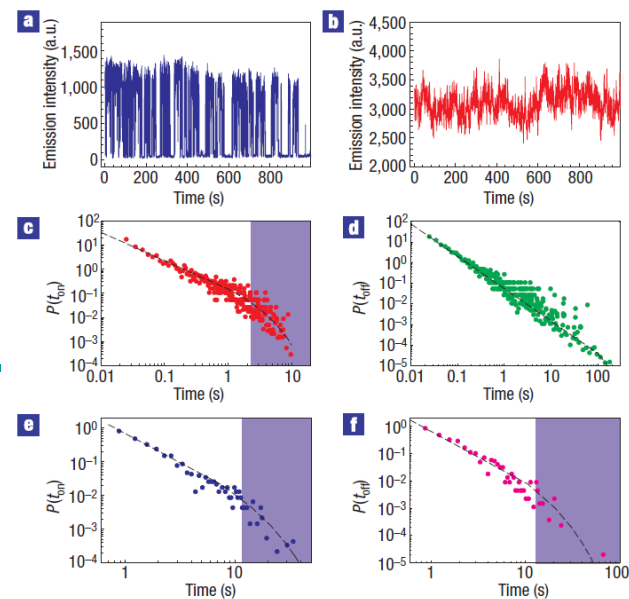
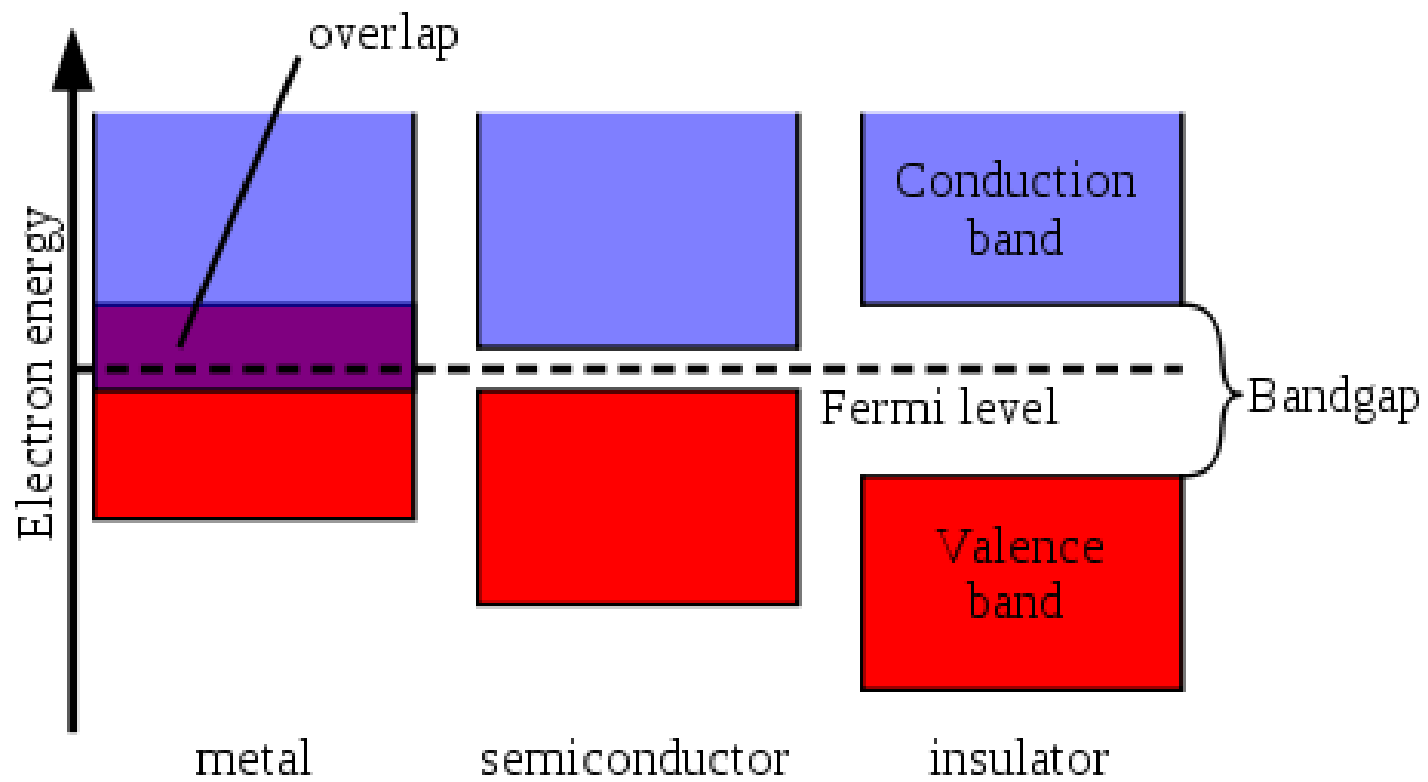


# Особенности поглощения света в не прямоугольных материалах

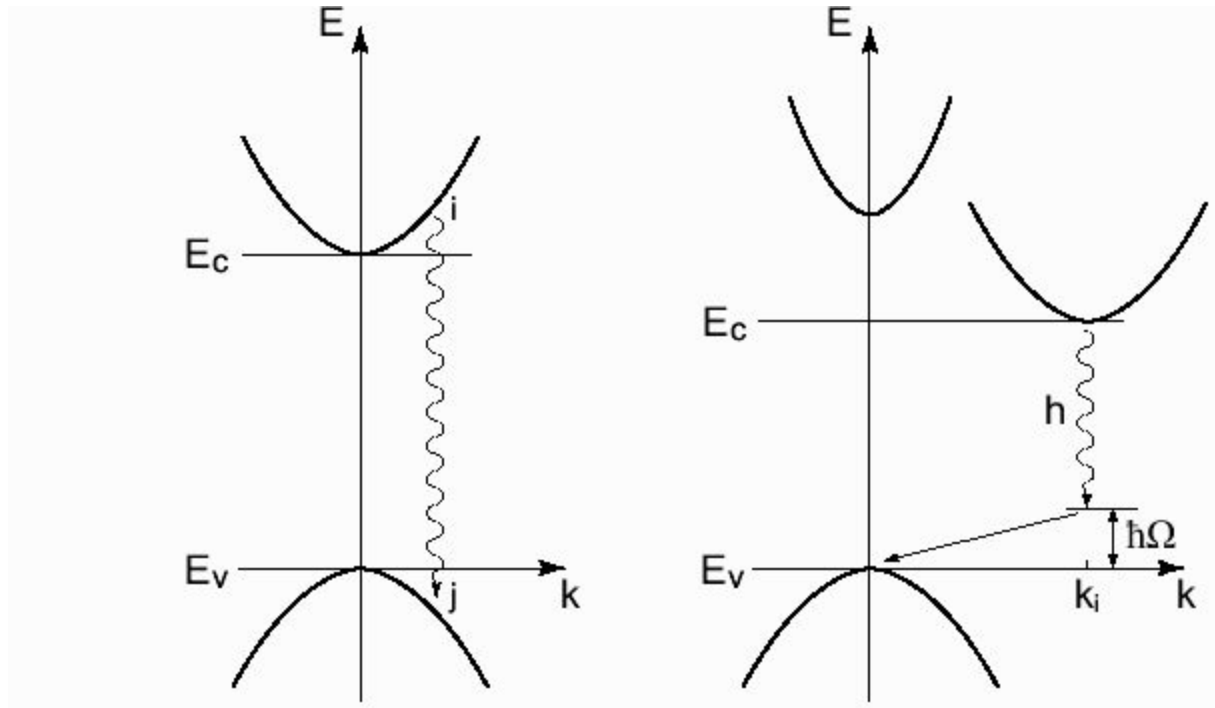


## Лекция 11. Лектор Чернышев А.П.





# Прямые и не прямые межзонные переходы в полупроводниках

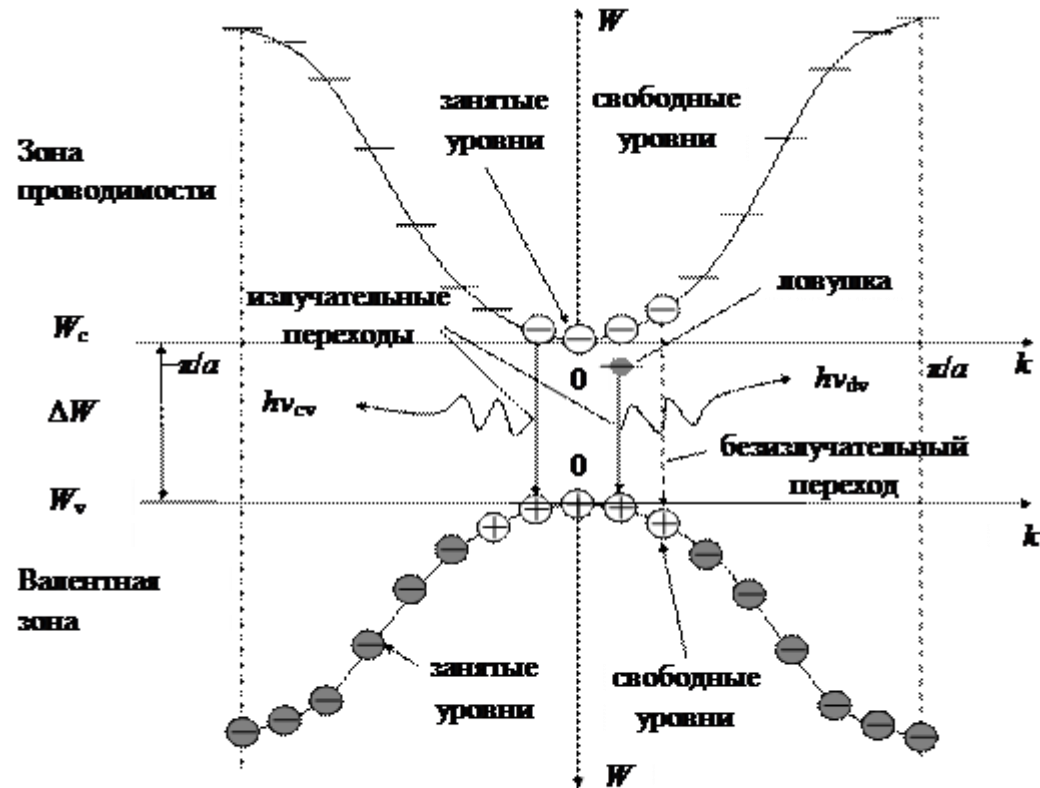


# Прямозонные и не прямозонные полупроводники

- **GaP, Кремний и германий** являются непрямозонными полупроводниками. Для них характерными являются не прямые переходы и безызлучательная рекомбинация на примесных центрах. Типичными полупроводниками с прямозонной энергетической структурой являются **GaAs, GaN, InGaAsP**.
- GaN – прямозонный полупроводник с широкой запрещённой зоной — 3,4 эВ (при 300 К). Используется в качестве полупроводникового материала для изготовления оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона.
- GaAs — прямозонный полупроводник, что также является его преимуществом. GaAs может быть использован в приборах оптоэлектроники: светодиодах, полупроводниковых лазерах.

- Кривая зависимости энергии электрона от волнового вектора  $W(k)$  показана на рисунке. Аналогично может быть построена кривая зависимости энергии электрона от волнового вектора в валентной зоне. Как и в предыдущем случае, интерес представляют самые нижние уровни первой зоны Бриллюэна, т.е. уровни вблизи верха валентной зоны. Именно здесь находятся свободные уровни, которые интерпретируются как дырки.

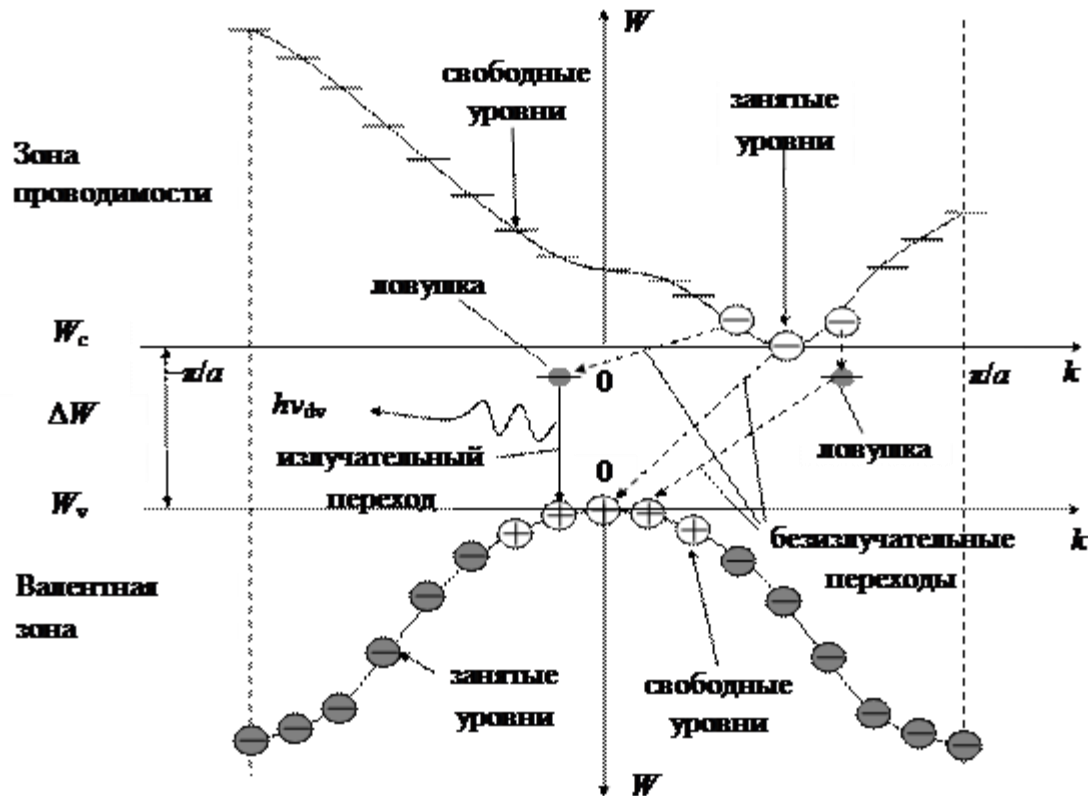
# Прямозонный полупроводник



# Реальный кристалл

- В реальном трехмерном кристалле электрон может двигаться в произвольном направлении, при этом картина зон Бриллюэна получается более сложной. Картина усложняется и за счет того, что в разных кристаллах зоны проводимости и валентная образуются расщеплением различных уровней оболочек атомов. Сложная зависимость энергии от импульса приводит к тому, что положение экстремума (минимума или максимума) функции  $W(\mathbf{k})$  может быть сдвинуто относительно нулевого значения  $\mathbf{k}$ . Кроме того, оказывается возможным наличие нескольких экстремумов в зоне Бриллюэна, причем минимум, смещенный относительно  $k = 0$ , может быть более глубоким, т.е. соответствует меньшему значению энергии по сравнению с минимумом, находящимся в точке  $k = 0$  (рис.).

# Непрямозонный полупроводник

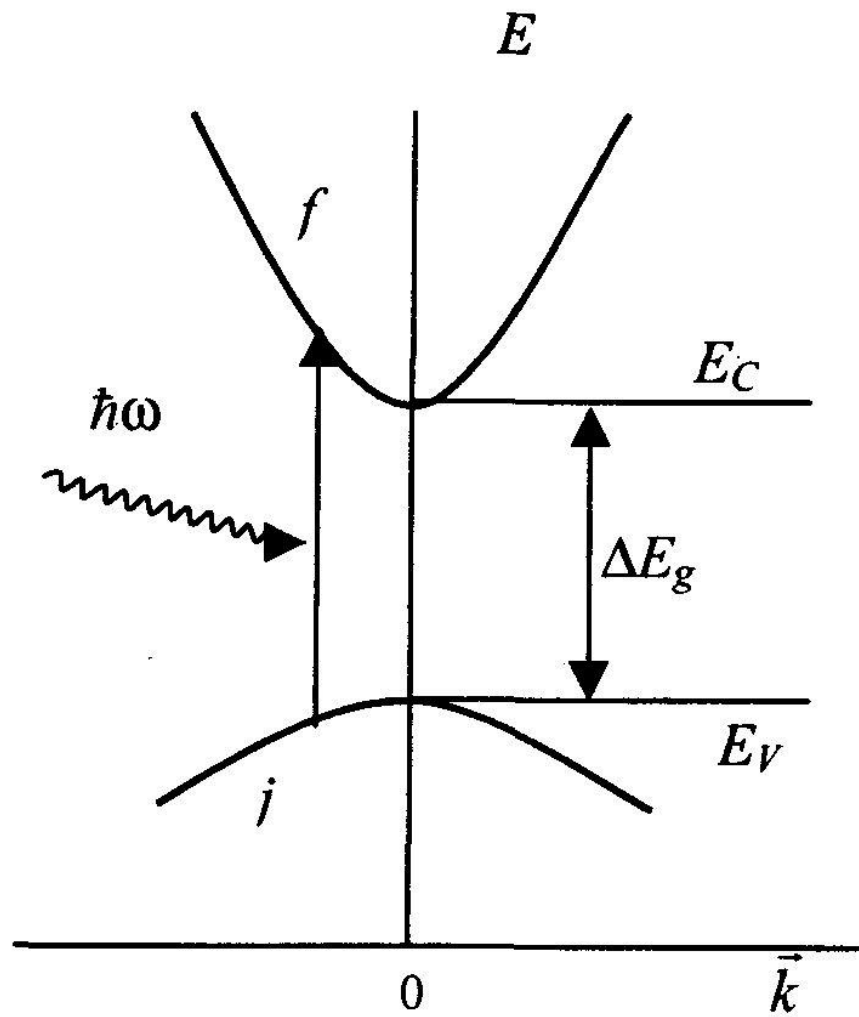


# Изменение импульса при прямозонных переходах

- Различают прямые и непрямые переходы электронов из зоны в зону. Прямые переходы (прямая межзонная рекомбинация) совершаются практически без изменения импульса электрона и могут сопровождаться выделением фотона. Прямые переходы возможны в прямозонных полупроводниках, когда экстремумы расположены один над другим ( в точке  $k = 0$ ). Строго говоря, прямой переход сопровождается отдачей импульса фотона  $q = h\nu/c$ . Однако этот импульс настолько мал, что считают, что переход электрона из зоны в зону происходит без изменения импульса.

# Изменение импульса при непрямозонных переходах

- В непрямозонных полупроводниках происходит переход с изменением импульса электрона в результате взаимодействия электрона с решеткой. Непрямой переход всегда заканчивается выделением энергии в виде фононов (элементарных квантов тепловых колебаний кристаллической решетки). Импульс фонона определяется относительным положением минимумов первых зон Бриллюэна в зоне проводимости и в валентной зоне. Рекомбинация без излучения фотона называется безызлучательной рекомбинацией. В непрямозонных полупроводниках возможны излучательные переходы с предварительным захватом электрона рекомбинационной ловушкой. Рекомбинационные ловушки являются своеобразным посредником, получающим от электрона и передающим решетке импульс фонона.



# Оптические переходы в полупроводниках

- Рассмотрим квантовый переход из состояния  $i$  в состояние  $f$  при поглощении фотона  $\hbar\omega$  и определим, при каких условиях он возможен. Под квантовым переходом понимается скачкообразный переход квантовой системы (атома, молекулы, твердого тела) из одного состояния в другое. При переходе с более низкого уровня энергии  $E_i$  на более высокий  $E_f$  система получает энергию  $E_f - E_i$ , при обратном переходе - отдает её. Квантовые переходы могут быть излучательными и безызлучательными. При излучательных квантовых переходах система испускает (переход  $E_f \rightarrow E_i$ ) или поглощает (переход  $E_i \rightarrow E_f$ ) квант электромагнитного излучения.

# Прямые переходы

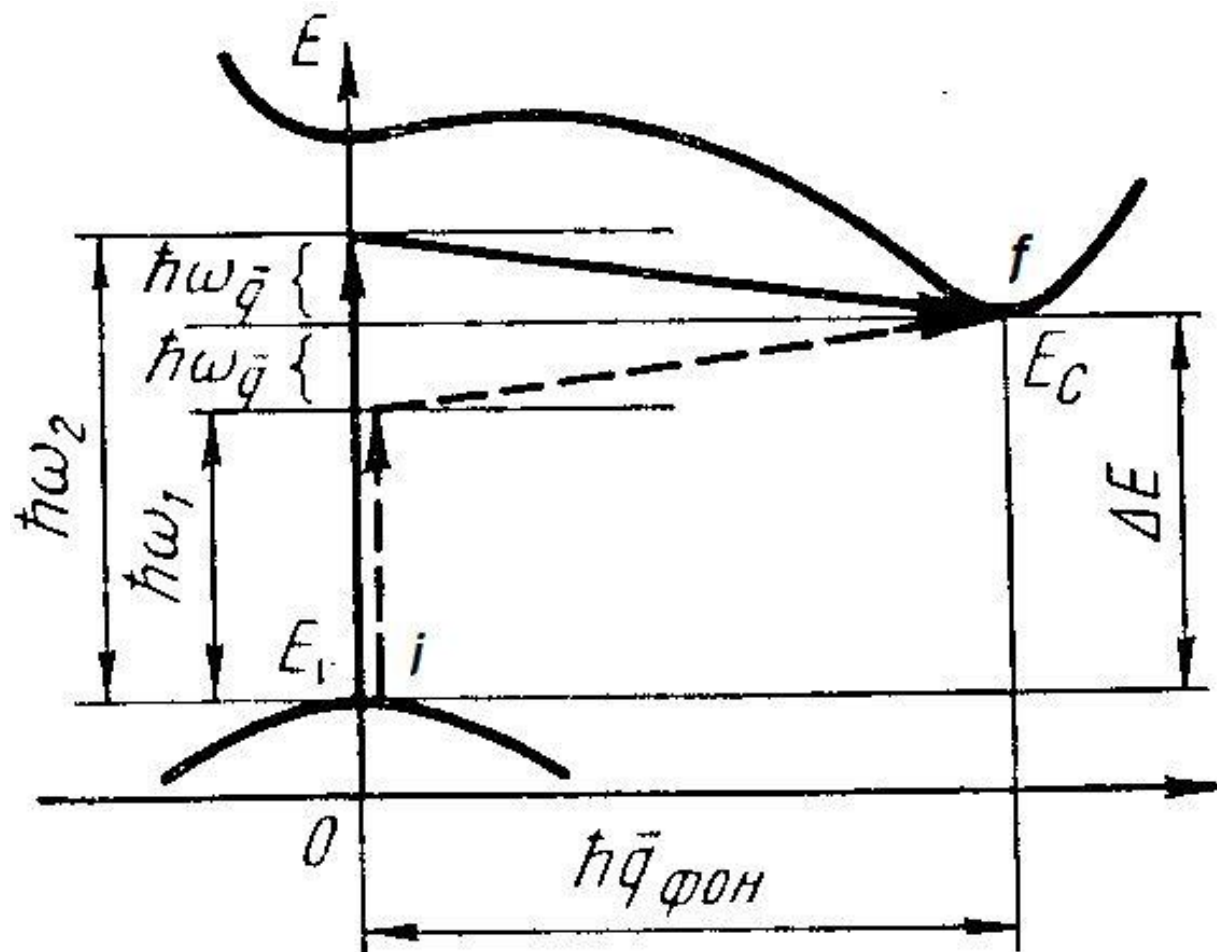
$$\vec{k}_i + \vec{q}_\phi = \vec{k}_f \quad (1) \qquad \vec{q}_\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n} \qquad E_i + \hbar\omega = E_f$$

Волновой вектор электрона имеет величину  $\pi/a \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$ . Волновой вектор фотона  $q$  в видимой и инфракрасной областях спектра имеет значение  $10^5 \text{ см}^{-1}$  (при  $\lambda \sim 1 \text{ мкм}$ ). Поэтому  $k \gg q_\phi$  и, следовательно, выражение (1) приобретает вид  $k_i = k_f$ . (2)

Таким образом, при взаимодействии электрона с фотоном могут осуществляться только переходы без изменения волнового вектора, т. е. между состояниями, расположенными в одной и той же точке  $k$ -пространства (зоны Бриллюэна).

# Непрямые переходы

- Если  $f$  и  $i$  состояния принадлежат, например, одной долине (подзоне)  $s$ -зоны или  $v$ -зоны или различным зонам, экстремумы которых расположены в разных точках зоны Бриллюэна, то непосредственный переход  $i \rightarrow f$  между этими состояниями невозможен. Однако переход  $i \rightarrow f$  состояния допускается в случае, когда переход осуществляется через промежуточное виртуальное состояние. Так как взаимодействие только с фотоном практически не изменяет волнового вектора электрона, то для осуществления перехода  $f \leftrightarrow i$  при  $|k_i - k_f| > q_\phi$  требуется дополнительный процесс, приводящий к рассеянию волнового вектора.
- Оптические переходы между состояниями с различными  $k$  называются непрямыми. Так как в непрямых переходах должно участвовать большее число частиц (электрон, фотон и фонон), чем при прямых переходах (электрон и фотон), то вероятность непрямых переходов, а значит, и коэффициент поглощения должны быть меньше, чем для прямых переходов.



Процесс поглощения фотона непрямым переходом через промежуточное виртуальное состояние. Пунктиром показан переход с поглощением фонона, а сплошными стрелками - переход с испусканием фонона.

- На рисунке изображен оптический переход  $i \rightarrow f$ , определяющий процесс поглощения фотона  $\hbar\omega$  с рассеянием за счет взаимодействия с фононом  $\hbar\omega_q$ . Под воздействием электромагнитного возмущения электрон переходит из валентной зоны, поглощая фотон путем прямого перехода в виртуальное состояние в зоне проводимости. Таким состоянием должно быть реально существующее, например, более высоко лежащее состояние С-зоны. Время пребывания электрона в этом промежуточном состоянии чрезвычайно мало. При переходе в виртуальное состояние закон сохранения энергии не соблюдается.
- На второй стадии электрон переходит из виртуального состояния зоны проводимости в конечное состояние в экстремум  $E_c$ , испуская или поглощая фонон.

## Законы сохранения энергии и импульса

- Полный переход  $i \rightarrow f$  возможен, если соблюдаются законы сохранения энергии и волнового вектора, которые для непрямых переходов принимают вид:

$$\vec{k}_i \pm \vec{q}_{\text{фон}} = \vec{k}_f \quad E_i + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q = E_f$$

- Теперь мы получим два различных значения энергии для особой точки  $E_0 = \hbar\omega_0$  в зависимости от того, идет процесс с поглощением или с испусканием фонона.

GaP – непрямозонный полупроводник из класса  $A^{III}B^V$  с шириной запрещённой зоны 2,27 эВ (при 300 К). Используется для изготовления светодиодов зелёного, жёлтого и красного цветов излучения.

- В непрямозонных полупроводниках (например, в фосфиде галлия GaP) минимум зоны проводимости смещен по оси импульса. Излучательная рекомбинация электрона с дыркой идет лишь на некотором комплексе, которому передается избыточный импульс и, соответственно часть энергии. Длина волны излучения при непрямых переходах получается больше. Тем не менее излучательная рекомбинация может эффективно идти через подходящие примесные центры в два этапа сначала происходит локализация носителя одного знака на примесном центре, а затем рекомбинация этого носителя со свободным носителем другого знака. В качестве таких центров излучательной рекомбинации в фосфиде галлия, например, выступают комплексы донор - акцептор ( $Zn^{+} - O^{-}$ ) или нейтральные ловушки (атом N вместо атома P в решетке GaP).

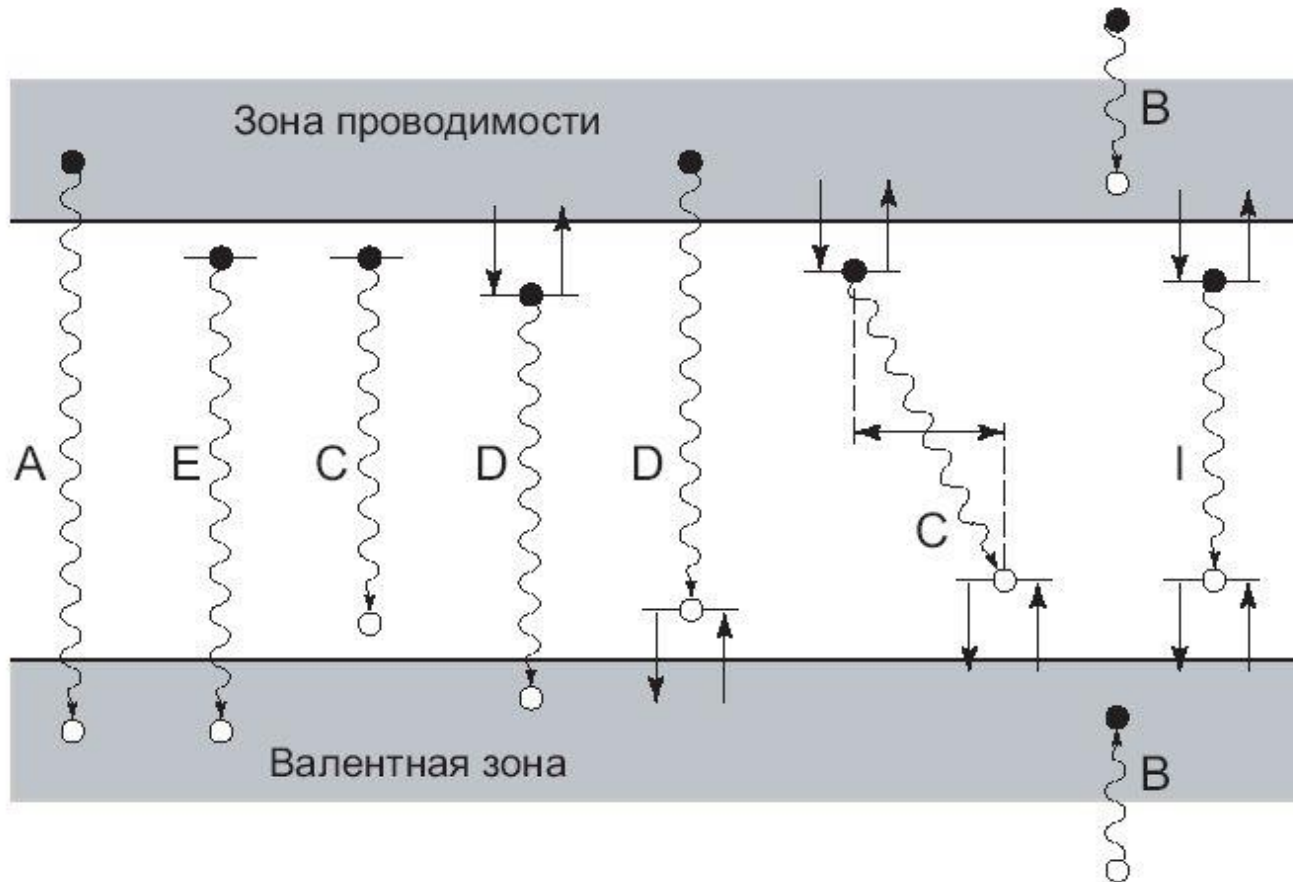


# Люминесценция

- Физической основой излучения и поглощения света (электромагнитного излучения в видимом и близком к нему ультрафиолетовом и инфракрасном спектре) в твердых телах является рекомбинация и генерация неравновесных носителей, поскольку переходы электронов между состояниями происходят либо с испусканием, либо с поглощением квантов света. Для видимого и инфракрасного спектров излучения важны электронные переходы между валентной зоной и зоной проводимости. Электронные переходы между состояниями зоны проводимости и более глубоких энергетических зон в твердых телах сопровождаются поглощением или испусканием квантов в рентгеновском диапазоне спектра.
- Процессы, приводящие к рекомбинационному излучению в полупроводниках, как правило, представляют собой совокупность нескольких явлений. Возникновение неравновесных носителей под воздействием возбуждения может сопровождаться диффузией носителей заряда, дрейфом их в электрическом поле, захватом на ловушки и т. д. Явление рекомбинационного излучения в полупроводниках получило название люминесценции.

# В зависимости от начального и конечного состояния различают семь типов переходов

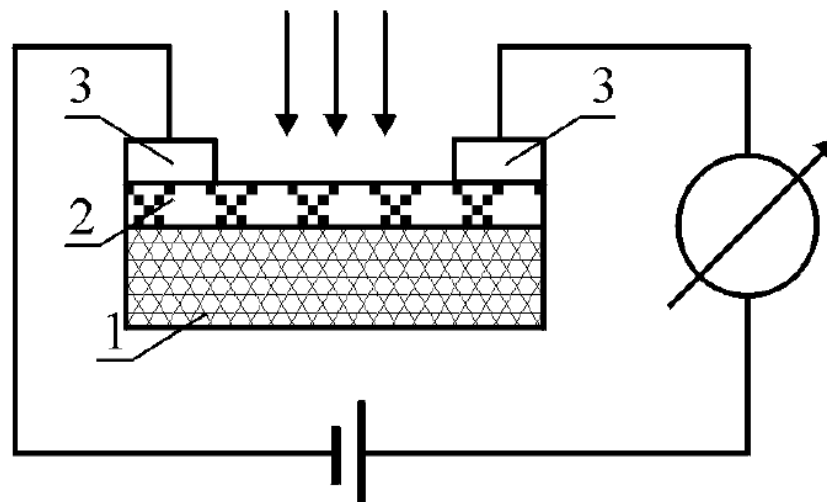
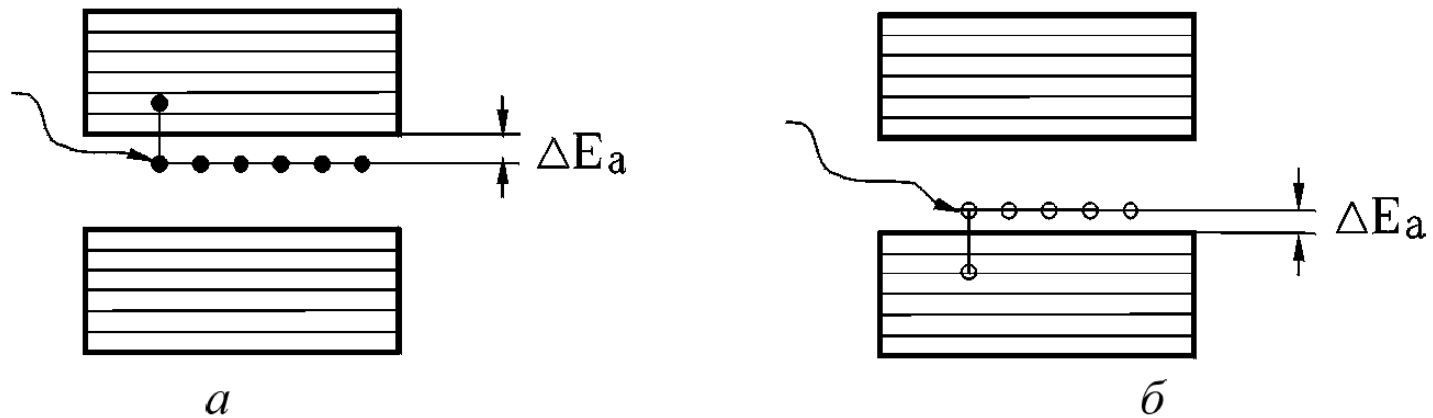
- А – межзонные переходы, т. е. переходы электронов между состояниями, расположенными в зоне проводимости и запрещенной зоне;
- В – внутризонные переходы, т. е. переходы электронов между состояниями, расположенными только в зоне проводимости или только в запрещенной зоне;
- С – переходы между примесными состояниями, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне;
- D – переходы между примесными состояниями и состояниями для электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне;
- Е – переходы с участием экситонов, т. е. переходы электронов между экситонным состоянием и состояниями, расположенными в валентной зоне, или для связанных экситонов с состояниями, расположенными в запрещенной зоне;
- I – внутрицентровые излучательные переходы, т. е. электронные переходы между двумя энергетическими уровнями, принадлежащими одному центру (рисунок).



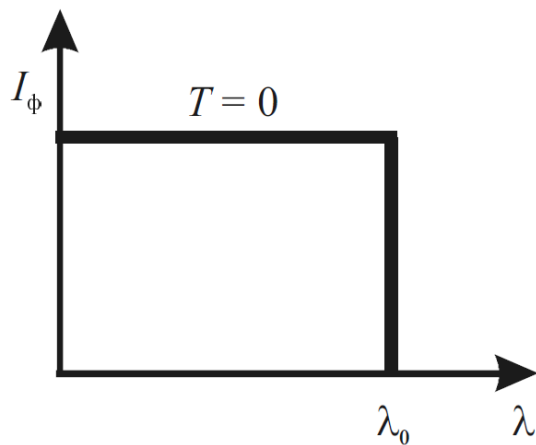
Для оптоэлектронных устройств наиболее важными являются оптические переходы типа А, типа Е и типа D. Межзонные переходы типа А обуславливают наиболее сильное поглощение или испускание света, с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны:  $\hbar\omega > E_g$ . Эти оптические переходы также называют **фундаментальными**.

- Переходы типа А – собственная излучательная рекомбинация зона-зона соответствует случаю, когда свободные электрон и дырка непосредственно рекомбинируют друг с другом. Она доминирует в том случае, когда концентрации свободных электронов и дырок велики, что имеет место в узкозонных материалах. В зависимости от энергетического расстояния между зонами излучательная рекомбинация наблюдается от инфракрасной до рентгеновской области спектра, включая видимую и ультрафиолетовую области.

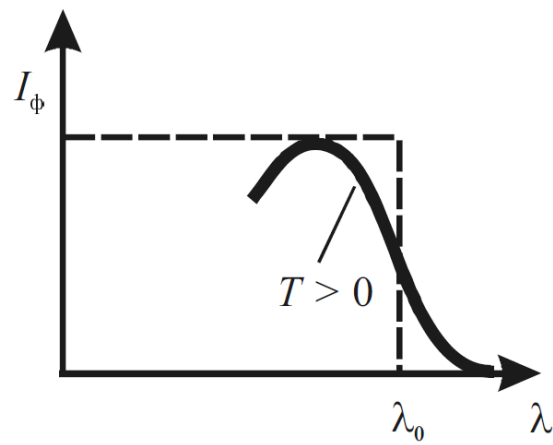
# Примесное поглощение и излучение



# Спектральная характеристика

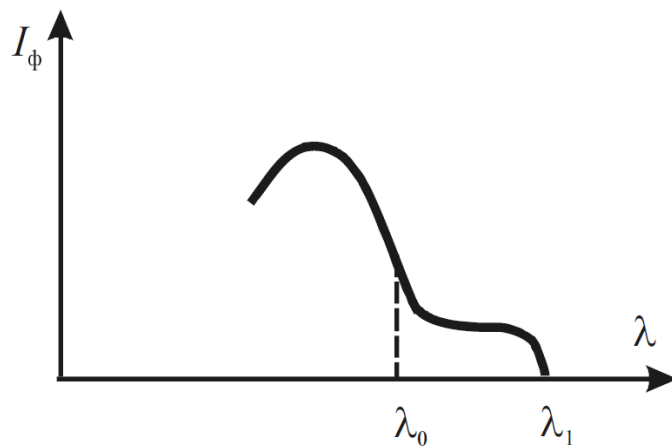


а



б

Без примеси



С примесью

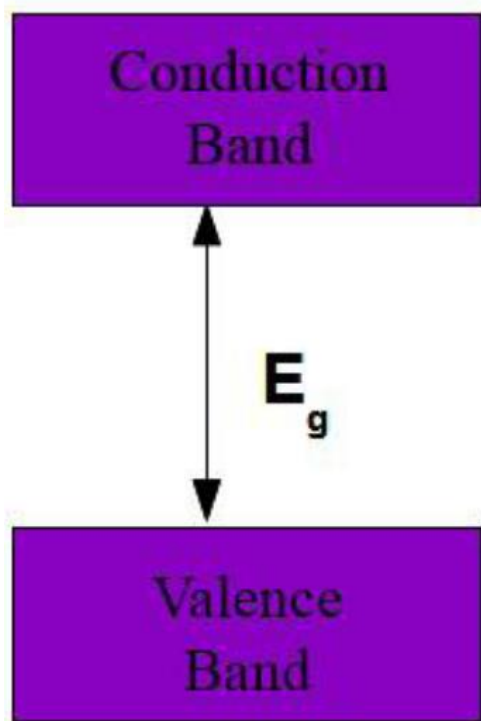
## Ширина запрещенной зоны и энергия активации

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \Delta E ,$$

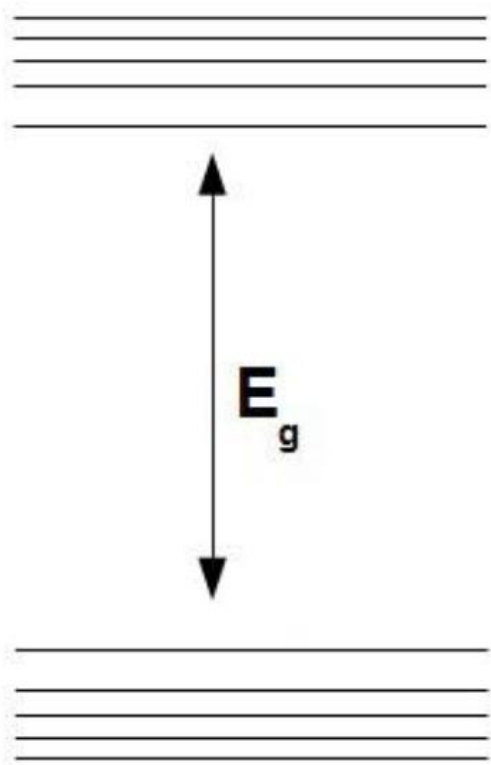
где  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны полупроводника,  $\lambda_0$  – край собственного поглощения.

$$\frac{hc}{\lambda_1} = \Delta E_a ,$$

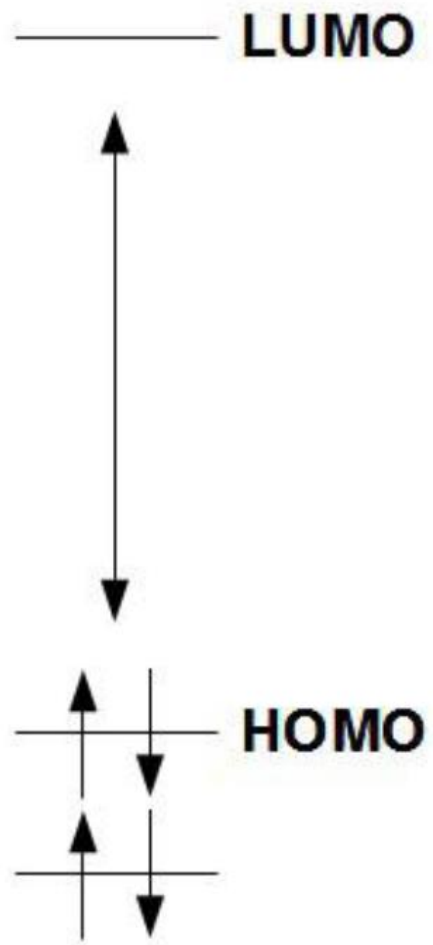
где  $\lambda_1$  – край примесного поглощения,  $\Delta E_a$  – энергия активации примеси.



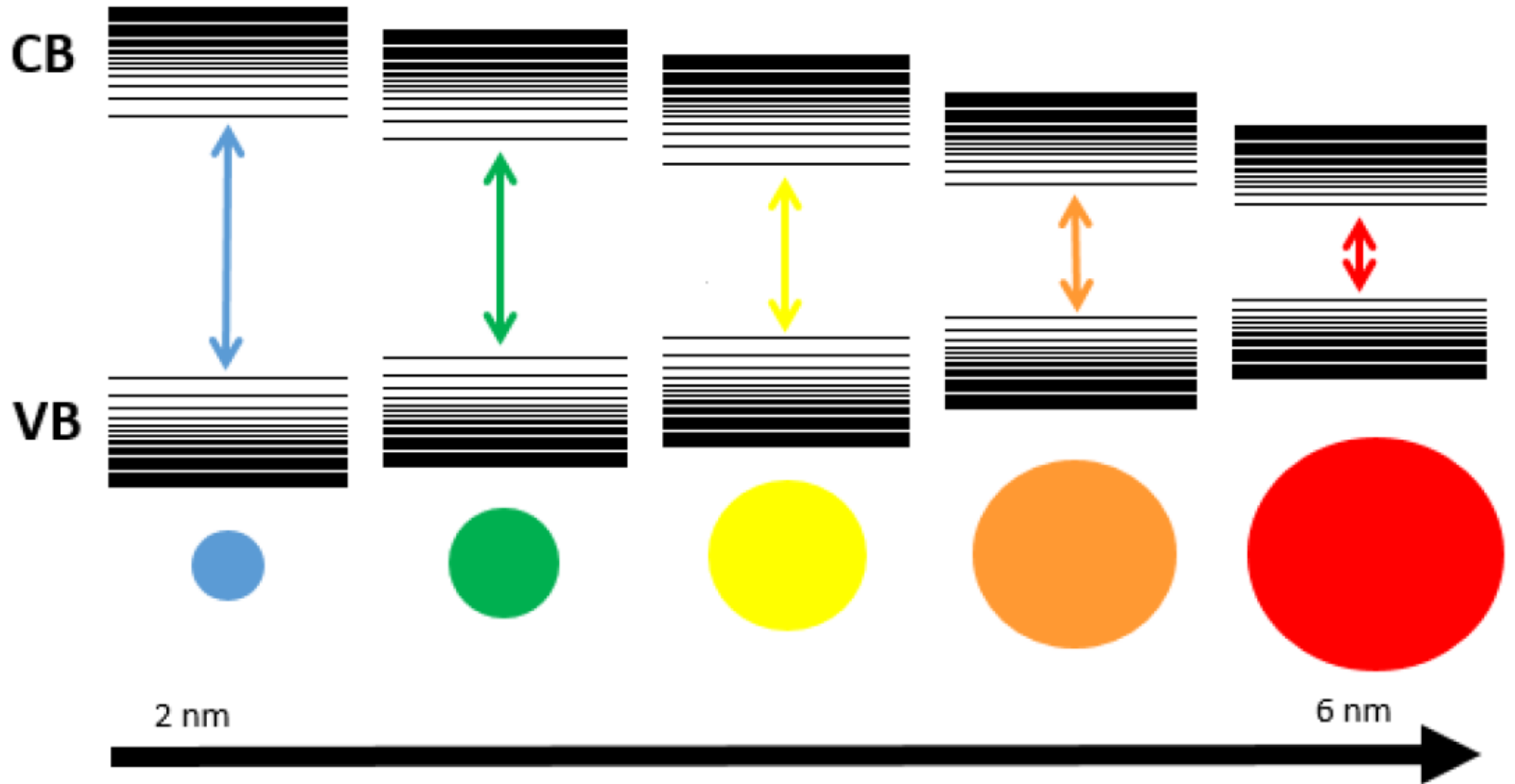
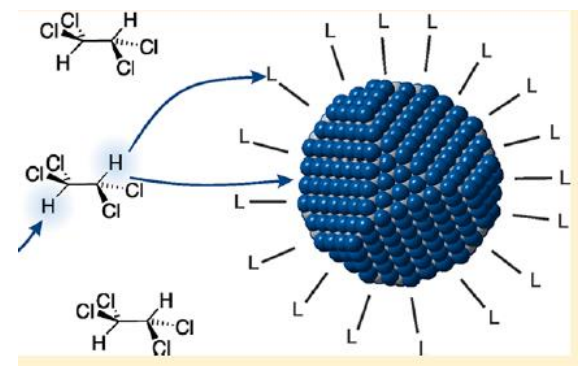
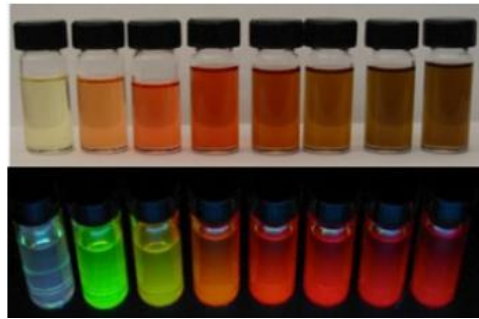
Bulk Semiconductor



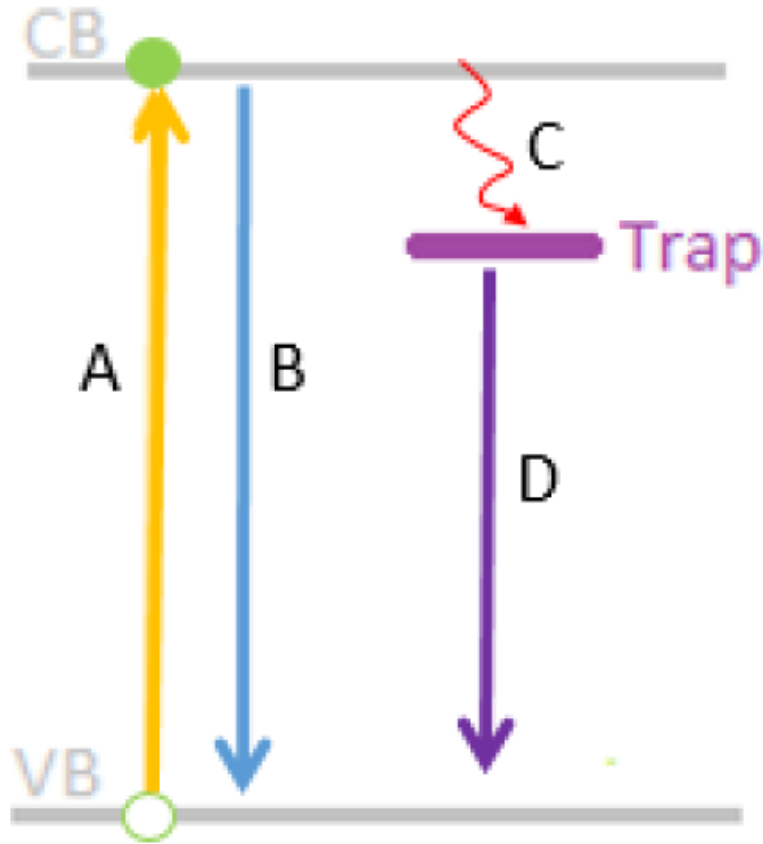
Nanocrystal



Molecule



## A diagram of radiative processes in a NC



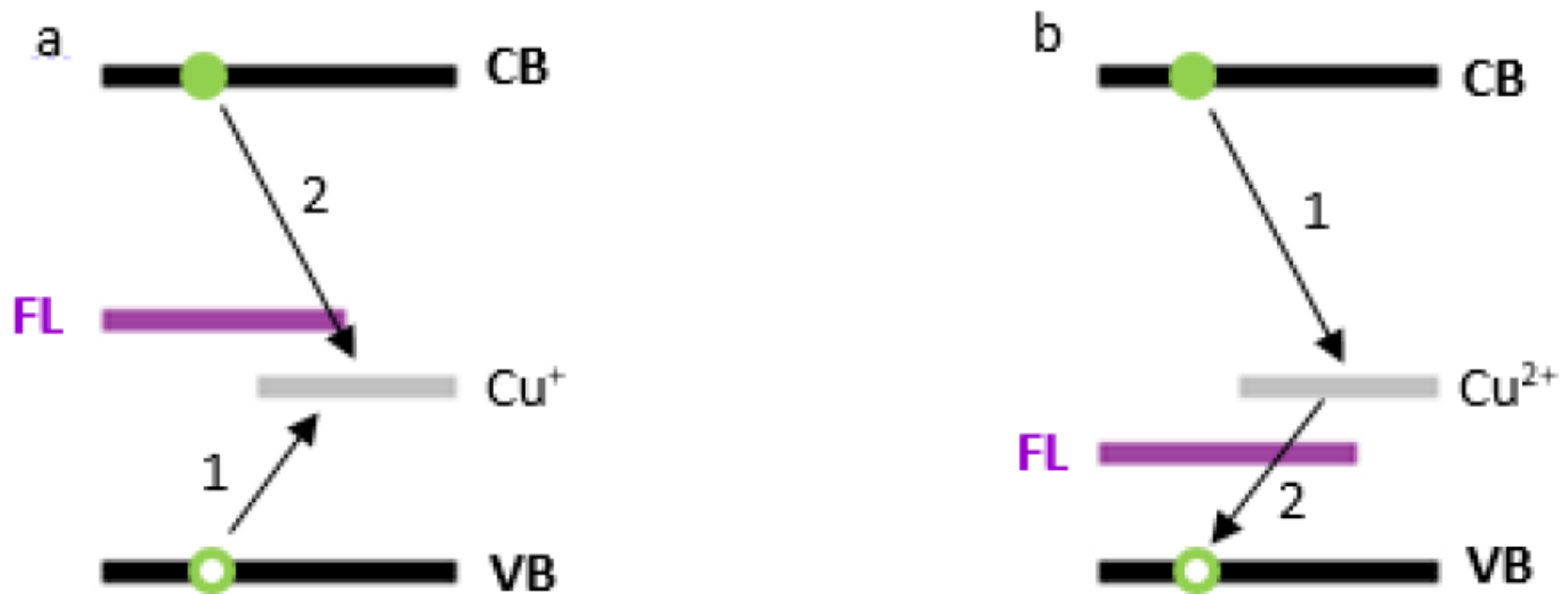
- При поглощении света (или электрическом возбуждении) электрон продвигается от VB к CB, образуя и электронно-дырочную пару (экситон). Это поглощение показано на рисунке, стрелка А.
- Переносчики заряда могут излучательно рекомбинировать, процесс В, в результате люминесценции и процесс безызлучательной рекомбинации может произойти.
- В качестве альтернативы экситон может передавать энергию в состояния ловушки. Состояния ловушек вызваны поверхностными дефектами, висячими связями, дефектами решетки и примесями. Переносчики заряда могут релаксировать из уровня ловушки, путем излучательного или безызлучательного перехода (процесс D).

- Излучательные переходы с участием ловушек (D) характеризуются широкими пиками, смещенными в область больших длин волн относительно пика, обусловленного переходом зона проводимости-валентная зона (B). Безызлучательные переходы происходят главным образом на поверхности НЧ и могут быть подавлены пассивацией свободных поверхностных связей.
- Коллоидные полупроводниковые частицы могут иметь два пика излучения, если у них есть уникальные электронные структуры. Излучение происходит из двух различных возбужденных состояний в НЧ, одно из которых обычно приписывается экситонному (BE) излучению, а другое-радиационной рекомбинации из-за примеси или ловушки. Общий метод для изменения электронной структуры НЧ заключается в совмещении изменения ширины запрещенной зоны и легирования. Обычно изменение размера НЧ используется для управления шириной запрещенной зоны, другими альтернативными методами являются изменение химического состава созданием структуры ядро-оболочка или легированием. Излучение может быть настроено изменениями в условиях роста нанокристаллов и растущая очень толстая раковина может привести к различным свойствам, таким как свободное от миганий излучение одиночной НЧ, большое смещение Стокса, и подавленная рекомбинация.

- Как упоминалось выше, ловушки - это электронные дефекты, возникающие в полупроводниках в результате химических примесей или несовершенства в пространственном распределении атомов. Они играют значительную роль в люминесценции, фотопроводимости, и работе электронных устройств. Ловушки производят промежуточные состояния внутри запрещенной зоны и могут сократить продолжительность жизни носителей заряда путем захвата дырки или электрона, тем самым предотвращая рекомбинацию пары электрон-дырка. Таким образом, квантовый выход излучения обычно увеличивается с уменьшением количества ловушек. Поверхностные свойства НЧ играют определенную роль в определении их свойств, но плохо изучены из-за сложности и многообразия. Поверхность состоит из катионов и анионов металлов, многие из которых связаны с органическими лигандами. Эти лиганды исполняют множественные функции, такие как пассивирование или создание ловушек, поэтому концентрация и функции лигандов имеют критическое значение. Например, как концентрация trioctylphosphine (ТОР) повышается в присутствии Cu:ZnSe НЧ, количество поверхностных ловушек для дырок уменьшается. Предполагается, что ТОР действует как пассиватор дырок.

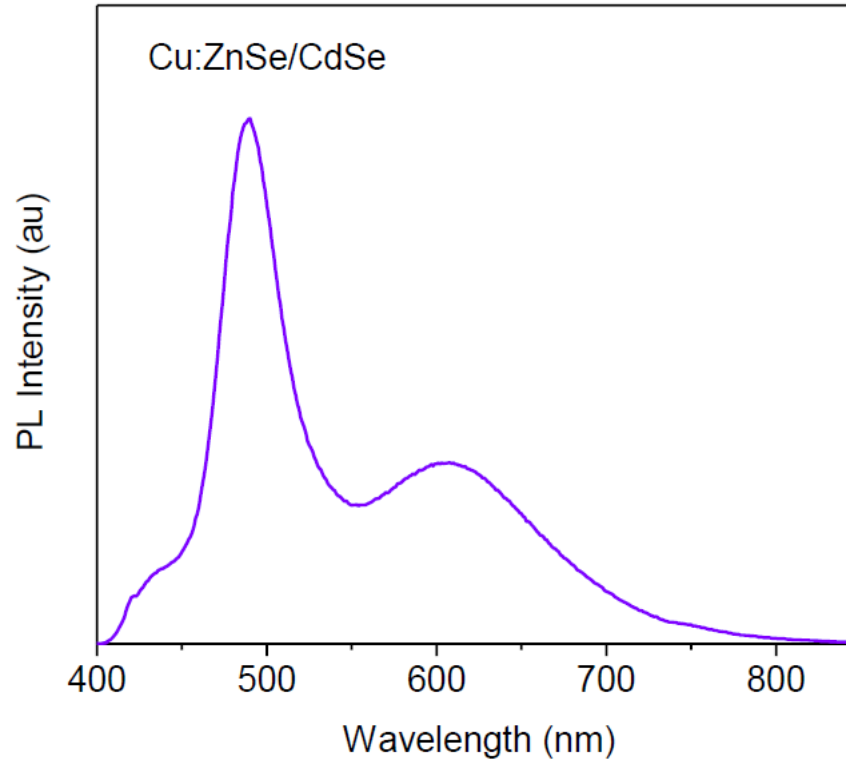
# Doping semiconductor NCs with transition metals

- Легирование полупроводниковых NCs переходными металлами представляет интерес, поскольку легирующие вещества обеспечивают дополнительную настраиваемость оптических свойств, что приводит к интенсивному и стабильному излучению в видимой и ближней ИК области. Хотя многие различные переходные металлы и редкоземельные металлы могут быть использованы для легирования НЧ полупроводников II-VI, эффективность легирования варьируется в зависимости от условий синтеза, и тенденции эффективности определяются свойствами материала (например, валентным состоянием и ионным радиусом). 2 популярных легирующих переходных металла для материалов полупроводника II-VI – это  $Mn^{2+}$  и Cu. Добавление легирующих элементов производит промежуточные энергетические состояния между ЗП и ВЗ полупроводника. Это изменяет процессы фотофизической релаксации НЧ, часто приводя к их новым оптическим свойствам, которые зависят от состава легирующих элементов и матрицы.
- Некоторые свойства, которые делают эти НЧ ценными, включают большее время жизни в возбужденном состоянии, минимизируют самопоглощение, дают большую ширину спектра излучения и высокую термическую стабильность. Например, в случае легированных  $Mn^{2+}$  НЧ с широкой запрещенной зоной, эмиссия фиксируется вблизи 590 нм, а легированные Cu НЧ имеют перестраиваемый диапазон эмиссии. Системы, легированные  $Mn^{2+}$ , широко изучены, но системы, легированные Cu, менее хорошо изучены. По этой причине происхождение интенсивности излучения Cu-допанта, перестраиваемость, возможность d-состояний Cu и ширина спектра излучения все еще обсуждаются.

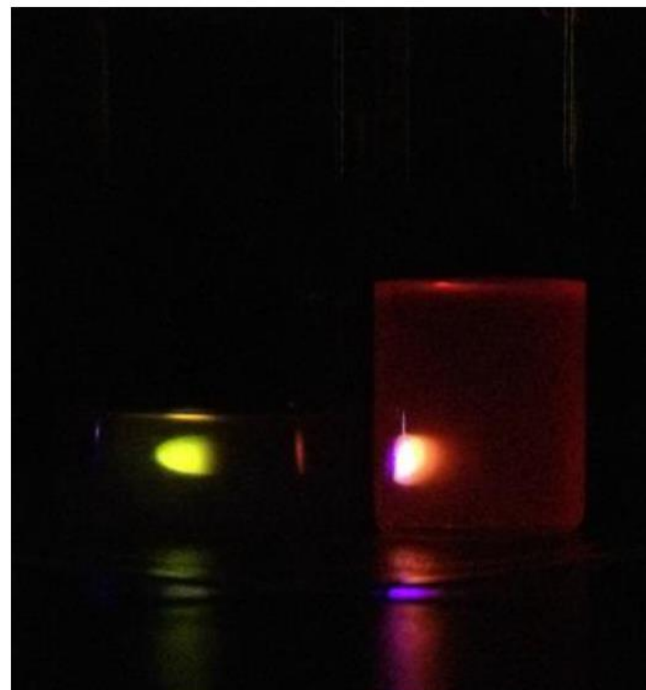
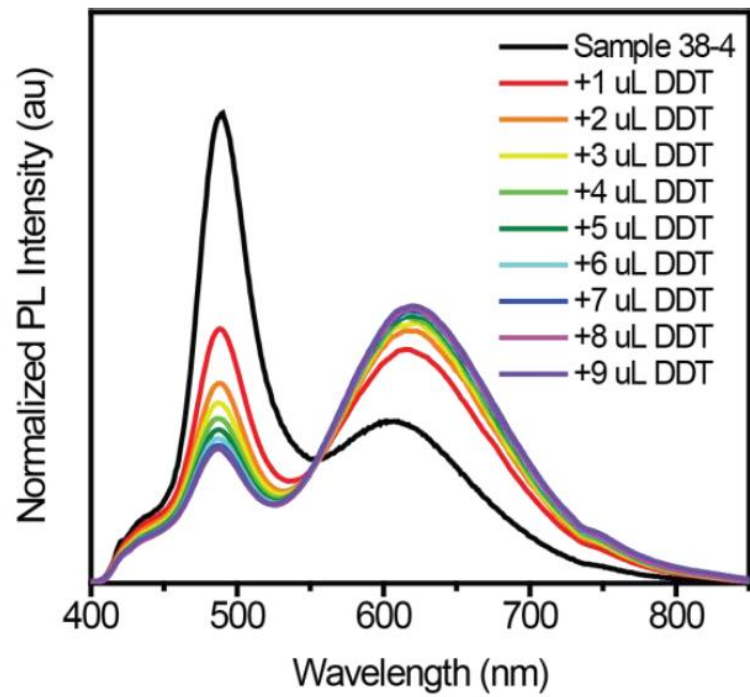


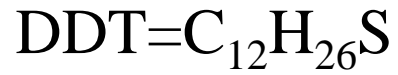
Процессы рекомбинации (a)  $\text{Cu}^+$  и (b)  $\text{Cu}^{2+}$ . (a)  $\text{Cu}^+$  должен захватить внешнюю дырку от ВЗ, тогда электрон от ЗП рекомбинирует с дыркой. В)  $\text{Cu}^{2+}$  имеет незаполненную оболочку (дырку) и захватывает электрон из ЗП для участия в процессе рекомбинации.

# Dual emission of a Cu:ZnSe/CdSe NC.

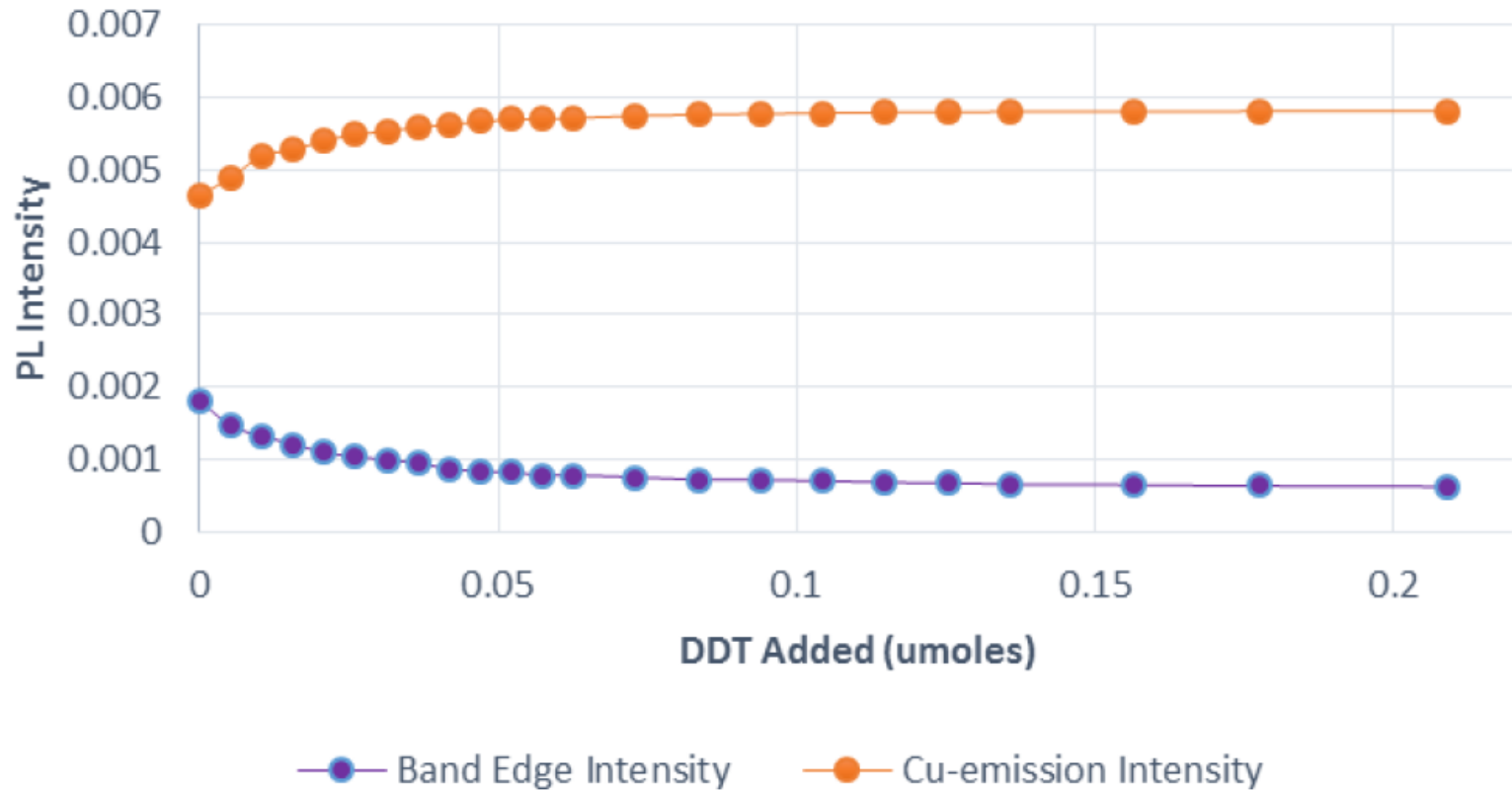


The peak near 500 nm is due to the BE and the peak near 600 nm is from Cu impurities.

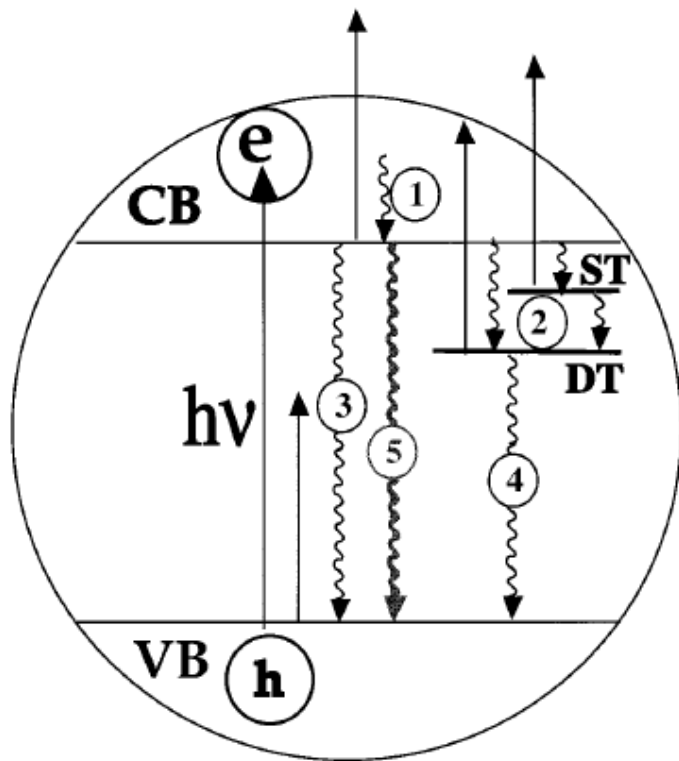




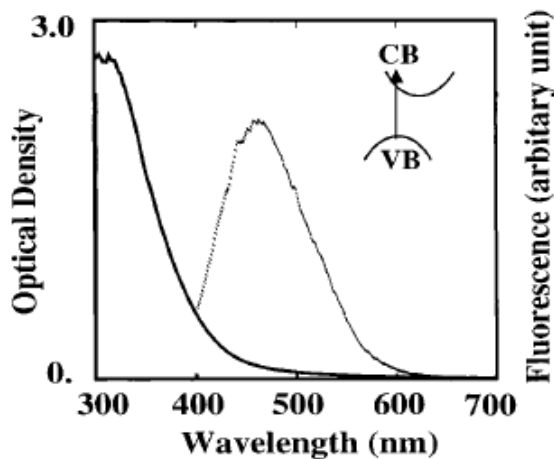
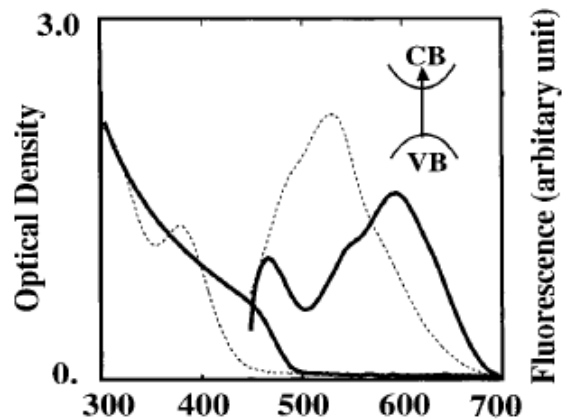
## The Effect of DDT on PL Intensity







Схематическая иллюстрация релаксации носителей заряда в полупроводниковых НЧ и схема накачка-зонд для отслеживания динамики носителей. Длинная сплошная линия со стрелкой вверх указывает на возбуждение, а короткие сплошные линии со стрелками вверх указывают на зондируемые зоны проводимости, состояния мелкой и глубокой ловушки и валентную зону соответственно. Изогнутые линии вниз стрелки показывают разные релаксационные процессы: (1) электронная релаксация в зоне проводимости, (2) захват в мелкие ловушки (ST) и глубокие ловушки (DT) и дальнейшего захвата от ст ДП, (3) межзонная электронно-дырочная рекомбинация, (4) рекомбинация захваченного электрона и свободной дырки, и (5) экситон-экситонной аннигиляции.



Сравнение спектров электронного поглощения (слева) и флуоресценции (справа) NPs CdS (сверху), прямой запрещенной зоны и Si (снизу), непрямо́й запрещенной зоны, полупроводника.

Спектры флуоресценции собирали с возбуждением при 390 нм. Показаны два образца CdS НЧ разного размера. Один образец, покрытый цистеином, имеет меньший средний размер (1 нм) и смещенный в синюю сторону пик поглощения экситонов. Другой образец, покрытый глутатионом, имеет больший средний размер (3 нм) и более красное поглощение экситонов. Различие в зонной структуре в представлении пространства импульсов схематично показано во вставке.