

**Эффекты взаимодействия электрона и дырки при оптических переходах.
Понятие об экситоне**

Лекция 12.

Лектор Чернышев А.П.

Фотопроводимость п/п

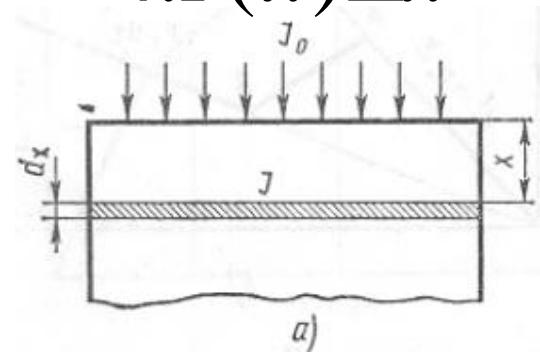
- Закон поглощения света
- k – коэффициент поглощения света. При $\Delta x = 1\text{м}$, имеем

$$k \approx -\frac{dI}{I}, [k] = \text{м}^{-1}$$

Таким образом, коэффициент поглощения численно равен относительному изменению интенсивности света на единице пути, проходимому им в поглощающей среде. Он имеет размерность, обратную длине (м^{-1}).

$$dI = -kI(x)dx$$

$$\Delta I \approx -kI(x)\Delta x$$

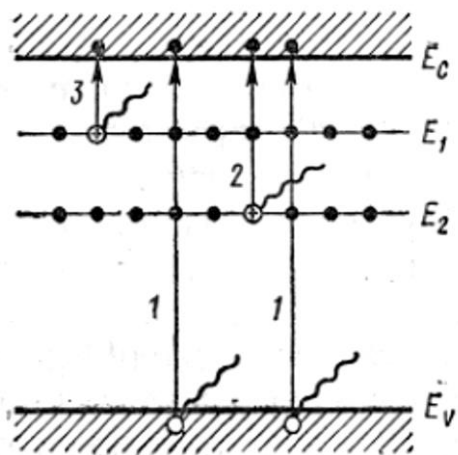


Интегрируя, получим

$$I(x) = I_0 e^{-kx}$$

Особенности поглощения света внутри полупроводника

- Поглощаясь внутри полупроводника, свет может вызывать появление избыточных носителей тока.



Поглощаясь внутри полупроводника, свет может вызывать появление *избыточных носителей*, увеличивающих общую концентрацию свободных зарядов. На рис. 6.18, б стрелками *1* показано возбуждение электронов проводимости и дырок при собственном поглощении света полупроводником. Фотон с энергией $h\nu$, равной или большей ширины запрещенной зоны E_g , переводит электрон из ва-

лентной зоны в зону проводимости. Образующиеся при этом пары электрон—дырка являются свободными и участвуют в создании проводимости полупроводника.

Фотопроводимость и темновая проводимость

Процесс внутреннего освобождения электронов под действием света называется *внутренним фотоэффектом*. Добавочная проводимость, приобретенная полупроводником при облучении светом, называется *фотопроводимостью*. Основная же проводимость, обусловленная тепловым возбуждением носителей заряда, называется *темновой* проводимостью, так как она отвечает проводимости затемненного полупроводника. В соответствии с тем, что под действием света избыточные носители могут возникать как вследствие возбуждения собственных, так и примесных носителей заряда, различают *собственную* и *примесную фотопроводимости*. Из (6.44) можно определить *красную границу* этой проводимости, т. е. максимальную длину волны, при которой свет является еще фотоэлектрически активным:

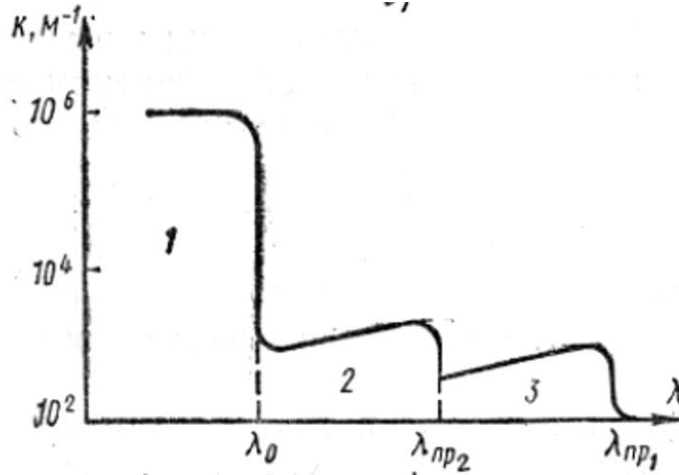
$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \Delta E ,$$

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

где ΔE – ширина запрещенной зоны полупроводника, λ_0 – край собственного поглощения.

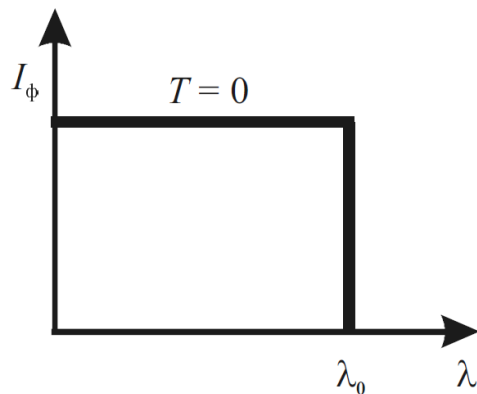
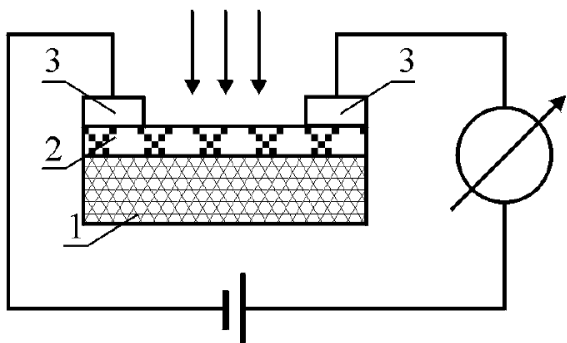
где λ_1 – край примесного поглощения, ΔE_a – энергия активации примеси.

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны

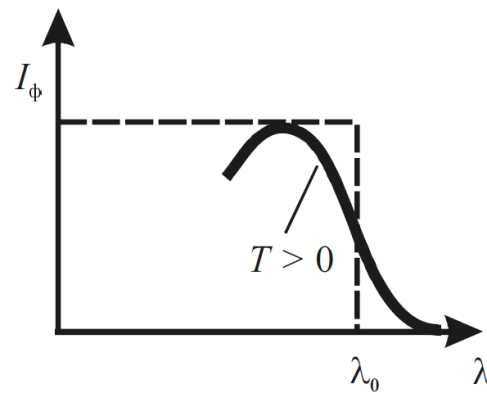


На рис. 6.18, в представлена схематическая кривая зависимости коэффициента поглощения света k от длины световой волны λ для полупроводника, имеющего два примесных уровня E_1 и E_2 (рис. 6.18, б). Спектр поглощения такого полупроводника имеет три полосы поглощения — полосу собственного поглощения 1, отвечающую перебросу электронов под действием света из валентной зоны в зону проводимости, и две полосы (2 и 3) примесного поглощения. Они отвечают перебросу электронов с примесных уровней E_1 и E_2 в зону проводимости (рис. 6.18, б). Свет с длиной волны $\lambda < \lambda_0 = hc/E_g$ практически полностью поглощается у самой поверхности в слое толщиной $x \approx 10^{-6}$ м; коэффициент поглощения для него $k \approx 10^6$ м⁻¹. Коэффициент примесного поглощения зависит от концентрации примесных центров, но обычно ненамного превышает величину $k = 10^3$ м⁻¹. Чем меньше энер-

гия активации примеси $E_{\text{п}}$, тем, согласно (6.45), больше граничная длина волны примесной проводимости.

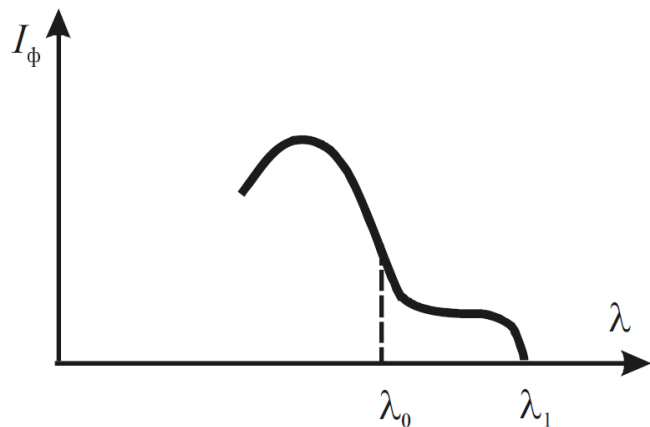


а



б

Без примеси



С примесью

Стационарное состояние и рекомбинация

- При температуре, отличной от нуля, в полупроводнике происходит процесс возбуждения, или **генерации**, свободных носителей заряда. Если нет рекомбинации, то $n \rightarrow \infty$. Вместе с процессом генерации возникает процесс **рекомбинации** $n \rightarrow 0$. Он состоит в том, что свободный электрон при встрече с вакантным местом (дыркой) занимает его, в результате чего происходит уничтожение пары свободных носителей:
 - $e + h = 0$.
 - Устанавливается *равновесная концентрация* носителей – стационарное состояние.

Неравновесные носители

Помимо теплового возбуждения возможны и другие способы генерации свободных носителей в полупроводниках: под действием света, ионизирующих частиц, введения (инъекции) их через контакт и др. Действие таких агентов приводит к появлению дополнительных, *избыточных* против равновесной концентрации, свободных носителей. Их называют также *неравновесными носителями*. Обозначим концентрацию таких носителей соответственно через Δn и Δp . Тогда полная концентрация носителей будет равна

$$n = n_0 + \Delta n, \quad p = p_0 + \Delta p,$$

где n_0 , p_0 — концентрация равновесных носителей.

Среднее время жизни свободных электронов — τ_n , дырок — τ_p .

Процесс генерации носителей характеризуют *скоростью генерации* g , выражающей число носителей (или число пар носителей), каждую секунду возбуждаемых в единице объема полупроводника.

Процесс рекомбинации характеризуют *скоростью рекомбинации* R , равной числу носителей (числу пар носителей), каждую секунду рекомбинирующих в единице объема полупроводника. Для электронов

$$R_n = -\frac{dn}{dt} = -\frac{d(\Delta n)}{dt},$$

для дырок

$$R_p = -\frac{dp}{dt} = -\frac{d(\Delta p)}{dt},$$

где n , p — суммарная концентрация электронов и дырок в данный момент; Δn , Δp — избыточная их концентрация в этот момент; знак «—» указывает на то, что в процессе рекомбинации концентрация носителей уменьшается.

Кинетика рекомбинации

Предположим, что под действием света в полупроводнике возмущены избыточные носители с концентрацией $\Delta n_0 = \Delta p_0$. После выключения света эти носители будут рекомбинировать и их концентрация начнет постепенно уменьшаться. Так как каждый избыточный носитель, например электрон, живет в среднем τ_n , то в одну секунду их прорекомбинирует $\Delta n/\tau$, где Δn — концентрация избыточных носителей в данный момент времени. Поэтому скорость рекомбинации

$$R_n = -\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau_n}.$$

Аналогичное соотношение будет иметь место для дырок:

$$R_p = -\frac{d(\Delta p)}{dt} = \frac{\Delta p}{\tau_p}.$$

Интегрируя эти уравнения, получим:

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-\frac{t}{\tau_n}}, \quad \Delta p = \Delta p_0 e^{-\frac{t}{\tau_p}}.$$

$$t = \tau \quad \Delta n = \Delta n_0/e \text{ и } \Delta p = \Delta p_0/e.$$

Диффузия свободных носителей заряда

- Свободные носители заряда диффундируют в объёме полупроводника.

Свободные носители заряда, диффундируя в объеме полупроводника, за время своей жизни τ перемещаются в среднем на расстояние L , которое называют «диффузионной длиной» носителей. Как показывает расчет, L следующим образом зависит от τ :

$$L = \sqrt{D\tau},$$

где D — коэффициент диффузии носителей, связанный с их подвижностью μ соотношением Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T \mu}{q}$$

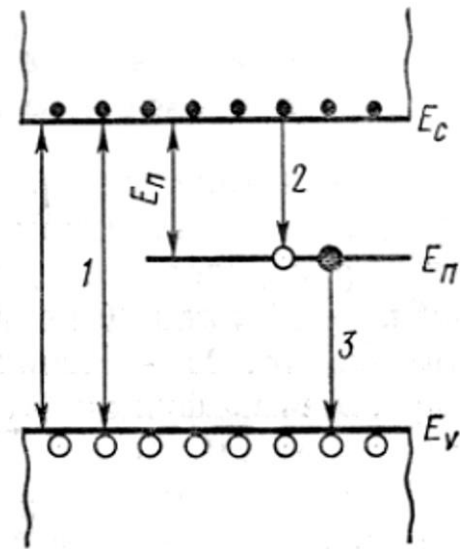
Здесь q — заряд электрона

Излучательная и безызлучательная рекомбинация

- Процесс перехода электрона из зоны проводимости в валентную зону при рекомбинации может протекать как непосредственно через всю запрещенную зону, так и через примесный уровень. Первый тип рекомбинации называется межзонным, второй – рекомбинацией через примесный уровень.

При обоих типах рекомбинации выделяется одна и та же энергия E_g . Различие состоит в том, что в первом случае эта энергия выделяется сразу, во втором — по частям, отвечающим переходам 2 и 3.

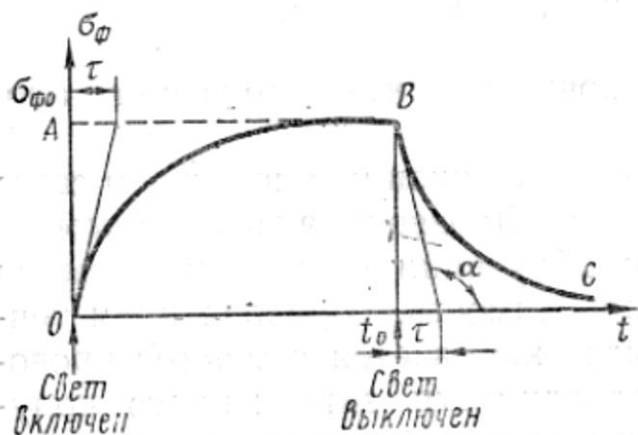
Выделение энергии может происходить или в форме кванта света $h\nu$, или в виде тепла (фононов). В первом случае рекомбинацию называют *излучательной*, во втором — *безызлучательной*. Как показывают расчет и опыт, межзонная излучательная рекомбинация может иметь существенное значение для полупроводников с узкой запрещенной зоной при относительно высоких температурах (комнатной и выше).



Для полупроводников же с широкой запрещенной зоной основным механизмом, ответственным за рекомбинацию, является безызлучательная рекомбинация через примесные уровни. Однако при некоторых условиях и в таких полупроводниках можно достичь относительно высокого уровня излучательной рекомбинации. Этому способствует, в частности, повышение концентрации избыточных носителей в полупроводнике, а в ряде случаев — также увеличение степени легирования. Замечательным в этом отношении является арсенид галлия (GaAs), у которого при благоприятных условиях доля излучательной рекомбинации может достигать 50% и более от общего числа актов рекомбинации. Поэтому арсенид галлия является в настоящее время основным материалом для изготовления *светодиодов и источников когерентного излучения (лазеров)*, получивших широкое практическое применение.

Квантовый выход и время релаксации

- Ф



Если интенсивность света, падающего на полупроводник, равна \mathcal{I} , то количество световой энергии (число фотонов), поглощаемой в единицу времени в единице объема полупроводника, будет равно $k\mathcal{I}$, а число избыточных свободных носителей, возникающих в единице объема полупро-

водника в единицу времени, т. е. скорость их генерации g , будет равно

$$g = I k \beta$$

где β — квантовый выход, показывающий, сколько свободных носителей заряда возникает при поглощении одного фотона.

Стационарное состояние и фотопроводимость

- В стационарном состоянии скорость генерации равна скорости рекомбинации носителей заряда:

$$g = R = \Delta n_0 / \tau.$$

- Этому состоянию соответствует постоянная (стационарная) концентрация избыточных носителей:

$$\Delta n_0 = g\tau_n = \mathcal{J} k\beta\tau_n.$$

- Стационарная фотопроводимость полупроводника будет равна

$$\sigma_{\text{ф.о}} = q\beta k\mathcal{J} u_n \tau_n.$$

- Чем больше время жизни избыточных зарядов, тем выше фотопроводимость.

Инерционность фотоприёмников

- Т.о. выгодно стремиться к максимальным значениям τ , однако при этом может увеличиться инерционность фотоприёмника.

Действительно, рассмотрим, например, характер спада фотопроводимости полупроводника после выключения источника света (рис. 6.19). Вследствие протекания процесса рекомбинации концентрация избыточных носителей убывает по закону [см. (5.50)]

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau_n}.$$

По такому же закону будет происходить и спад фотопроводимости полупроводника (кривая ВС):

$$\sigma_{\phi} = \sigma_{\phi 0} e^{-t/\tau_n}.$$

Из (6.50) видно, что чем больше время жизни τ_n избыточных носителей, тем медленнее происходит спад фотопроводимости, следовательно, тем более инерционным будет фотоприемник излучения.

Свойства кривой зависимости фотопроводимости от времени

Легко показать, что касательная, проведенная к кривой спада фотопроводимости $\sigma_{\text{ф}}(t)$ в точке t_0 , отсекает на оси времени отрезок, численно равный τ_n — времени жизни избыточных носителей. Этим методом часто пользуются для экспериментального определения τ_n .

На рис. 6.19 показан также и характер нарастания фотопроводимости полупроводника после включения светового импульса (кривая OB). Рост фотопроводимости происходит плавно и достигает стационарного значения лишь по истечении некоторого промежутка времени. И в этом случае касательная, проведенная к кривой $\sigma_{\text{ф}}(t)$ в начале координат, отсекает на прямой AB отрезок, численно равный τ_n .

Экситоны

- Понятие «экситон» ввел Я.И. Френкель

29 января (10 февраля) 1894

Место рождения

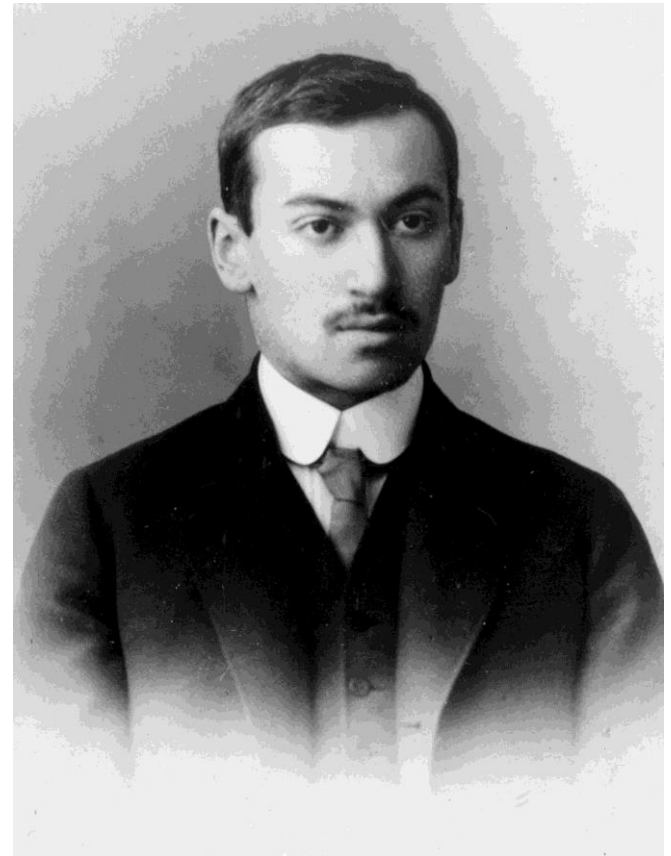
Ростов-на-Дону, Российская империя

Дата смерти

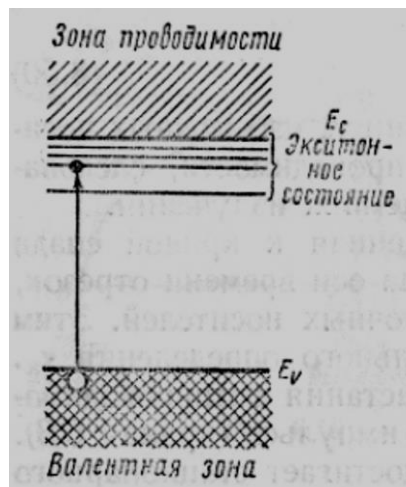
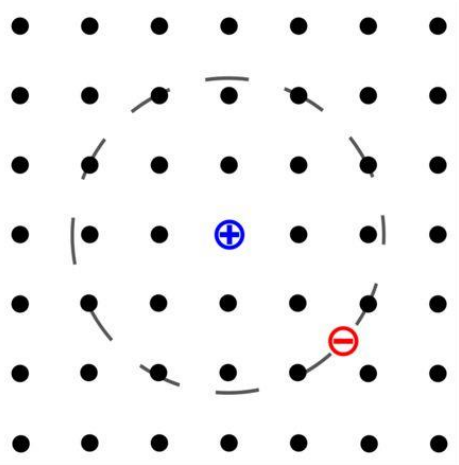
23 января 1952 (57 лет)

Место смерти

Ленинград, СССР



При возбуждении фотопроводимости электроны из валентной зоны перебрасываются в зону проводимости и становятся свободными. Однако возможно и другое течение процесса, когда возбуждённый электрон не разрывает связи с дыркой, возникающей в валентной зоне, а образует с ней единую связанную систему. Экситон может быть представлен в виде связанного состояния электрона проводимости и дырки, расположенных или в одном узле кристаллической решётки (**экситон Френкеля**, $a^* < a_0$, a^* — радиус экситона, a_0 — период решётки), или на расстояниях, значительно больше межуатомных (**экситон Ванье — Мотта**, $a^* \gg a_0$). В полупроводниках, за счёт высокой диэлектрической проницаемости, существуют только экситоны Ванье — Мотта. Экситоны Френкеля применимы, прежде всего, к молекулярным кристаллам.



Уровни энергии экситонов находятся у дна зоны проводимости.

Свойства экситона

- Экситон сходен с возбуждённым атомом водорода: в обоих случаях вокруг положительно заряженного иона движется электрон и энергетический спектр является дискретным.
- Экситоны являются электрически нейтральными системами: их появление в полупроводнике не приводит к появлению дополнительных носителей заряда. Возникнув, экситоны некоторое время блуждают по объёму полупроводника.

При столкновении с фононами, примесными центрами и другими несовершенствами решетки экситоны или рекомбинируют, или «разрываются». В первом случае возбужденные атомы переходят в нормальное состояние, а энергия возбуждения передается узлам решетки или излучается в виде квантов света (люминесценция). Во втором случае образуется пара носителей — электрон и дырка. Они обуславливают фотопроводимость полупроводника.

Понятие о трионе

- **Трион** — квазичастица, представляющая собой тройку связанных кулоновскими силами электронов и дырок. Соответственно может состоять либо из двух дырок и одного электрона (положительный **трион**), либо двух электронов и одной дырки...

Зависимость фотопроводимости от температуры

На фотопроводимость полупроводников существенное влияние оказывает температура. С понижением температуры уменьшается число темновых носителей тока. Это приводит к увеличению, во-первых, относительной роли фотопроводимости в общей проводимости полупроводника, во-вторых, к увеличению абсолютной величины фотопроводимости, так как с уменьшением концентрации темновых носителей тока уменьшается вероятность рекомбинации фотоносителей.

Люминесценция

- Тепловое излучение (повторение).

Возбудить свечение тел можно, однако, не только путем их нагревания. Некоторые вещества способны светиться после облучения их видимым светом, ультрафиолетовыми, рентгеновскими и γ -лучами, потоком электронов и других частиц, при трении и разламывании, при протекании химических реакций, под действием электрического поля и т. д. При этом тела могут испускать *видимый свет*, хотя температура их является низкой (комнатная и ниже). Такое *холодное свечение* тел называют *люминесценцией*, а тела, способные люминесцировать, — *люминофорами* или *фосфорами*; свечение, возникающее под действием света, называется *фотолюминесценцией*. В отличие от температурного излучения люминесцентное свечение является неравновесным. Если

Второй важной особенностью люминесценции является заметная ее длительность по сравнению с периодом световых колебаний, по порядку величины равным $10^{-18} — 10^{-15}$ с. Свечение люминесценции продолжается в течение, по крайней мере, 10^{-10} с после прекращения возбуждения. В некоторых же случаях свечение может продолжаться в течение секунд, минут, часов и даже месяцев после прекращения возбуждения. В зависимости от длительности свечения фотолюминесценцию принято разделять на фосфоресценцию и флуоресценцию. Флуоресценцией называют обычно свечение длительностью меньше 10^{-6} с, фосфоресценцией — свечение длительностью более $10^{-6} — 10^{-6}$ с.

Правило Стокса: при люминесценции возникает свечение, имеющее большую длину волны, чем длина волны возбуждающего света.

Последующие исследования показали, что могут наблюдаться случаи антистоксова свечения, когда длина волны свечения меньше, чем длина волны возбуждающего света.

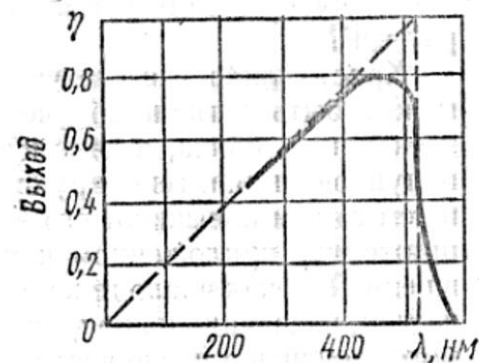
Фотолюминесценция минералов под действием ультрафиолетового света



Характеристики люминесценции

- Механизм возникновения люминесценции у твердых тел.

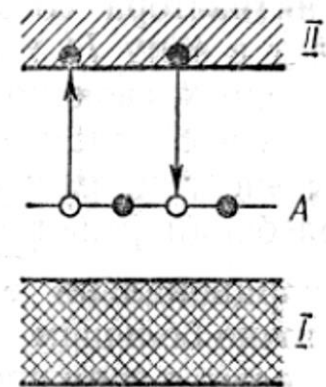
Важной характеристикой люминесценции является энергетический выход или к. п. д. (η), введенный С. И. Вавиловым. Энергетический выход представляет собой отношение энергии, излученной люминесцирующим телом при полном высвечивании, к энергии, поглощенной этим телом при возбуждении люминесценции. На рис. 6.23 приведена зависимость η от длины волны возбуждающего света. В некотором интервале длин волн энергетический выход люминесценции растет пропорционально длине волны, а затем резко падает до нуля. Это закономерность была установлена С. И. Вавиловым и носит название *закона С. И. Вавилова*. По абсолютному значению энергетический выход может достигать 80% и более.



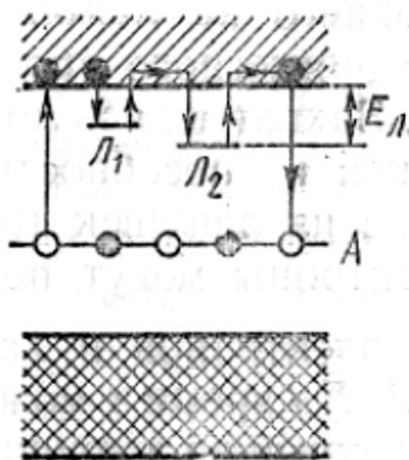
Рассмотрим теперь механизм возникновения люминесценции у твердых кристаллических тел. Опыт показывает, что кристаллы с высокой степенью совершенства решетки практически не люминесцируют. Для сообщения люминесцентных свойств в их структуре необходимо создать дефекты. Наиболее эффективными дефектами являются примеси чужеродных атомов. Эти примеси называют *активаторами*. Содержание их в основном веществе не превышает сотых долей процента. В настоящее время широкое распространение получили так называемые *кристаллофосфоры*, представляющие собой сложные искусственно приготовленные кристаллические вещества с дефектной внутренней структурой, обладающие высокими люминесцентными свойствами. В состав кристаллофосфоров входят обычно три компонента: основное вещество, активатор и плавни. В качестве основного вещества часто используют ZnS , CdS , CaS и др.; в качестве активаторов — тяжелые металлы Ag , Cu , Bi , Mn и т. д.; в качестве плавней — легкоплавкие соли. Спектральный состав и энергетический выход люминесценции зависит как от природы основного вещества, так и от природы активатора.

Зонная теория люминесценции

- Между целиком занятой зоной I и свободной зоной II располагаются примесные уровни активатора А.
- При поглощении атомом активатора фотона $\hbar\omega$ электрон с примесного уровня А переводится в зону проводимости II. Став электроном проводимости, он свободно блуждает по кристаллу до тех пор, пока не встретится с ионом активатора и не рекомбинирует с ним, перейдя вновь на примесный уровень А. Рекомбинация сопровождается излучением кванта флуоресцентного свечения. $\tau < 10^{-9}$.



Для возникновения длительного свечения, характерного для фосфоресценции, люминофор должен содержать не только активатор A , но и ловушки L для электронов, располагающиеся вблизи дна зоны проводимости (рис. 6.25). Они могут быть образованы атомами примесей, атомами в междоузлии и вакансиями и т. д. Под действием света, падающего на люминофор, атомы активатора возбуждаются: электроны с примесного уровня A переходят в зону II и становятся свободными. Захватываясь ловушками, они теряют свою подвижность, а вместе с ней и способность рекомбинировать с ионом активатора. Освобождение из ловушек требует затраты энергии, равной E_L . Эту энергию электроны могут получить от колебаний решетки. Время τ пребывания электронов в ловушках пропорционально $e^{E_L/kT}$; при значительной E_L время τ может быть достаточно большим.



Освобожденный из ловушки электрон попадает в зону проводимости и блуждает по кристаллу до тех пор, пока снова не будет захвачен ловушкой или не рекомбинирует с ионом активатора. В последнем случае возникает квант люминесцентного излучения. Таким образом, ловушки играют роль центров, в которых запасается энергия поглощенных фотонов, впоследствии высвечиваемая в форме люминесцентного излучения. Длительность этого высвечивания определяется продолжительностью пребывания электронов в ловушках.

Опыт показывает, что не во всех случаях переходы электронов из возбужденного состояния в нормальное сопровождаются излучением квантов света. Значительно чаще при таких переходах создаются только фононы. Поэтому к чистоте кристаллофосфоров предъявляются исключительно высокие требования. Часто содержание ничтожных количеств примесей (менее $10^{-4}\%$) приводит к полному тушению люминесценции.

Законы Стокса и С.И. Вавилова

- Закон Стокса

Закон Стокса. При облучении люминофора квантами света энергия квантов расходуется частично на возбуждение атомов активатора, а частично превращается внутри облучаемого тела в другие виды энергии (в большинстве случаев в теплоту). Обозначим долю энергии кванта, пошедшую на возбуждение атома активатора, через ϵ . При переходе атома из возбужденного состояния в нормальное будет излучаться квант люминесцентного свечения с энергией равной, очевидно, ϵ . Этой энергии соответствуют частота $\nu = \epsilon/h$ и длина волны $\lambda = ch/\epsilon$. Так как энергия падающего кванта $\epsilon_0 > \epsilon$, то длина волн λ люминесцентного свечения должна быть больше длины волны света λ_0 , возбуждающего люминесценцию ($\lambda > \lambda_0$), что и утверждается законом Стокса.

При столкновении падающего кванта с возбужденным атомом энергия кванта $\epsilon_0 = h\nu_0$ может сложиться с энергией возбуждения ϵ . В этом случае возникает квант люминесцентного излучения с энергией, большей энергии света, возбуждающего люминесценцию. Так возникает *антистоксова люминесценция*.

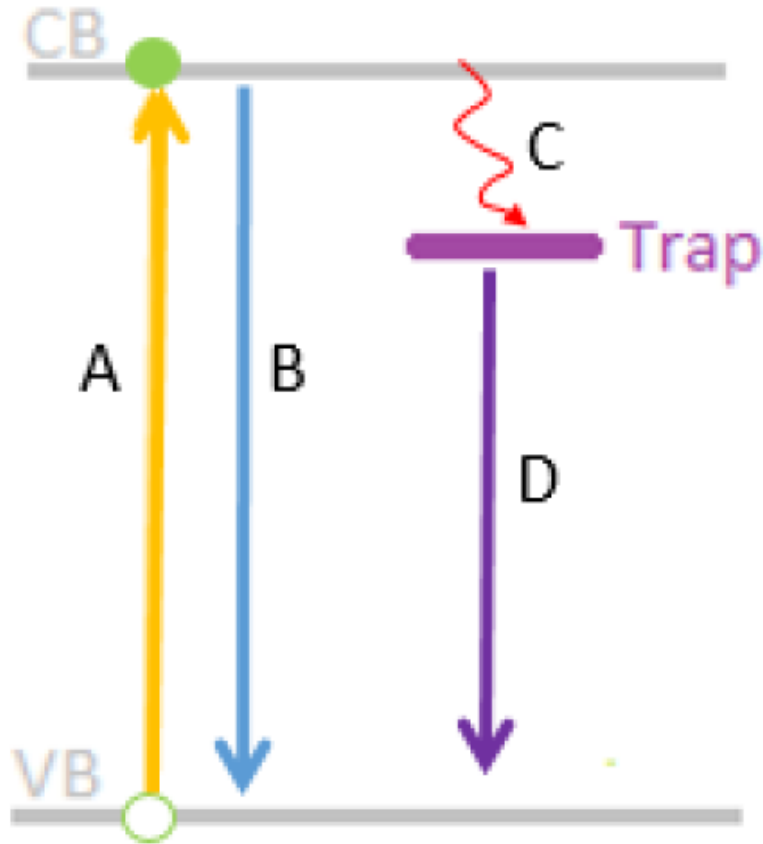
Закон С.И. Вавилова

Закон Вавилова. Рассмотрим простейший случай, когда каждый фотон падающего света $\varepsilon_0 = h\nu_0$ вызывает появление фотона люминесценции $\varepsilon = h\nu$ (квантовый выход равен единице). Тогда энергетический выход люминесценции равен, очевидно, отношению энергий этих фотонов: $\eta = \varepsilon/\varepsilon_0$. Так как $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$, то

$$\eta = \nu/\nu_0 = \lambda_0/\lambda. \quad (6.51)$$

Из (6.51) видно, что энергетический выход люминесценции η должен расти пропорционально длине волны λ_0 возбуждающего света, как требует закон Вавилова. Когда λ_0 достигает такого значения, при котором энергия падающих квантов оказывается недостаточной для возбуждения люминесценции, энергетический выход η скачкообразно падает до нуля.

Диаграмма излучательных процессов в наночастице



- 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).

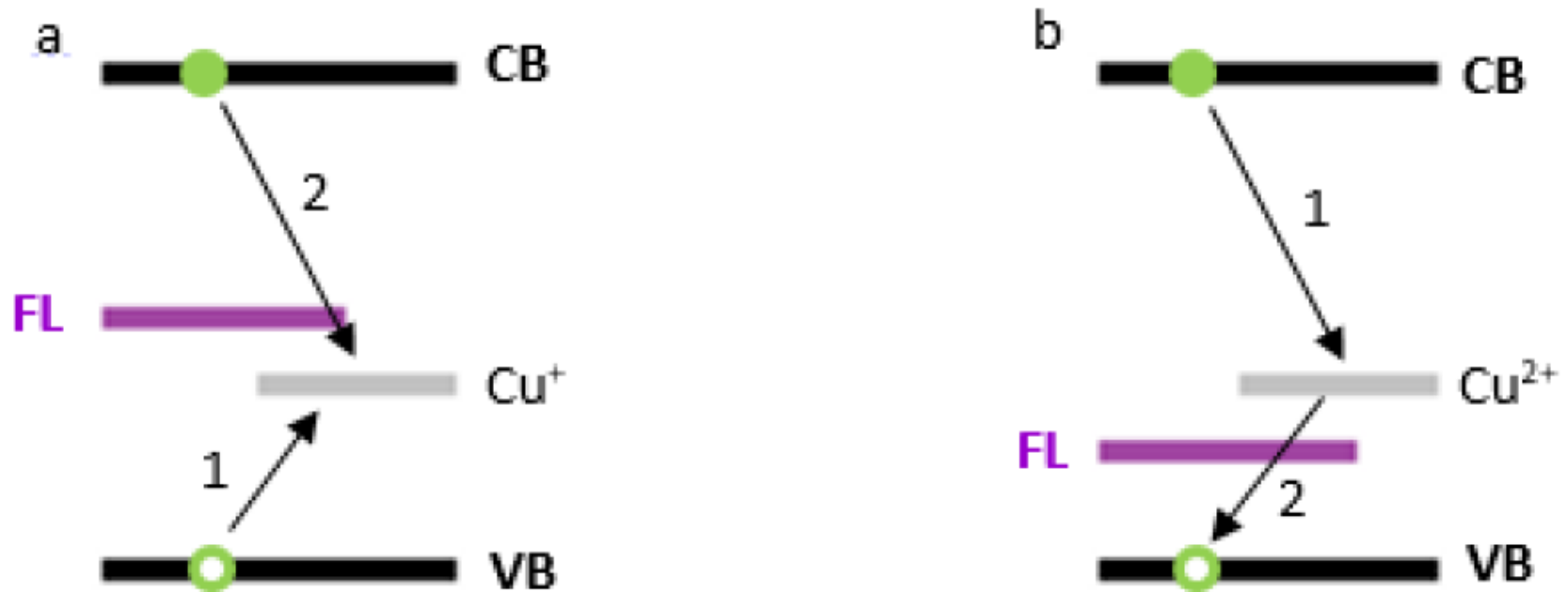
- Излучательные переходы с участием ловушек (D) характеризуются широкими пиками, смещенными в область больших длин волн относительно пика, обусловленного переходом зона проводимости-валентная зона (B). Безызлучательные переходы происходят главным образом на поверхности НЧ и могут быть подавлены пассивацией 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.

Допированные полупроводниковые НЧ с переходными металлами

- 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.

Схемы уровней



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