

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ****В. С. Вавилов****1. ВВЕДЕНИЕ**

Рекомбинация электронов и дырок в полупроводниках является одним из важнейших физических процессов, определяющих свойства и возможности применения полупроводников в электронике и других областях. Прямая рекомбинация электрона и дырки с испусканием фотона, а также и излучательные переходы электронов на локальные уровни дефектов или примесей во многих случаях представляют собой «процессы высшего порядка», т. е. полная скорость рекомбинации определяется безызлучательными переходами. Тем не менее исследование спектров инфракрасного «рекомбинационного излучения» дало за период с 1952 г. важные сведения о зонной структуре, энергетических уровнях примесей и дефектов и колебаниях кристаллической решетки германия, кремния и ряда других полупроводников. Было выяснено, что в полупроводниках с узкой запрещенной полосой, например антимониде индия и сернистом свинце, вероятность излучательной рекомбинации близка к единице.

Рекомбинационное излучение представляет собой один из видов люминесценции. Возможно, что изучение излучательной рекомбинации при «электрическом» возбуждении путем инъекции носителей заряда через $P-N$ -переходы окажется полезным в связи с теорией электролюминесценции. Заметим, что свечение кристаллов карбида кремния при прохождении тока, открытое О. В. Лосевым в 1923 г.³⁷, можно рассматривать и как один из видов электролюминесценции и как рекомбинационное излучение SiC , представляющего собой полупроводник с широкой запрещенной полосой.

В связи с тем, что ниже будет рассматриваться излучательная рекомбинация в полупроводниках, в применении к которым термин «рекомбинационное излучение» достаточно широко распространен, он будет использован и далее, хотя никакой принципиальной разницы между рекомбинационным излучением и люминесценцией нет.

Следует считать, что по мере усовершенствования чувствительных приемников инфракрасного излучения, исследование спектров рекомбинационного излучения станет общепринятым методом изучения примесей и структуры полупроводниковых кристаллов в той же мере, как измерение оптического поглощения и фотопроводимости.

В настоящем обзоре излагаются основные теоретические представления об излучательной рекомбинации в полупроводниках и экспериментальные результаты, полученные до конца 1958 г.

2. ТЕОРИЯ ПРЯМОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК С ИСПУСКАНИЕМ ФОТОНА

Процесс испускания фотона при прямой рекомбинации электрона и дырки можно рассматривать как обратный по отношению к поглощению фотона в «основной полосе», т. е. к случаю, когда при поглощении фотона возникает пара электрон и дырка. Основываясь на данных о поглощении света в германии в области длин волн между 1μ и 2μ и том обстоятельстве, что квантовый выход в этой области равен единице², Ван-Розбрук и Шокли оценили вероятность излучательной рекомбинации в германии³. В условиях термодинамического равновесия число излучательных рекомбинаций в интервале частот $d\nu$ равно числу актов генерации пар электрон—дырка тепловым излучением. Генерация пар в единицу времени, рассчитанная для единицы объема, равна $P(\nu)\rho(\nu)$, где $\rho(\nu)d\nu$ —плотность фотонов в кристалле в интервале $d\nu$, а $P(\nu)$ —вероятность поглощения фотона частоты ν в единицу времени. Интегрирование по всем частотам дает полное число рекомбинаций в единице объема за 1 сек, т. е. скорость рекомбинации R :

$$R = \int P(\nu)\rho(\nu)d\nu. \quad (1)$$

Ниже будет показано, что основная часть интеграла в случае любого полупроводника относится к сравнительно узкой полосе частот вблизи края спектральной области «собственного» поглощения.

Для стационарного отклонения от термического равновесия скорость излучательной рекомбинации R_c может быть записана как

$$R_c = \frac{np}{n_i^2} R, \quad (2)$$

так как число прямых рекомбинаций должно быть пропорциональным произведению концентраций электронов n и дырок p и совпадать с R при $np = n_i^2$, что имеет место в равновесных условиях. Из выражения для R_c может быть вычислено характеристическое «время затухания» (или «время жизни») τ для малых отклонений от равновесия в предположении о том, что имеет место только излучательная рекомбинация. Если Δn и Δp —малые добавки к равновесным концентрациям, и $\Delta n = \Delta p$, то из (2) следует⁴, что

$$\Delta R_c = \left(\frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta p}{p} \right) R_c$$

и

$$\tau = \frac{np}{n+p} R_c. \quad (3)$$

В сильно легированном полупроводнике n - или p -типа с равновесными концентрациями носителей $n = n_0$ и $p = p_0$ равновесные концентрации неосновных носителей малы и времена жизни относительно излучательной рекомбинации равны

$$\left. \begin{aligned} \tau_p = \frac{p_0}{P} &= 2 \frac{p_0}{n_i} \tau_i = 2 \frac{n_i}{n_0} \tau_i, \\ \tau_n = \frac{n_0}{R} &= 2 \frac{n_0}{n_i} \tau_i = 2 \frac{n_i}{p_0} \tau_i, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $\tau_i = \frac{n_i}{2R}$ —время жизни в полупроводнике с собственной проводимостью. Величина поперечного сечения σ рекомбинационного взаимо-

действия электрона и дырки

$$\sigma = \frac{R}{n_0 p_0 v} = \frac{R}{n^2 v}, \quad (5)$$

где v — средняя тепловая скорость носителей.

Для вычисления спектральной плотности фотонов $\rho(\nu)$ в интервале частот $d\nu$ используется выражение

$$2 \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{8\pi}{c^3} \left[n^3 \left(1 + \frac{d \ln n}{d \ln \nu} \right) \right] \nu^2 d\nu, \quad (6)$$

где n — показатель преломления, c — скорость света и $k = \frac{n\nu}{c}$ — волновое число.

Отсюда

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{n^3 \frac{d \ln n \nu}{d \ln \nu}}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (7)$$

Вероятность поглощения фотона $P(\nu)$ можно записать как

$$P(\nu) = \alpha v_g,$$

где $\alpha = \frac{4\pi n \chi \nu}{c}$; здесь χ — показатель поглощения, экспериментально определяемый по спектральной зависимости пропускания вещества*), величина v_g — групповая скорость волнового пакета:

$$v_g = \frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} = \frac{c}{n} \frac{d \ln \nu}{d \ln n \nu}.$$

Таким образом

$$P(\nu) \rho(\nu) = \alpha(\nu) v_g(\nu) \rho(\nu) = \frac{32\pi^2 \chi n^3}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (8)$$

Полная скорость излучательной рекомбинации R в единице объема выражается как

$$R = 32\pi^2 c \left(\frac{kT}{hc} \right)^4 \int_0^\infty \frac{n^3 \chi u^3 du}{e^u - 1}. \quad (9)$$

Или в виде, удобном для вычислений,

$$R = 1,785 \cdot 10^{22} \left(\frac{T}{300} \right)^4 \int_0^\infty \frac{n^3 \chi u^3 du}{e^u - 1} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}, \quad (10)$$

где $u \equiv \frac{h\nu}{kT}$. Нижний предел интегрирования фактически равен не нулю, а u_0 , которому соответствует «оптическая» ширина запрещенной полосы, т. е. минимальная энергия фотоионизации $u_0 = \frac{E_{go}}{kT}$. При больших длинах волн имеют место иные механизмы поглощения света; в частности, в полупроводниках с узкой запрещенной полосой и при достаточно высоких температурах может иметь место интенсивное поглощение носителями заряда, не связанное с генерацией пар.

*) Предполагается, что все поглощение света связано с генерацией пар, что справедливо для очень чистых монокристаллов германия и кремния. Для многих полупроводников столь надежные данные о поглощении в основной полосе еще не получены: для не очень совершенных кристаллов может иметь место дополнительно неактивное поглощение или рассеяние света.

Для количественной оценки скорости излучательной рекомбинации в германии Ван-Розбрук и Шокли использовали экспериментальные данные о спектральной зависимости n и n^3x , опубликованные в ⁶. Численное интегрирование выражения (10) дало для 300° абс. значение $R = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ сек}^{-1}$. На рис. 1 показана зависимость от $\frac{h\nu}{kT}$ величины $P(\nu) \rho(\nu)$ и сомножителей подынтегрального выражения в (10) — величины $U = 1,785 \cdot 10^{22} \frac{u^3}{e^{u-1}}$, зависящей от спектральной плотности фотонов и n^3x , определяемой свойствами полупроводника, в данном случае — германия. При 300° абс. лишь ничтожно малая доля фотонов имеет достаточную энергию для генерации пар; перекрытие кривых U и n^3x в области примерно между $u=25$ и $u=32$ образует острый максимум.

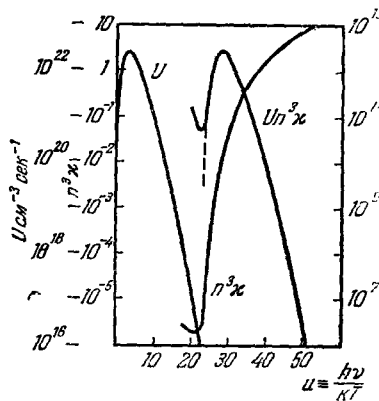


Рис. 1. Зависимость вероятности излучательной рекомбинации в германии от энергии фотона и температуры по данным Ван-Розбрука и Шокли³.

Подъем кривой n^3x в области $u < 22$ связан с поглощением света свободными носителями, и при расчете вероятности излучательной рекомбинации и формы спектра излучения эта часть кривой была отброшена, а кривая $P(\nu) \rho(\nu)$ экстраполирована пунктиром вниз. Используя значение $n_i^2 = 3,1 \cdot 10^{13} T^3 \exp(-9100/T)$, авторы получили значение $T_i = 0,75 \text{ сек}$. Аналогичные вычисления на основе уточненных экспериментальных данных о крае полосы поглощения в германии⁷ дали значение $\tau_i = 0,3 \text{ сек}$ ⁸.

Известно, что даже в наиболее чистых монокристаллах германия с собственной проводимостью время жизни неравновесных носителей заряда не превышает нескольких миллисекунд. Показано, что дислокации и структурные дефекты играют роль «центров рекомбинации»^{9,10}.

Таким образом, даже в кристаллах, не содержащих типичных «рекомбинационных» примесей, например Cu, время жизни не определяется излучательной рекомбинацией*). В еще большей степени это можно сказать о кремнии, техника очистки которого нуждается еще в значительном усовершенствовании.

Теория, основанная на принципе детального равновесия, позволяет сделать заключение о том, что в полупроводниках с узкой запрещенной полосой излучательная рекомбинация должна быть значительно более вероятным процессом, чем в германии или кремнии.

Бурштейн и Эгли использовали имеющиеся данные о поглощении света в ряде полупроводников с различной шириной запрещенной полосы для оценки скорости излучательной рекомбинации⁸. Результаты их вычислений приводятся в табл. I.

В правом столбце указаны максимальные наблюдавшиеся экспериментально времена жизни электронно-дырочных пар. Из таблицы видно, что в полупроводниках с узкой запрещенной полосой излучательная рекомбинация должна быть вероятным процессом; возможно, что в некоторых случаях именно она определяет время жизни неравновесных носителей.

*) Последние работы Дэна и др.¹¹, получивших монокристаллы Ge и Si без дислокаций, позволяют ожидать больших времен жизни; однако рекомбинация носителей заряда в таких кристаллах еще не изучена.

Таблица I

Время жизни относительно излучательной рекомбинации

E_{g0} (эВ)	Вещество	n_i (см ⁻³)	R (см ⁻³ сек ⁻¹)	$\tau_R = \frac{n_i}{2R}$ (сек)	$\tau_{\text{набл}}$ (сек) (максималь- нос)
1,1	Si	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	3,5	10^{-3}
0,7	Ge	$2,4 \cdot 10^{13}$	$3,7 \cdot 10^{13}$	0,3	10^{-3}
0,37	PbS	$3 \cdot 10^{15}$	$1,4 \cdot 10^{20}$	10^{-5}	$9 \cdot 10^{-6}$
0,22	PbSe	$2 \cdot 10^{17}$	$3,3 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{-6}$	—
0,27	PbTe	$6 \cdot 10^{16}$	$1,8 \cdot 10^{22}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	—
0,18	InSb	$2,2 \cdot 10^{16}$	$2,6 \cdot 10^{22}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-6}$

Выше рассматривалась теория рекомбинации, соответствующей переходам электронов из зоны проводимости в валентную зону. Исходя из тех же основных положений, можно рассматривать «примесные» излучательные переходы. Работы по вычислению спектров «примесного» рекомбинационного излучения и его вероятности для таких полупроводников, как Ge и Si, пока отсутствуют, хотя вопрос о соотношении излучательных и безызлучательных переходов обсуждается в литературе по люминесценции¹² и полупроводникам¹³ достаточно широко. Качественные рассуждения заставляют предполагать существование узких максимумов примесного рекомбинационного излучения; как будет видно из последующего, в ряде случаев это излучение удалось обнаружить.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ РЕКОМБИНАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В работах по изучению спектров рекомбинационного излучения для создания необходимой избыточной концентрации носителей используются либо возбуждение коротковолновым светом¹⁴, либо инъекция носителей

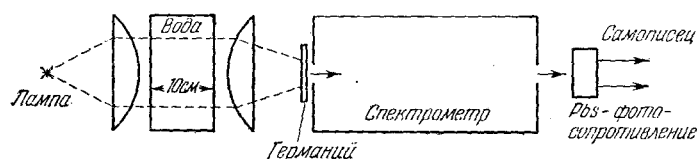


Рис. 2. Схема установки для изучения спектров рекомбинационного излучения германия. Для возбуждения используется излучение лампы с длинами волн до 1,4 микрона.

пропусканием тока через электронно-дырочный переход в прямом направлении^{1, 15, 16}. Первый способ оказался особенно удобным при исследовании собственного излучения германия и кремния. Схема установки для изучения спектров рекомбинационного излучения германия изображена на рис. 2. Свет от лампы накаливания с вольфрамовой нитью проходит через водяной фильтр толщиной в 10 см и фокусируется на тонкую пластинку германия. Излучение, выходящее из пластинки с противоположной стороны, анализируется спектрометром. Согласно измерениям Хейнса, водяной фильтр пропускает меньше 10^{-10} потока излучения с длиной

волны, превышающей $1,4 \mu$, а исследуемая германиевая пластинка пропускает меньше 10^{-10} потока излучения с длиной волны короче $1,4 \mu$, т. е. свет от источника (лампы) не попадает в спектрометр, и регистрируемое излучение может быть лишь рекомбинационным или тепловым. В случае кремния подобная методика требует применения, помимо воды, фильтра KG-1 фирмы Цейсс или другого фильтра, так как вода пропускает излучение с длиной волны больше $1,4 \mu$, а кремний в этой области прозрачен.

В случае использования электрического возбуждения, т. е. инъекции через $P-N$ -переход, важной проблемой оказывается осуществление «выпуска» излучения из образца. Действительно, в случае простейшей геометрии опыта (рис. 3, а) значительная часть светового потока претерпит полное внутреннее отражение и не попадет во входную щель спектрометра. Значительного увеличения интенсивности, выходящего из кристалла излучения, удастся добиться, используя образцы в виде сферы Вейерштасса или «линзы»¹⁶. В этом случае (рис. 3, б, в) излучающий объем представляет собой приблизительно полусферу с радиусом порядка длины диффузии неосновных носителей и центром в точке инъекции. В случае инъекции через $P-N$ -переход малой площади или точечный контакт значительная часть носителей рекомбинирует на поверхности; используя острую фокусировку оптической системы, частью которой является сфера Вейерштасса, можно изучать по отдельности спектры «поверхностного» и «объемного» рекомбинационного излучения. Подобная геометрия образцов удобна для изучения примесного излучения; спектр основного излучения, соответствующего переходу между зонами, сильно искажается за счет поглощения, учесть которое при сложной геометрии трудно.

Болометры и термопары, используемые в качестве неселективных приемников в инфракрасных спектрометрах,

например в приборах типа ИКС-11, ИКС-12 или Перкин-Эльмер, недостаточно чувствительны для записи спектров рекомбинационного излучения. Поэтому для этой цели используются специально отобранные фотосопротивления из PbS¹⁷.

Уровень шума в лучших из таких фотосопротивлений очень низок, и полного использования их чувствительности удастся достигнуть, лишь применяя охлажденные радиационные экраны, защищающие фотосопротивления от фона теплового излучения, соответствующего 300°K . Модуляция возбуждающего света или тока инъекции позволяет использовать синхронное детектирование сигнала и, таким образом, получить большее

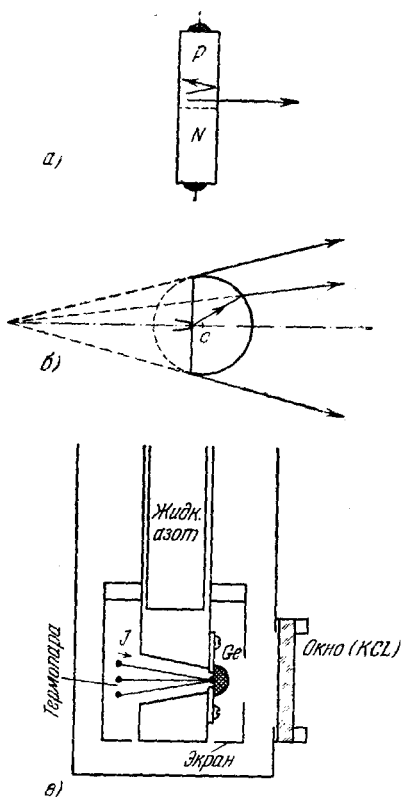


Рис. 3. а—снижение интенсивности рекомбинационного излучения за счет полного внутреннего отражения; б—монокристалл германия или кремния, которому придана форма сферы Вейерштасса. Излучение возбуждается инъекцией носителей через контакт К; в—схема устройства для опытов с охлажденными кристаллами.

отношение сигнала к шуму за счет увеличения времени записи спектра. Согласно личному сообщению П. Эгрена, рекомбинационное излучение германия, возникающее при токе инжекции в 1 а, сконцентрированное в узкий пучок сферой Вейерштрасса и зеркалом, удавалось надежно обнаруживать на расстоянии в 1 км.

Для изучения рекомбинационного излучения в полупроводниках с шириной запрещенной полосы, превышающей 1,1 эв (т. е. и для кремния), возможно использование фотопластинок.

4. СПЕКТРЫ СОБСТВЕННОГО И ПРИМЕСНОГО РЕКОМБИНАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

а) «С о б с т в е н н о е» и з л у ч е н и е

По аналогии с установившимся представлением о «собственной» проводимости полупроводников, связанной с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, мы будем называть «собственным» излучение, возникающее при обратных переходах. Наиболее подробные и важные экспериментальные данные о собственном рекомбинационном излучении получены для германия. Не возвращаясь к ранним работам, в которых это излучение было обнаружено, рассмотрим результаты Хейнса¹⁴, использовавшего метод фотовозбуждения и тонкие пластинки германия. Зависимость интенсивности излучения от длины волны в области от 1,3 до 2,1 м даже в случае очень тонких пластинок (в описываемых опытах — от $1,2 \cdot 10^{-2}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ см) для сравнения с теорией должна быть исправлена путем внесения поправки на поглощение. В случае длин диффузии носителей, значительно превышающих толщину, и достаточно малой скорости поверхностной рекомбинации, достигаемой специальным травлением, можно считать объемное время жизни и концентрацию носителей одинаковыми по всей толщине образца. Первоначальный поток рекомбинационного излучения $J_{0\lambda}$, длина волны λ и обнаруженный вне пластинки поток J_λ связаны соотношением

$$J_{0\lambda} = \frac{J_\lambda \alpha_\lambda d}{1 - e^{-\alpha_\lambda d}},$$

где α_λ — коэффициент поглощения, зависящий от λ , d — толщина образца; $\alpha d > 1$. Формула является приближенной, так как в ней не учитывается отражение на границе германий — воздух, однако, изменение коэффициента отражения в области 1,4–2,1 м невелико по сравнению с изменением α .

После обработки экспериментальных данных путем введения поправки, помимо наблюдавшегося ранее максимума при 1,75 м (0,70 эв), который хорошо согласуется с шириной запрещенной полосы германия при 300° абс., появился резко выраженный максимум, находящийся при $\lambda = 1,52$ м (0,81 эв) (рис. 4). Вначале интерпретация максимума была затруднительной; появившиеся экспериментальные данные Дэша и Ньюмена⁷ и Фаня⁵, обнаруживших резко выраженную структуру края полосы поглощения германия, показали, что применение ранних результатов Бриггса⁶, полученных на тонких напыленных пленках, к монокристаллам германия не могло быть оправдано. Проведя численное интегрирование формулы (10) теории Ван-Розбрука — Шокли, Хейнс получил хорошее согласие со своими данными. Сплошной кривой с точками (а) показана экспериментальная зависимость излученной энергии от длины волны для очень тонкой пластинки ($d = 1,3 \cdot 10^{-3}$ см).

Кривая (б), построенная с учетом поглощения, не оставляет сомнений в существовании второго максимума, еле заметного на кривой (а). Если учесть то обстоятельство, что вследствие многократных внутренних отражений относительная интенсивность для больших длин волн испускаемого излучения растет, совпадение экспериментальной кривой с теорией следует считать хорошим. Излучение, имеющее максимум при $1,52 \mu$, по-видимому, обусловлено вертикальными переходами при $k=0$, как это предполагалось уже для процессов поглощения¹⁸, в то время как излучение с максимумом при $1,75 \mu$ ($0,70 \text{ эв}$) обусловлено «непрямыми» переходами с участием фотонов. Таким образом, минимум (000) в германии находится, всего на $0,1 \text{ эв}$ выше минимума (111).

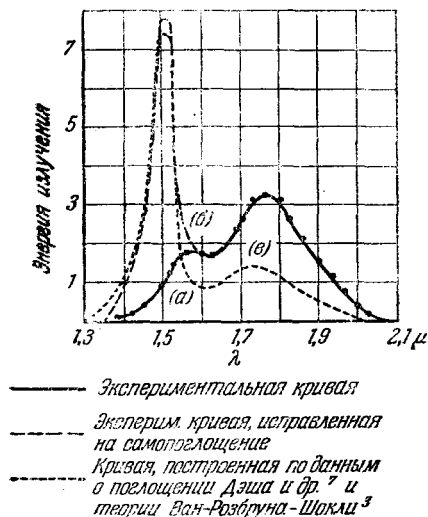


Рис. 4. Спектр собственного рекомбинационного излучения тонкой пластинки германия.

При снижении температуры полосы излучения германия сужаются и смещаются в коротковолновую сторону. Направление и величина смещения максимумов совпадают с расширением запрещенной полосы, наблюдавшимся Фанем⁵ и др. авторами. Совсем недавно¹⁹ в спектрах собственного рекомбинационного излучения германия и кремния была обнаружена тонкая структура; показано, что «главному» длинноволновому максимуму излучения сопутствуют дополнительные максимумы. По мнению авторов работы, разные максимумы соответствуют энергиям фононов различного типа, т. е. энергиям взаимодействия электрона с решеткой при излучательном переходе. Структура наблюдается при температурах ниже примерно 30° абс. , и очень отчетливо выражена при температуре жидкого гелия.

Мак-Фарлейн и Робертс, обнаружившие аналогичную структуру при излучении края полосы поглощения германия при низкой температуре²⁰, связывают ее с образованием экситонов. Вопрос о природе тонкой структуры края полосы поглощения и рекомбинационного излучения нельзя считать окончательно решенным, однако, согласно расчетам Хейнса концентрация экситонов в случае их существования должна быть столь малой, что рекомбинационное излучение, соответствующее распаду экситонов, не могло бы быть обнаружено в его опытах.

б) «Примесное» излучение

Примесное рекомбинационное излучение, соответствующее, например, электронным переходам типа б (рис. 5), может быть следствием процессов рекомбинации через уровни, лежащие в запрещенной полосе. Его обнаружение облегчается большой прозрачностью полупроводника вне основной полосы поглощения; с другой стороны, для излучения с длиной волны более $6-8 \mu$ возникают большие затруднения с выбором достаточно чувствительных приемников. Излучение, соответствующее переходам электронов с неионизованных доноров пятой группы системы Менделеева, в случае германия, должно иметь максимум на расстоянии около $0,01 \text{ эв}$ от «междузонного» максимума и до настоящего времени не отделено от основ-

ной собственной полосы. Однако уже в первых работах французских физиков с использованием сферы Вейерштрасса при температуре образцов 77° абс. был обнаружен отчетливый максимум при $2,45 \mu$ ²¹. Авторы связали его с центрами рекомбинации в германии, имеющими энергетический уровень захвата на расстоянии $0,22 \text{ эв}$ от одной из зон²². Известно, что определение положений уровней рекомбинационных центров на основе данных о температурной зависимости времени жизни носителей связано с большими трудностями; спектры примесного рекомбинационного излучения могут дать здесь независимые и крайне ценные сведения. Изучая рекомбинационное излучение германия, подвергнутого пластической деформации, Ньюмен²³ показал, что максимум, лежащий вблизи $2,4 \mu$,

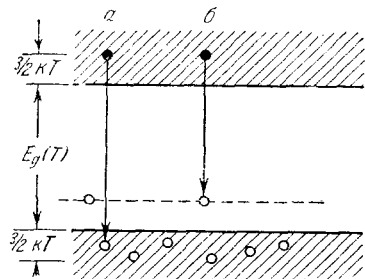


Рис. 5. Схема электронных переходов в полупроводнике, сопровождаемых излучением фотонов.

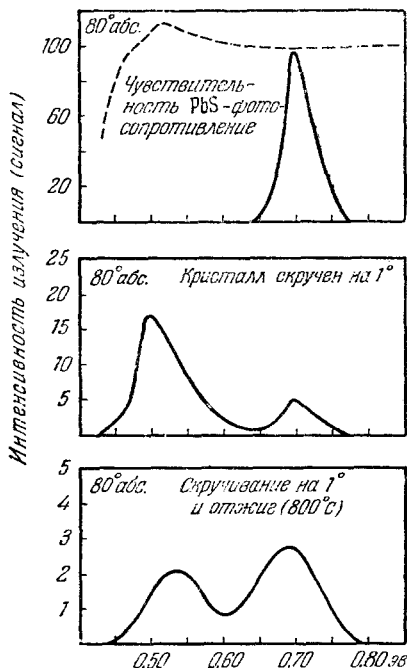


Рис. 6. Спектры рекомбинационного излучения германия, подвергнутого пластической деформации²³.

соответствует энергетическим уровням дислокаций. Первоначальной целью его работы было обнаружение излучательных переходов, связанных с глубокими уровнями ряда элементов (Au, Mn, Ni, Fe, Cu и т. д.) в германии. С этой целью были изготовлены кристаллы с $P-N$ -переходами, в которые были введены указанные элементы. Как известно, их растворимость в Ge очень невелика¹³, разд. I. Независимо от природы введенной примеси при 80° абс. во всех кристаллах, в которых $P-N$ -переход получался сплавлением индия, максимум при $2,4 \mu$ наблюдался, а в кристаллах, в которых $P-N$ -переходы были получены при выращивании монокристалла, он отсутствовал. Сделав вывод о том, что максимум связан не с примесями, а с дефектами или дислокациями, возникающими в зоне рекристаллизации при сплавлении индия в германий, Ньюмен перешел к исследованию излучения кристаллов, подвергнутых пластической деформации сдвига путем скручивания при температуре 550°C в условиях, по мнению автора, исключающих возможность загрязнения примесями. Отжиг кристаллов при температуре 800°C в течение 15 часов, который согласно²⁴ достаточен для удаления термических акцепторов, приводил к небольшому смещению максимума (с $0,50 \text{ эв}$ к $0,53 \text{ эв}$) и к изменению относительной интенсивности основного и примесного максимумов излучения (рис. 6). Введение атомов меди, в концентрации около 10^{15} см^{-3} , приводило к появлению нового максимума, соответствовавшего $0,59 \text{ эв}$, что, как указывает и сам Ньюмен, не согласуется с определенными другими мето-

дами положениями ни одного из трех известных акцепторных уровней Si в Ge (0,26 эв от зоны проводимости, 0,04 эв и 0,33 эв от валентной зоны). Однако новый максимум имеет сложное происхождение и, возможно, что

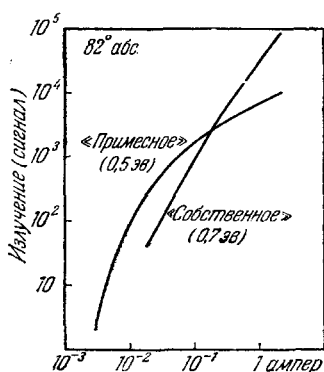


Рис. 7. Зависимость интенсивности собственного и примесного рекомбинационного излучения германия от тока возбуждения.

он связан с наложением спектров излучения, соответствующего меди, и излучения, связанного с переходами на уровни дислокаций.

В заключение приведем данные о связи интенсивности излучения с возбуждением. Из теории (выражение (2)) следует, что скорость прямой излучательной рекомбинации при малых отклонениях от равновесия должна быть пропорциональна произведению np . В большинстве экспериментальных работ избыточная концентрация носителей не определялась непосредственно; в качестве меры отклонения от термического равновесия обычно использовался прямой ток через $P-N$ -переход. Это можно считать лишь грубым приближением, так как в особенности при больших плотностях прямого тока время жизни носителей зависит от тока, и пропорциональность $\Delta n \sim J$ нарушается. Тем не менее в работе Ньюмена²³ зависимость интенсивности «собственного» излучения от тока (рис. 7) была близка к квадратичной.

Такую же зависимость наблюдали другие исследователи²¹. Значительно менее понятны результаты Ньюмена, относящиеся к примесному («дислокационному») излучению. Кривая для примесного излучения, полученная частично с помощью монохроматора, частично через толстый германиевый фильтр, полностью поглощавший «собственное» излучение, показывает, что при очень малых токах инжекции интенсивность растет пропорционально пятой степени тока. Эту аномалию автор работы связывает с наличием вблизи $P-N$ -перехода тонкого слоя полупроводника с очень малым временем жизни.

5. ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В КРЕМНИИ

В 1952 г. было показано¹, что при рекомбинации электронов и дырок в Si имеет место излучение с максимальной интенсивностью вблизи 1,1 м. Впоследствии удалось разделить собственное и примесное излучения²⁶. Для возбуждения излучения использовались $P-N$ -переходы, полученные введением примесей при выращивании монокристаллов; излучение анализировалось спектрометром фирмы Перкин-Эльмер; в качестве приемника использовалось PbS-фотосопротивление. Поправка на чувствительность фотосопротивления и светосилу спектрометра, меняющаяся с длиной волны, вносилась сравнением со спектром вольфрамовой лампы, имевшей известную температуру. Спектр излучения кремния, содержавшего примеси бора и мышьяка, показан на рис. 8, где по оси ординат отложено относительное число испускаемых фотонов в единичном интервале энергии, как функция энергии фотона в эв. При комнатной температуре максимум спектра излучения, исправленного на самопоглощение, соответствует 1,088 эв. Сплошной линией показан спектр излучения при температуре образца, равной 77° абс. На нем видна чрезвычайно узкая полоса с максимумом при 1,400 эв и две полосы меньшей интенсивности с максимумами при 1,072 и 1,038 эв. Излучение, наблюдаемое при комнатной температуре, и полоса с максимумом 1,1 эв при 77° абс. представляют собой «собственные» свойства кремния: было выяснено, что они не зависят

от природы примесей и согласуются с вычислениями, основанными на оптических константах и принципе детального равновесия. Интересно то обстоятельство, что положению полосы излучения соответствует первый крутой подъем в полосе поглощения Si^7 , т. е. «непрямые» переходы электронов из минимума (1,0,0) в верхнюю часть валентной зоны с участием фотонов; это излучение можно назвать «непрямым собственным». Излучение, связанное с прямыми переходами, не было обнаружено в кремнии, который в этом отношении существенно отличается от германия (см. выше).

Дополнительные максимумы при 1,072 и 1,038 эв однозначно связаны с типом введенных в кремний примесей. На рис. 5 изображена схема собственного и примесного излучательного переходов; дырки, обозначенные кружками, находятся в среднем на $3/2 kT$ ниже вершины валентной зоны. Акцепторные уровни, изображенные штрихами, частично ионизованы. В этом случае, инжектированные электроны (сплошные кружки в зоне проводимости) могут рекомбинировать либо с дырками в валентной зоне, либо с дырками на акцепторных уровнях. В первом случае (собственное излучение) фотон будет иметь энергию $h\nu_1 = E_g(T) + 3kT - h\omega$,

где $h\omega$ — энергия фонона, в результате участия которого выполняется закон сохранения импульса. Переходы должны в подавляющем большинстве случаев сопровождаться испусканием фононов, так как число фононов, которые могли бы быть поглощены в таком процессе, очень невелико.

В случае примесного излучения участие фононов также необходимо по крайней мере для примесных центров с малой энергией ионизации. Испускаемый фотон должен иметь энергию $h\nu_2 = E_g(T) - E_i + 3/2 kT - h\omega$, где E_i — энергия ионизации примесного центра. На основании данных о энергии фотонов, соответствующей максимумам собственного излучения при 77° абс. в предположении о том, что $E_g(T) = E_g(0) - \beta T$, где β — температурный коэффициент, было получено значение $\beta = 3,3 \cdot 10^{-4}$ эв/град и $E_g(0) = 1,105 + h\omega$. Используя выводы Кона²⁷ о том, что минимум (1, 0, 0) лежит примерно на $3/4$ расстояния от центра до края зоны Бриллюэна, и приняв $h\omega = 0,06$ эв, авторы получили значения $E_g(0) \cong 1,165$ эв и $E_g(295^\circ \text{ абс.}) = 1,07$ эв. Эти данные хорошо согласуются с²⁸ и незначительно расходятся с⁸, где указывается значение $E_g(0) = 1,21$ эв и $\beta = 4,2 \cdot 10^{-4}$ эв/град.

Влияние природы и концентрации введенных в кремний примесей на рекомбинационное излучение показано на рис. 9. Сплошная кривая 1 совпадает с кривой для 77° абс., приводившейся на рис. 8. Кривая 2 соответствует увеличению концентрации бора в 50 раз при неизменной концентра-

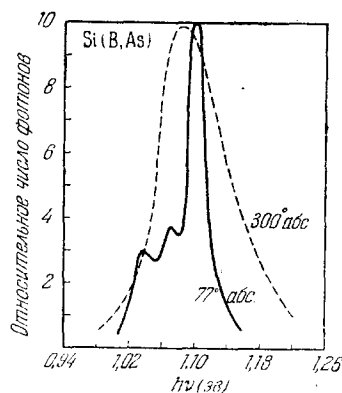


Рис. 8. Спектр рекомбинационного излучения кремния с примесью бора и мышьяка при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

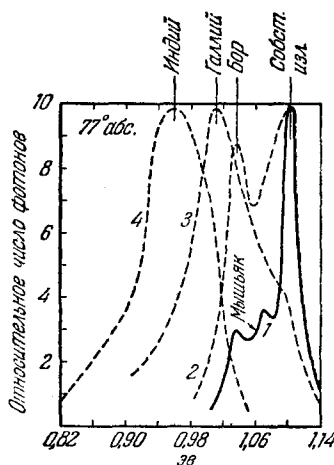


Рис. 9. Влияние природы и концентрации введенных в кремний примесей на спектры рекомбинационного излучения.

ции мышьяка. Сильный рост максимума при 1,039 эв указывает на то, что излучение связано с рекомбинацией электронов и дырок на неионизованных атомах бора. Природа максимума при 1,072 эв менее ясна; автор предполагает, что он связан с рекомбинацией дырок с электронами на неионизованных атомах As. Замена примеси бора галлием приводит к смещению максимума к 1,015 эв (кривая 3). Наибольшее смещение максимума—

Таблица II

Элемент	E_i (по рек. изл.) (эв)	E_i (термическая) (эв)	E_i (оптическая) (эв)
B	0,051	0,045	0,046
Ga	0,075	0,065	0,071
In	0,13	0,16	0,16
As	0,018	0,049	0,056

к 0,960 эв—достигается, когда основной примесью является индий (кривая 4). Согласно приводившейся интерпретации явления $E_i = h\nu_1 - h\nu_2 - \frac{3}{2} kT$. В табл. II даны энергии ионизации, полученные на основании спектров рекомбинационного излучения, энергии активации, определенные в работе²⁹ по температурной зависимости проводимости и эффекта Холла, и энергии ионизации, определенные по спектральному распределению фотопроводимости и поглощения³⁰.

Для максимума по предложению связанного с донорными уровнями мышьяка получено большое расхождение, объяснить которое не удалось.

6. ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ (InSb, GaSb, InP, PbS)

Экспериментальная оценка полного числа фотонов рекомбинационного излучения была проведена Моссом и Хаукинсом³¹ для InSb. Как и в случае германия и кремния, положение полосы рекомбинационного излучения этого полупроводника совпадает с шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 0,18$ эв).

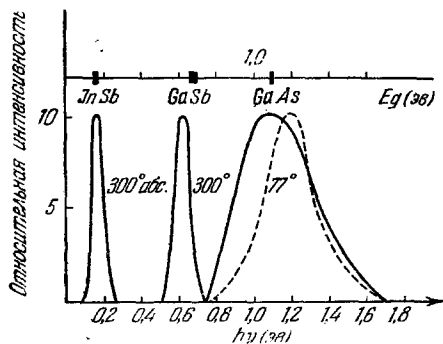


Рис. 10. Спектры рекомбинационного излучения интерметаллических соединений.

В качестве источников излучения в опытах использовались тонкие (около 12 μ) пластинки монокристаллического антимолида индия, очищенного методом зонной плавки. Было использовано возбуждение светом; стеклянные линзы, с помощью которых свет от лампы с вольфрамовой нитью концентрировался на пластинку InSb, полностью отрезали всю длинноволновую часть спектра; излучение InSb фокусировалось на щель монохроматора зеркалом со светосилой 1 : 0,8. В качестве приемника излучения был использован чувствительный термостолбик. Спектр рекомбинационного излучения InSb приведен на рис. 10. Учитывая потери на поглощение и отражение, авторы пришли к выводу о том, что доля излучательных рекомбинаций достигает 80% их полного числа, и оценивают возможную ошибку своих опытов в $\pm 50\%$. Этот результат совпадает с предсказанием теории (табл. I). Число фотонов, испускавшихся в окружающее пространство за 1 сек пластинкой InSb в опытах Мосса, составляло около

10¹⁰. В качестве приемника излучения был использован чувствительный термостолбик. Спектр рекомбинационного излучения InSb приведен на рис. 10. Учитывая потери на поглощение и отражение, авторы пришли к выводу о том, что доля излучательных рекомбинаций достигает 80% их полного числа, и оценивают возможную ошибку своих опытов в $\pm 50\%$. Этот результат совпадает с предсказанием теории (табл. I). Число фотонов, испускавшихся в окружающее пространство за 1 сек пластинкой InSb в опытах Мосса, составляло около

до 10^{14} ; как и в упоминавшихся выше опытах с пластинками Ge и Si, наибольшие потери имели место за счет полного внутреннего отражения и поглощения излучения.

Браунштейн³² исследовал спектры рекомбинационного излучения интерметаллических соединений GaAs, GaSb и InP, получив для всех этих полупроводников приблизительное совпадение положения полосы излучения с краем области поглощения (рис. 10). Для возбуждения излучения использовалась инжекция носителей заряда неосновного типа с точечных выпрямляющих контактов или контактов большой площади, полученных нанесением серебряной пасты на травленную поверхность кристалла. Сравнивая положения максимумов полос излучения с значениями E_g интерметаллических соединений, следует иметь в виду, что из-за недостаточной степени очистки и совершенства кристаллов определения «оптической» ширины запрещенной полосы E_{g0} затруднено наличием других видов поглощения, не связанных с генерацией электронно-дырочных пар. В этих случаях, с нашей точки зрения, нужны дополнительные данные для того, чтобы определить, являются ли наблюдаемые полосы излучения собственными или примесными. Так, например, максимум излучения GaSb при 300° абс. соответствует $0,625 \text{ эв}$, а ширина запрещенной полосы— $0,67 \text{ эв}$ ³³; расхождение, на которое указывает и сам автор, имеет место и для GaAs. Максимум излучения GaAs соответствовал $1,10 \text{ эв}$ при 300° абс.; ширина запрещенной полосы, по данным Велькера, равна $1,35 \text{ эв}$ ³⁴. Во всех изучавшихся Браунштейном полупроводниках интенсивность излучения была пропорциональна прямому току через выпрямляющий контакт, что, по-видимому, объясняется высокой концентрацией носителей основного типа (около 10^{17} см^{-3}).

Рекомбинационное излучение сернистого свинца обнаружено Л. Н. Галкиным и Н. В. Королевым³⁵, исследовавшими поликристаллические тонкие слои этого соединения. В более поздней работе Скэнлон³⁶ получил данные о крае полосы поглощения в монокристаллах PbS и вычислил время жизни носителей относительно излучательной рекомбинации, оказавшееся равным примерно $6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ при 300° абс. По-видимому, эти данные несколько более точны, чем приводившееся в табл. I значение (около 10^{-5} сек). На основании данных о зонной структуре PbS нельзя исключить возможности существования двух максимумов собственного излучения, соответствующих прямым и непрямым электронным переходам.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Haynes, H. Briggs, Phys. Rev. **86**, 647 (1952).
2. F. S. Goucher, Phys. Rev. **78**, 816 (1950); см. также В. С. Вавилов, К. И. Брицын, ЖЭТФ **34**, 521 (1958).
3. W. Van Roosbroeck, W. Shockley, Phys. Rev. **94**, 1558 (1954).
4. W. Van Roosbroeck, Phys. Rev. **91**, 282 (1953).
5. Г. Фань, УФН, **64**, 315 (1958).
6. H. Briggs, Phys. Rev. **77**, 287 (1950).
7. W. Dash, R. Newman, Phys. Rev. **99**, 598 (1955); Phys. Rev. **99**, 1151 (1955).
8. Э. Бурштейн, П. Эггли. Обзор «Физика полупроводников», Сб. «Физика полупроводников», под ред. В. С. Вавилова, ИЛ (1957).
9. В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, А. В. Спицын, Г. Н. Галкин, ЖТФ **26**, 1865 (1956); В. С. Вавилов, Л. С. Смирнов, А. В. Спицын, М. В. Чукичев, ЖЭТФ **32**, 702 (1957).
10. J. Loferski, Phys. Rev. **111**, 432 (1958).
11. W. Dash, J. Appl. Phys. **29**, 736 (1958).
12. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, Гостехиздат (1956), гл. 6.
13. Сборник «Проблемы физики полупроводников», под ред. В. Л. Боич-Бруевича, ИЛ (1957), разд. 4.

14. J. Haynes, Phys. Rev. **98**, 1866 (1953).
15. R. Newman, Phys. Rev. **91**, 1313 (1953).
16. P. Aigrain, C. Benoit a la Guillaume, J. de Phys. **17**, 709 (1956).
17. R. Smith, Adv. Phys. **2**, 321 (1953); Перев. в сб. «Действие излучений на полупроводники и изоляторы», под ред. С. М. Рывкина, ИЛ (1954), стр. 226.
18. L. Hall, J. Bardeen, Phys. Rev. **95**, 559 (1954).
19. J. Haynes, Доклад на Международной конференции по полупроводникам, Рочестер (1958); Phys. and Chem. of Solids, 1959 (в печати).
20. G. McFarlane, Roberts, Доклад на Международной конференции по полупроводникам, Рочестер (1958); Phys. and Chem. of Solids, **8** (1959).
21. C. Benoit a la Guillaume, C R **243**, 704 (1956).
22. R. Hall, Phys. Rev. **83**, 228 (1951).
23. R. Newman, Phys. Rev. **105**, 1715 (1957).
24. A. Twest, Phys. Rev. **99**, 1245 (1955).
25. C. Benoit a la Guillaume, Доклад на Международной конференции по полупроводникам, Рочестер (1958); Phys. and Chem. of Solids, **8** (1959).
26. J. Haynes, W. Westphal, Phys. Rev. **101**, 1676 (1956).
27. W. Kohn, Phys. Rev. **98**, 1561 (1955).
28. G. McFarlane, R. Roberts, Phys. Rev. **98**, 1865 (1955).
29. F. Morin и др., Phys. Rev. **96**, 833 (1954).
30. E. Burstein и др., J. Phys. Chem. **57**, 849 (1953).
31. T. Moss, T. Hawkins, Phys. Rev. **101**, 1609 (1956).
32. R. Brannstein, Pys. Rev. **99**, 1892 (1955).
33. Blunt и др. Phys. Rev. **96**, 576 (1954).
34. H. Welker, Physica **20**, 893 (1954).
35. Л. Н. Галкин, Н. В. Корозев, ДАН **92**, 529 (1953).
36. W. Scanlon, Phys. Rev. **109**, 47 (1958).
37. О. В. Лосев, Телеграфия и телефония, № 18, стр. 61 (1923); № 26, стр. 403 (1924); № 44, стр. 485 (1927); № 53, стр. 153 (1929).