как отмечалось выше, может быть обусловлена поглощением, связанным с  $F$ -центрами.

Изучение спектров поглощения дает обширную информацию о структуре энергетических зон твердых тел, примесных и дефектных состояниях, колебаниях решетки.

## 12.4. РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Излучение света твердыми телами, находящимися в возбужденном состоянии, обнаружено уже давно. Так, в 1907 г. Раунд наблюдал испускание света карбидом кремния, обусловленное рекомбинацией электронов и дырок. Свечение в точке контакта металлического острия с кристаллом карбида кремния обнаружил советский физик О. В. Лосев (1923) при исследовании свойств кристаллических детекторов.

Свечение твердых тел можно получить, если возбуждать их

различными методами. Некоторые процессы генерации света кристаллами схематически изображены на рис. 12.6. Эти процессы можно разделить на *тепловые* и *нетепловые*. Последние получили название процессов *люминесценции*.

Процесс теплового излучения можно рассматривать как обратный процессу решеточного поглощения света.

Определение люминесценции, данное С. И. Вавиловым, позволяет отделить ее от теплового излучения твердого тела и других видов излучения, таких, как тормозное излучение, излучение Вавилова — Черенкова и т. д. Согласно Вавилову, люминесценция представляет собой избыток над тепловым излучением тела в том случае, когда избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. В отличие от других видов неравновесного излучения, длительность которых примерно равна периоду световых колебаний ( $10^{-15}$  с), люминесценция характеризуется тем, что акты поглощения и излучения света разделены достаточно большим промежутком времени. Это означает, что между возбуждением твердого тела и излучением света происходят другие процессы, которые приводят к продолжительному существованию свечения после прекращения возбуждения.

Перевести вещество в возбужденное состояние можно различными способами. В соответствии с этим люминесценцию делят на *фото-, катодо-, рентгено-, радио-, электро- и триболюминесценцию*. При фотолюминесценции излучение света возникает за счет поглощаемой энергии света. Катодолюминесценция — это свечение, вызванное бомбардировкой твердого тела электронами. Облучение вещества рентгеновским излучением приводит к рентгенолюминесценции, а  $\gamma$ -излучением — к радиоэлектронами. Облучение вещества рентгеновским излучением при воздействии электрического поля, а триболюминесценция — при механических воздействиях.

В возбужденном полупроводнике имеются неравновесные носители заряда — электроны и дырки. К излучению света приводит их рекомбинация. Рассмотрим механизмы излучательной рекомбинации более подробно.

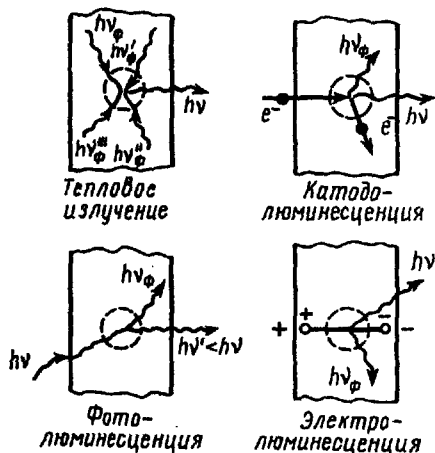


Рис. 12.6. Процессы генерации света в твердых телах

**Межзонное рекомбинационное излучение.** Выше отмечалось, что поглощение света полупроводником может привести к образованию электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Если межзонный переход является прямым, то волновые

векторы этих носителей заряда одинаковы:  $k' = k$ . Образовавшиеся свободные носители заряда участвуют в процессах рассеяния, в результате чего за время релаксации ( $10^{-10} - 10^{-12}$  с) электрон опускается на дно зоны проводимости, а дырка поднимается к потолку валентной зоны. При их рекомбинации генерируется фотон, т. е. возникает излучение света. Переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону могут быть прямыми и непрямыми (так же как переходы при поглощении света). Прямой излучательный переход изображен на рис. 12.7.

В. Ван Русбек и У. Шокли получили при термодинамическом равновесии для скорости рекомбинации  $r$ , представляющей собой количество пар электрон-дырка, рекомбинировавших за 1 с в 1 м<sup>3</sup>, выражение

$$r = \frac{8\pi k_B^3 T}{c^2 h^2} \int_0^\infty \frac{\alpha n^2 U dU}{e^U - 1}, \quad (12.21)$$

где  $U = \frac{h\nu}{k_B T}$

Это выражение может быть использовано для нахождения формы спектра рекомбинационного излучения при данной температуре, если известна зависимость  $\alpha(h\nu)$ . Выше отмечалось, что для прямых переходов коэффициент поглощения  $\alpha$  увеличивается пропорционально  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ , откуда следует, что спектр излучения должен обрываться со стороны низких энергий при  $h\nu = E_g$ . В целом зависимость интенсивности излучения от  $h\nu$  представляет собой кривую с максимумом. Появление высокоэнергетического «хвоста» связано с излучением, возникающим при переходах из более высоких состояний в зоне про-

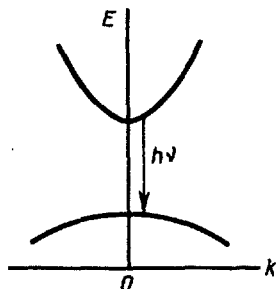


Рис. 12.7. Прямые излучательные переходы «зона проводимости — валентная зона»

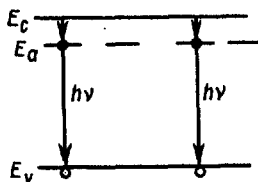


Рис. 12.8. Излучательные переходы между зоной и примесными состояниями

водимости — они заполняются при увеличении энергии возбуждения или температуры.

В полупроводниках со сложным строением энергетических зон возможны не прямые переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону, сопровождающиеся излучением фотона. В этом случае рекомбинация свободного электрона и дырки идет с участием фонона, что обеспечивает сохранение квазиимпульса. Наиболее вероятно излучение фонона. Если в полупроводнике протекают как прямые, так и не прямые процессы межзонной рекомбинации, то в спектре излучения наблюдаются две полосы люминесценции.

**Рекомбинация через локализованные центры.** В запрещенной зоне реальных полупроводников имеется большое количество локализованных состояний, связанных с атомами примесей, дефектами структуры, нарушением периодичности структуры на поверхности и т. д. Эти локализованные состояния играют важную роль в процессах люминесценции.

Переходы электронов из зоны проводимости на уровни мелких доноров (или дырок из валентной зоны на уровни мелких акцепторов), приводящие к нейтрализации последних, могут быть излучательными. При этом следует ожидать появления свечения в далекой инфракрасной области спектра. Однако расчеты показывают, что при таких переходах более вероятно излучение фонона, а не фотона, т. е. процесс рекомбинации является безызлучательным. Излучательная рекомбинация возникает обычно так, как показано на рис. 12.8. Сначала электрон из зоны проводимости захватывается локальным уровнем, расположенным немного ниже  $E_c$ , а затем осуществляется рекомбинация этого локализованного электрона и дырки валентной зоны, которая сопровождается излучением фотона. Электрон может также совершить излучательный переход из зоны проводимости на акцепторный уровень, а затем рекомбинировать с дыркой.

Изучение спектров люминесценции, связанных с различными примесями и дефектами, позволяет получать информацию об этих нарушениях структуры.

**Экситонная рекомбинация.** Выше отмечалось, что при поглощении света в полупроводниках могут возникать связанные кулоновским притяжением пары электрон-дырка, т. е. экситоны. Если эта пара аннигилирует, то излучается фотон. Энергия излучения

$$h\nu = E_g - E_{ex}. \quad (12.22)$$

Так как экситон может иметь возбужденные состояния, то излучение, обусловленное экситонной рекомбинацией, может состоять из серии узких линий, связанных с переходами из возбужденных состояний.