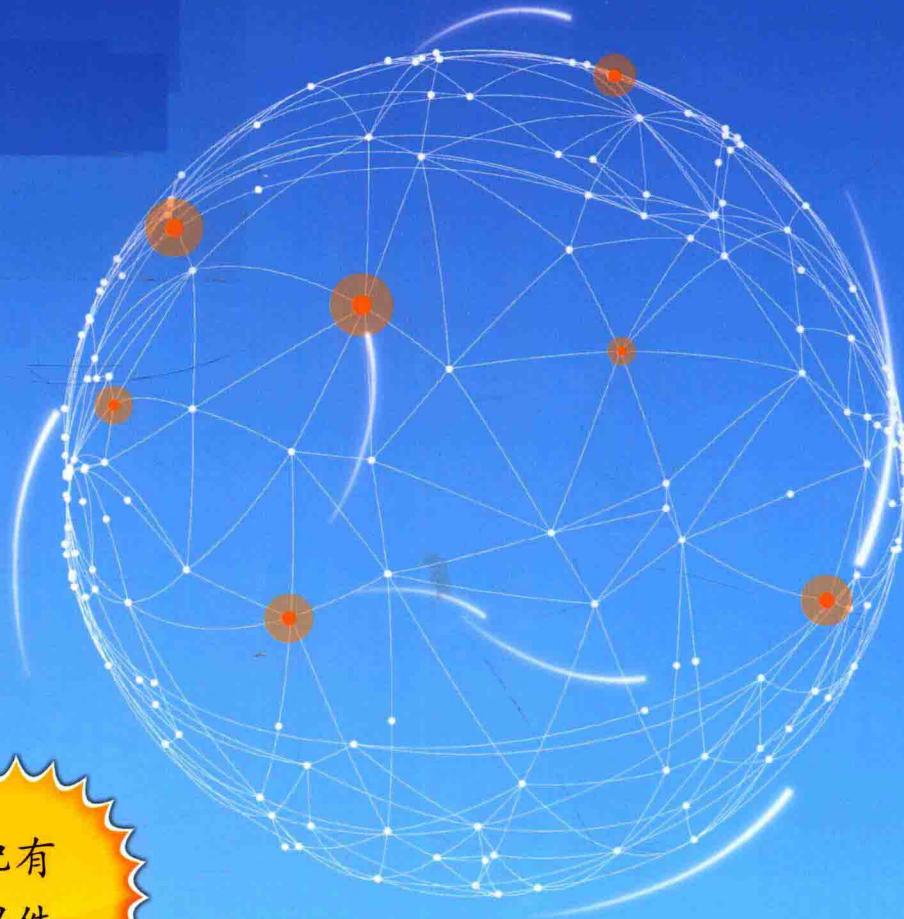




普通高校“十三五”规划教材



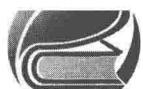
配有
课件

光电子

侯宏录 主编
GUANGDIANZI CAILIAO YU QIJIAN
材料与器件 (第2版)



北京航空航天大学出版社
BEIHANG UNIVERSITY PRESS



普通高校“十三五”规划教材

光电子材料与器件

(第2版)

侯宏录 主编



北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书是为适应光电子学科新的发展形势和教学要求而编写的一本专业教材。

本书从光电子系统信息传输与处理各环节所采用器件的基本原理、基本特性入手，系统全面地介绍光电子系统中常用的半导体发光、固体激光、光纤、非线性光学、光调制、光电探测以及光电显示方面的相关材料及典型器件。另外，还适当加入了一些相关领域近年来的最新研究进展和应用成果，主要包括光子晶体、超材料、表面等离子体激元等新型微纳光电子材料与器件。

本书可作为高等院校电子科学与技术、光电信息科学与工程、测控技术与仪器、通信工程、控制科学与工程和应用物理学等专业的高年级本科生及研究生的教材或教学参考书，也可作为其他专业学生及相关专业科技人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

光电子材料与器件 / 侯宏录主编. — 2 版. -- 北京 :

北京航空航天大学出版社, 2018. 4

ISBN 978 - 7 - 5124 - 2697 - 9

I. ①光… II. ①侯… III. ①光电材料—教材②光电
器件—教材 IV. ①TN204②TN15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 073200 号

版权所有，侵权必究。

光电子材料与器件(第 2 版)

主 编 侯宏录

责任编辑 蔡 咏 李丽嘉

*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 37 号(邮编 100191) <http://www.buaapress.com.cn>

发行部电话:(010)82317024 传真:(010)82328026

读者信箱: goodtextbook@126.com 邮购电话:(010)82316936

保定市中画美凯印刷有限公司印装 各地书店经销

*

开本: 787×1 092 1/16 印张: 14.75 字数: 378 千字

2018 年 8 月第 2 版 2018 年 8 月第 1 次印刷 印数: 3 000 册

ISBN 978 - 7 - 5124 - 2697 - 9 定价: 39.00 元

若本书有倒页、脱页、缺页等印装质量问题，请与本社发行部联系调换。联系电话:(010)82317024

第2版前言

《光电子材料与器件》自2012年出版发行以来,累计印刷10 000册,受到国内众多高校、科研院所师生和科研人员的广泛关注。国内有多所大学将本书作为电子科学与技术、测控技术与仪器、光电信息科学与工程、通信工程、物联网工程、控制科学与工程和应用物理学等专业的高年级本科生及研究生的教材或教学参考书,部分企业、公司将其作为员工培训教材。令作者欣慰的是,经常接到兄弟院校相关专业老师的来电或索取教材课件的邮件,作者乐于与各位同仁分享,你们的支持和厚爱是我们做好教材编写的动力源泉。本教材于2015年获得“陕西省高等学校优秀教材一等奖”。

《光电子材料与器件》第2版在保留第1版章节内容的基础上做了以下修改:

1. 补充了第2章的课后习题与思考题,增加了第6、7、8章的课后习题与思考题,供读者练习和复习使用。
2. 对书中出现的错误、语句和用词等做了全面修订,力求语言流畅、用词准确、可读性强。

本书第2版由侯宏录主编,由侯宏录、陈海滨、刘蓉和张雄星编著。全书由侯宏录和陈海滨统稿。编著者的研究生翟云、汤红、唐瑞、李媛、王秀、李光耀、郭宏伟和赵博萍在插图和编排中做了许多工作。承蒙北京航空航天大学出版社理工图书分社的编辑老师对本书修订给予了热情指导和支持,并做了细致严谨的编校工作,在此一并表示衷心感谢!

由于本书涉及内容广泛,加之作者水平有限,书中难免出现专业术语、公式、用词和文字表述等方面的不足和错误,敬请读者批评指正。

编 者

2017年9月

第1版前言

自1960年世界上第一台红宝石激光器问世以来,光电子技术与器件呈现出勃勃生机,得到了长足发展。在短短的50年间,光电子材料与器件经历了从红宝石激光器的发明到半导体激光器、CCD器件及低损耗光纤的相继问世;从大功率量子阱阵列激光器的出现到光纤传感器、光纤放大器和光纤激光器的诞生;从各种光无源器件、光调制器件、探测与显示器件的小规模应用到系统级集成制造实用化阶段。光电子技术已在信息技术领域取得了令人瞩目的成就,在国防、安保、光纤通信、医学、遥感遥测、工业在线检测和精密测量等众多领域得到广泛应用,同时,光电子材料与器件作为朝阳产业正在并将不断深刻影响着人类社会的方方面面。在实际应用需求的牵引下,各种新型光电子材料与器件不断涌现,性能不断提高。尤其是近年来,随着微米及纳米级加工技术的成熟,新型的微纳光电子材料与器件的研究非常活跃,日新月异。纳米光电材料、光子晶体、超材料、等离子体激元等领域的研究极富成果,并将对未来的光电子器件的微型化、集成化发展奠定坚实的基础。

人类社会已进入信息化时代,作为信息技术的两大支柱之一的光电子材料与器件是发达国家重点发展的领域之一。我国政府也将光电子材料与器件列入国家战略性产业结构调整的重点领域。光通信、物联网、传感网的兴起,促进了光电子材料与器件的研究开发热潮。由此引起了国内许多高校、研究所及企业对光电子技术的极大关注,相关专业纷纷开设光电子材料与器件课程,或者作为本科高年级及研究生的选修课程。由于光电子材料与器件涉及的种类繁多,新器件不断出现,而各高校的专业定位与研究方向不同,已出版的相关教材侧重点亦不同,大多围绕光纤通信或光电探测与光电传感器件为主。而能够系统反映信息光电子系统中光电子材料与器件基本特性、基本原理及最新发展的教材非常稀缺。鉴于此,编者以本课程多年来的教学书稿为基础,参阅了大量相关教材与专著编写而成。本书不仅包含编者对光电子材料与器件的理解,更包含了大量同行的智慧。本书编写中力求知



识体系的完整性和系统性,注重基本概念清晰、基本内容深入浅出,便于读者理解。希望在有限的篇幅里让读者对光电子材料的基本特性、主要材料体系及应用,光电子器件的原理、结构、特性及应用有所了解和掌握。

全书共8章。第1章介绍半导体发光材料及器件。第2章介绍固体激光材料及典型固体激光器。第3章介绍光纤材料及光纤器件,包括光纤无源与有源器件。第4章介绍非线性光学材料,包括非线性光学晶体。第5章介绍各种光调制器件。第6章介绍各种光电探测材料及器件。第7章介绍光电显示材料及器件。第8章介绍新型微纳光电材料及器件,并略述相关领域内最新的研究进展。每章自成体系,从基本原理入手,系统介绍基本概念、基本知识,材料与器件的组成、结构、特性的阐述和必要的分析,典型应用以及国内外研究现状。每章后附有习题与思考题供练习选用。

本书可作为高等院校电子科学与技术、光电信息科学与工程、测控技术与仪器、通信工程、控制科学与工程和应用物理学等专业的高年级本科生及硕士研究生的教材或教学参考书。编者也希望本书能对光电子技术感兴趣的科研及工程技术人员提供有益的帮助。

本书由侯宏录主编,由侯宏录、陈海滨、刘蓉和张雄星编著。其中,侯宏录编写了第3、5章;陈海滨编写了第1、8章;刘蓉编写了第2、4章;张雄星编写了第6、7章。全书由侯宏录、陈海滨统稿。陈海滨、刘蓉在编排、校稿过程中做了大量辛苦的工作,编者的研究生李宁鸟、陈杰、刘迪、张文芳等在插图、制表和资料汇总中做了许多工作;在编写过程中还得到了西安工业大学光电学院教务处的热情鼓励与支持,并承蒙曲岩编辑为本书的出版所做的具体指导和细致的编辑工作,编者在此一并表示衷心的感谢!

由于本书涉及内容广泛,加之编者水平有限,在内容取材、体系安排、文字表述等方面难免有所疏漏,敬请读者批评指正。

编者

2011年10月

目 录

第 1 章 半导体发光材料及器件.....	1
1.1 半导体及半导体发光基础	1
1.1.1 半导体物理基础	1
1.1.2 半导体发光	5
1.2 半导体发光材料	6
1.2.1 典型半导体发光材料	7
1.2.2 其他非Ⅲ-V 族半导体发光材料.....	9
1.3 发光二极管.....	10
1.3.1 基本原理及基本结构.....	10
1.3.2 发光二极管的主要光学特性.....	13
1.3.3 发光二极管的典型应用.....	15
1.4 半导体激光器.....	17
1.4.1 半导体激光器的基本原理及主要特性.....	17
1.4.2 双异质结半导体激光器.....	21
1.4.3 分布反馈半导体激光器及分布布拉格反射半导体激光器.....	23
1.4.4 量子阱半导体激光器.....	23
1.4.5 垂直腔表面发射激光器(VCSEL)	25
习题与思考题	26
第 2 章 固体激光材料及典型固体激光器	27
2.1 固体激光材料.....	27
2.1.1 固体激光材料的主要特性.....	27
2.1.2 激光晶体.....	28
2.1.3 激光玻璃.....	31
2.1.4 激光陶瓷.....	32
2.1.5 固体激光材料热效应研究实例.....	33
2.2 固体激光器.....	40
2.2.1 固体激光器的结构与基本原理.....	41
2.2.2 固体激光器的能量转换及其工作特性.....	57
2.2.3 Nd:YAG 激光器	63
2.2.4 Nd:GdVO ₄ 激光器	64
2.2.5 掺钛蓝宝石激光器.....	67
习题与思考题	69



第3章 光纤材料及光纤器件	70
3.1 光纤导光原理	71
3.1.1 光纤结构与分类	71
3.1.2 约束及导光机制	73
3.1.3 光纤的特性参数	75
3.2 光纤材料	77
3.2.1 玻璃光纤	77
3.2.2 塑料光纤	82
3.2.3 晶体光纤	84
3.3 光纤器件	86
3.3.1 光纤无源器件	86
3.3.2 光纤激光器	109
3.3.3 光纤放大器	117
习题与思考题	125
第4章 非线性光学材料	127
4.1 非线性光学效应简述	127
4.1.1 极化波的产生	127
4.1.2 线性极化与非线性极化	127
4.1.3 耦合波方程	128
4.1.4 典型非线性光学效应	129
4.2 非线性光学晶体	132
4.3 光参量振荡器及其应用实例	133
4.3.1 光参量振荡器	133
4.3.2 光参量振荡器测量单波长高反射率的应用	134
习题与思考题	136
第5章 光调制器	137
5.1 光调制器的基本原理	138
5.1.1 电光调制	138
5.1.2 声光调制	145
5.1.3 磁光调制	154
5.1.4 直接调制	157
5.2 KDP光调制器	159
5.2.1 电光强度调制	159
5.2.2 电光相位调制	163
5.2.3 电光调制器的电学性能	164
5.2.4 设计电光调制器应考虑的问题	166



5.3 LiNbO ₃ 光调制器	167
5.3.1 电光波导调制器	167
5.3.2 声光波导调制器	169
5.4 半导体光调制器	169
5.4.1 III-V 族化合物半导体光调制器	170
5.4.2 Si 基光调制器	172
习题与思考题.....	173
第 6 章 光电探测材料及器件.....	174
6.1 光电探测器件的基本特性	174
6.1.1 光电探测器件的分类	174
6.1.2 光电探测器的主要性能参数	175
6.2 光敏电阻	175
6.2.1 光敏电阻的原理和结构	175
6.2.2 光敏电阻的特性	176
6.3 光电二极管	178
6.3.1 光电二极管的原理和特性	178
6.3.2 PIN 光电二极管	182
6.3.3 雪崩光电二极管	184
6.3.4 光电三极管	186
6.4 光电池	187
6.4.1 光电池的原理、结构和特点	187
6.4.2 非晶硅薄膜太阳能电池	190
习题与思考题.....	191
第 7 章 光电显示材料及器件.....	192
7.1 液晶显示材料及器件	192
7.1.1 液晶的概念	192
7.1.2 液晶的结构类型	192
7.1.3 胆甾相液晶的旋光性	193
7.1.4 扭曲向列型液晶	194
7.1.5 超扭曲向列型液晶	197
7.1.6 薄膜晶体管型液晶	198
7.1.7 彩色滤色器和彩色液晶	198
7.1.8 液晶显示器的应用	199
7.2 等离子体显示器	199
7.2.1 气体放电与等离子体	200
7.2.2 单色 PDP	201
7.2.3 彩色 PDP	203



7.3 电致发光显示	204
7.3.1 电致发光的概念和分类	204
7.3.2 交流粉末电致发光	204
7.3.3 交流薄膜电致发光	205
习题与思考题	205
第8章 微纳光电材料及器件	206
8.1 纳米光电材料及器件	206
8.1.1 纳米光电材料	206
8.1.2 纳米光电器件	207
8.2 光子晶体及光子晶体器件	209
8.2.1 光子晶体的结构	209
8.2.2 光子晶体的基本特性	210
8.2.3 光子晶体器件	211
8.3 超材料及相关器件	213
8.3.1 超材料	213
8.3.2 负折射率材料及器件	214
8.3.3 隐身斗篷	216
8.4 表面等离子体激元及器件	218
8.4.1 基本原理及性质	218
8.4.2 表面等离子体光波导	220
8.4.3 表面等离子体共振传感器	221
习题与思考题	223
参考文献	224

第1章 半导体发光材料及器件

半导体发光二极管和半导体激光器是最典型的两种半导体发光器件。半导体发光二极管诞生于1927年,由前苏联科学家Oleg Losev独立发明。1955年,美国无线电公司(RCA)的Rubin Braunstein在低温77K条件下观察到了GaAs及其他半导体材料二极管结构产生的红外辐射。直到1962年,Nick Holonyak Jr.开发出了世界上第一个实用的红光发光二极管。也正是在这一年,美国4个实验室几乎同时宣布成功研制GaAs同质结半导体激光器。之后,无论是半导体发光二极管,还是半导体激光器,发展均极为迅速,并很快在生产和日常生活中得到广泛应用。目前,半导体发光器件已广泛应用于信息显示、光纤通信、固态照明、计算机和国防等领域,并形成了巨大的产业规模。

半导体发光材料决定了半导体发光器件的基本性能。半导体发光器件快速发展的历史,同时也是半导体发光材料不断发展和完善的历史。如果没有对Si、Ge、GaAs、InSb等半导体材料的深入研究及逐步发展成熟的制备工艺,就没有今天人类在半导体发光器件领域内所取得的巨大成就。

尽管已经历近百年的发展,目前半导体发光材料与器件仍然是国内外科学及工程研究中的活跃领域。有鉴于此,有必要对半导体发光材料及器件有基本的了解。

本章首先对半导体材料的基本性质及发光原理做简要介绍,然后概述典型半导体发光材料的基本性质。1.3节和1.4节分别介绍了半导体发光二极管和半导体激光器的基本原理、结构及基本特性。

1.1 半导体及半导体发光基础

1.1.1 半导体物理基础

本小节简述半导体的基本物理性质,介绍了半导体的一些基本概念,包括能带、直接带隙、间接带隙、pn结等,这是理解半导体材料基本光学性质及半导体发光器件工作原理的基础。

1. 能 带

在半导体中,电子的能带结构决定了电子允许和被禁止的能量范围,并决定了半导体材料的电学及光学性质。因此有必要首先对半导体能带的形成机制及基本性质做一简单介绍。

孤立原子的电子占据一定的原子轨道,形成一系列分立的能级。如果一定数量的原子相互结合形成分子,则原子的轨道发生分裂,形成的分子轨道数正比于组成分子的原子数。在包括半导体在内的固体中,大量原子紧密结合在一起,轨道数变得非常巨大,轨道能量之差变得非常小,与孤立原子中的分立能级相比,这些原子轨道可被视为能量是近似连续分布的。这种能级近似连续分布的能量范围即为能带。在能带与能带之间可能不允许任何电子态的存在,这种能量范围即为禁带或称带隙。

半导体的能带可以用图1-1表示。在绝对零度下,可以被电子填满的最高能带形成价



带。在价带中,电子仍被各个原子束缚。而在价带之上,电子可以摆脱单个原子的束缚,并在整个半导体材料中自由移动的能带,则为导带。对半导体而言,价带与导带之间由禁带相隔。禁带宽度用 E_g 表示,并且有

$$E_g = E_c - E_v \quad (1-1)$$

式中: E_c 为导带底; E_v 为价带顶。

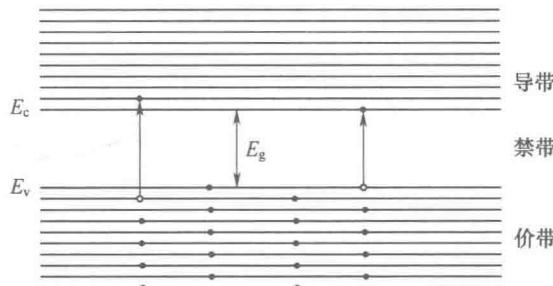


图 1-1 半导体的能带结构简图

半导体的导电性介于金属和绝缘体之间。电子倾向于首先填充低能态。在绝对零度下,电子完全占据价带,而导带没有电子存在,即不存在可自由移动的电子,这样半导体相当于绝缘体。而在一定温度条件下,通过热激发,会有部分电子被激发到导带,成为导带电子,从而可以在整个半导体中自由移动。如果有外部电场作用,导带电子就会沿电场方向运动,这样半导体会具有一定的导电性。另外,电子被激发到导带以后,价带中会留下一定的空位,这种空位称为空穴。空穴在外部电场的作用下,同样会沿电场方向移动,从而增加半导体的导电能力。由于导带电子和价带的空穴同样具备导电性,它们被统称为载流子。电子和空穴不仅和半导体的导电性有关,其产生、复合及在能带中的分布,还直接与半导体的光学性质有关,这将在下一小节中介绍。

2. 本征及非本征半导体

本征半导体是纯净而不含任何杂质的理想半导体材料。由于晶体中原子的热振动,价带中的一些电子被激发到导带,同时在价带中留下空穴,形成电子—空穴对。因此,本征半导体中的电子浓度 n 与空穴浓度 p 相等。

本征半导体内引入一定数量的杂质,可以有效改变半导体的导电性质,这种掺有一定数量杂质的半导体称为非本征半导体。杂质原子的引入,改变了热平衡条件下电子和空穴的浓度,不过,一种载流子的浓度增加,另一种载流子的浓度就会减少。无论是本征半导体还是非本征半导体,热平衡条件下均满足浓度作用定律,即

$$pn = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (1-2)$$

式中: n_i 为本征载流子浓度; $N_c = 2[2\pi m_e^* k_B T / h^2]^{3/2}$; $N_v = 2[2\pi m_h^* k_B T / h^2]^{3/2}$, m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, h 为普朗克常量。

由式(1-2)可知,对于本征半导体有 $p=n=n_i$,而对于非本征半导体而言,由于杂质的引入,或者使空穴浓度高于电子浓度,或者电子浓度高于空穴浓度。浓度高的载流子称为多数载流子,浓度低的载流子称为少数载流子。如果多数载流子是电子,这样的非本征半导体材料即为n型半导体。如果多数载流子是空穴,这样的非本征半导体材料即为p型半导体。图1-2给出了



本征半导体、n型半导体及p型半导体的能带图,费米能级的位置直接决定了载流子的浓度。

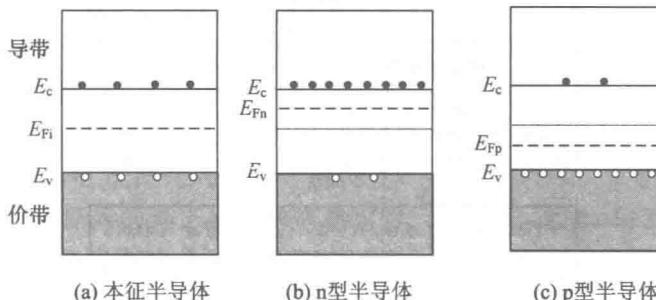


图 1-2 半导体能带图

图中 E_{Fi} 、 E_{Fn} 和 E_{Fp} 分别对应 3 种半导体材料的费米能级。

根据对半导体导电类型的影响,掺杂杂质有施主杂质及受主杂质之分。施主杂质向导带贡献电子,因此掺入施主杂质的半导体电子浓度高于空穴浓度,成为 n 型半导体。受主杂质则向价带贡献空穴,因此掺入受主杂质的半导体空穴浓度高于电子浓度,成为 p 型半导体。对于 IV 族半导体,如 Si 和 Ge,通常使用 V 族元素作为施主杂质,III 族元素作为受主杂质。对于 III-V 族半导体,如 GaAs,通常使用 VI 族元素作为施主杂质,II 族元素作为受主杂质。也可以使用 IV 族原子作为施主或者受主杂质。如果 IV 族原子替代了 III 族元素,则 IV 族原子即为施主,如果 IV 族原子替代了 V 族元素,则 IV 族原子作为受主。因此,IV 族原子用于掺杂,也被称为两性杂质。

非本征半导体是制造很多半导体电子及光电子器件的基本材料,如二极管、三极管、场效应管等电子元器件,以及发光二极管、半导体激光器、光电二极管、太阳能电池等半导体光电子器件。

3. pn 结

通过适当的工艺,使半导体单晶材料不同区域的导电类型分别为 n 型及 p 型,二者的交界位置便形成 pn 结。形成 pn 结后,由于 n 区和 p 区载流子浓度的差异,n 区的多数载流子电子、p 区的多数载流子空穴分别向对方区域扩散并与其多数载流子复合。这就造成 pn 结 n 区一侧附近电子浓度降低,留下不能移动的施主离子,产生局域的正电荷区域;pn 结 p 区一侧附近空穴浓度降低,留下不能移动的受主离子,产生局域的负电荷区域。由于局域正负电荷区的存在,pn 结附近会产生一个由 n 区指向 p 区的内建电场。电场阻碍 n 区的电子继续向 p 区扩散,同时使 n 区的少数载流子空穴向 p 区漂移,同样,电场阻碍 p 区的空穴继续向 n 区扩散,同时使 p 区的少数载流子电子向 n 区漂移。随着扩散的减弱、漂移的增强,最终实现载流子的动态平衡。pn 结附近载流子被耗尽的区域,称为空间电荷区或者耗尽区。空间电荷区整体呈电中性。

pn 结在外加电压条件下处于非平衡态。将 pn 结 p 区接电源正极,n 区接电源负极,pn 结处于正向偏置状态,此时外加电压在空间电荷区产生的电场与自建电场相反,载流子的扩散运动被加强,由于是多数载流子在参与扩散运动,因此会形成较大的正向电流。如果 p 区接电源负极,n 区接电源正极,外加电压在空间电荷区产生电场与自建电场相同,扩散运动被削弱,耗尽区内少数载流子的漂移运动被加强,由于是少数载流子,形成的反向电流较小,可以认为 pn 结处于截止状态。

大部分的半导体电子器件及光电子器件,其核心部分都是 pn 结,因此要理解这些器件的工作原理,必须首先掌握 pn 结的基本结构和性质,如图 1-3 所示。

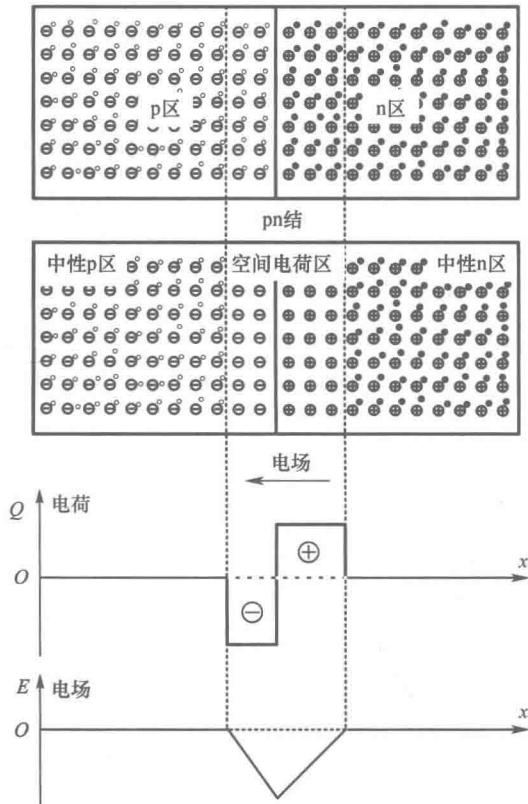


图 1-3 pn 结的基本性质

4. 直接带隙和间接带隙半导体

半导体晶体的能带结构用 $E(k)$ 与 k 的关系表示。由于晶体结构的各向异性,能带结构与晶向有关。按照导带底和价带顶对应 k 位置之间的关系,有两种能带结构:直接带隙和间接带隙。如图 1-4 和图 1-5 所示,如果导带底与价带顶的位置相同,即对应相同的 k ,则相应的带隙为直接带隙。如果导带底与价带顶的位置不同,即对应不同的 k ,则相应的带隙为间接带隙。相应地,半导体也分为直接带隙半导体和间接带隙半导体两种,它们在电学和光学性质上均表现出较大的差异。通常直接带隙半导体材料被用来制作发光器件,间接带隙半导体材料则主要用于光电探测器。

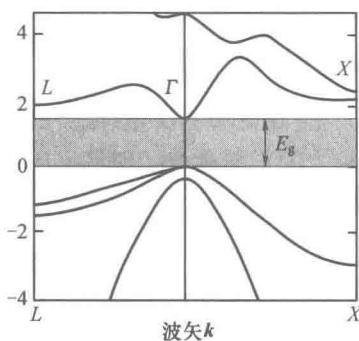


图 1-4 直接带隙材料 GaAs 的能带结构

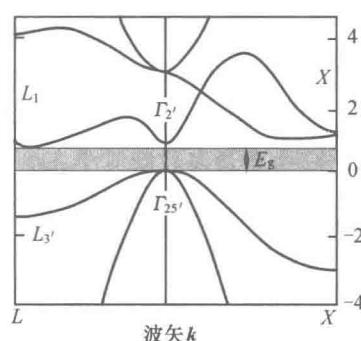


图 1-5 间接带隙材料 Ge 的能带结构



1.1.2 半导体发光

半导体材料中的电子由高能态向低能态跃迁的同时,会以光子的形式释放多余的能量,这称为辐射跃迁,辐射跃迁的过程也就是半导体材料的发光过程。根据激励方式的不同,半导体材料的发光机制有光致发光和电致发光之分。光致发光,即半导体材料吸收更高能量的光子后光的再发射过程。电致发光,是在半导体材料中通过电流激发引起的光发射过程。无论是光致发光还是电致发光,辐射跃迁产生光子的过程均如图 1-6 所示。

电子由高能态(导带)向低能态(价带)跃迁时,产生相应能量间隔的光子。电子的跃迁,要求价带有价带电子,同时导带有相应的空穴,即在导带、价带中存在电子—空穴对。通过电子—空穴对的复合,半导体可以发射光子,这是辐射复合,另外还有不发射光子的非辐射复合。辐射复合主要有受激辐射复合与具有随机性的自发辐射复合,两者分别对应于半导体激光器和半导体发光二极管的发光机制。因为辐射复合的电子及空穴分别主要位于导带底和价带顶附近,可以推算出辐射产生的光子波长为

$$\lambda \approx \frac{1.240}{E_g} \mu\text{m} \quad (1-3)$$

式中: E_g 的单位是 eV。

假定高能态电子数为 N ,则可以用式(1-4)描述自发辐射复合过程,即

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiative}} = -AN \quad (1-4)$$

显然,自发辐射速率由爱因斯坦 A 系数决定。给定时间内发射光子数正比于高能态电子数,即

$$N(t) = N(0) \exp(-At) = N(0) \exp(-t/\tau_R) \quad (1-5)$$

式中: $\tau_R = A^{-1}$,即为高能态辐射寿命。

除了辐射跃迁之外,还要考虑非辐射跃迁。如果非辐射跃迁过程比辐射跃迁过程快,则只有少量光被发射出来。当同时考虑辐射跃迁过程和非辐射跃迁过程时,则有

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{total}} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right) \quad (1-6)$$

考虑发光效率,有

$$\eta_R = \frac{N/\tau_R}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \quad (1-7)$$

如果 $\tau_R \ll \tau_{NR}$,则 η_R 接近于 1,发射的光接近于最大;如果 $\tau_R \gg \tau_{NR}$,则 η_R 变得非常小,发光效率很低。因此高效率的发光器件需要辐射寿命远小于非辐射寿命。

半导体的发光过程较为复杂,它与半导体中能量的迟豫机制有关,发射谱形状同时受到带内电子及空穴的热分布影响。

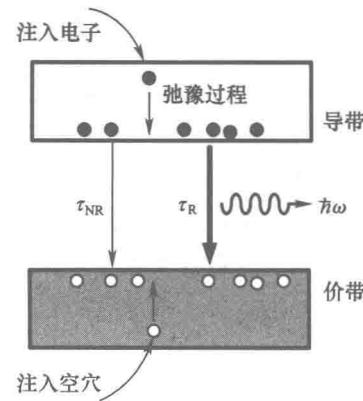


图 1-6 半导体材料发光的基本过程



1. 直接带隙半导体材料发光过程

导带底的电子跃迁至价带顶,与空穴相复合。复合过程满足能量及动量守恒。因此带隙能量 E_g 即为光子能量。对于半导体的复合过程而言,辐射光子的动量远小于电子的动量,因此在复合过程中,光子动量可以忽略不计,认为电子在直接跃迁中动量不发生变化,即 k 不变,如图 1-7 所示。

2. 间接带隙半导体材料发光过程

对于间接复合而言,同样需要满足能量及动量守恒定律。由于导带底与价带顶对应不同的 k ,因此在复合过程中需要声子的参与。假定声子能量为 E_p ,则光子能量即为 $\hbar\omega = E_g \pm E_p$,“+”表示吸收一个声子,“-”表示发射一个声子。假定声子动量为 $\hbar q$,则 $\hbar k' = \hbar k \pm \hbar q$ 。“±”表示在复合过程中吸收或者发射一个声子,如图 1-8 所示。

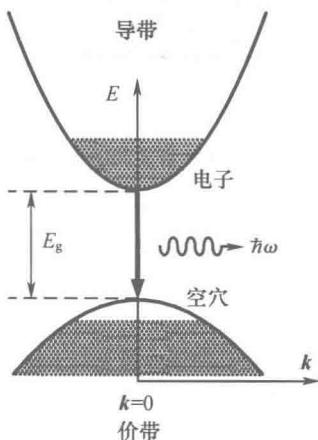


图 1-7 直接复合

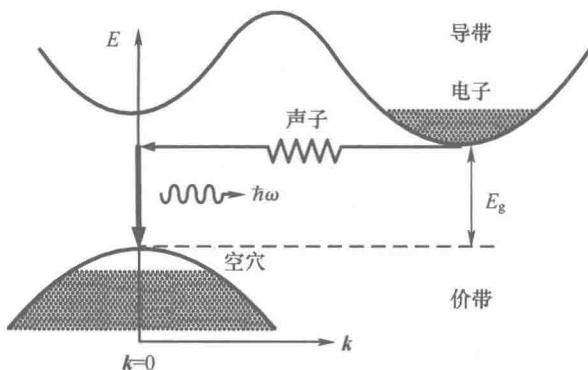


图 1-8 间接复合

1.2 半导体发光材料

半导体发光材料是半导体发光器件的基础。无论是发光二极管还是半导体激光器,其本身的发展、性能的改进都离不开半导体材料的研究和发展。

由于与间接带隙半导体材料比较,直接带隙半导体材料具有很高的发光效率,因此主要的半导体发光材料为直接带隙的Ⅲ-V 族半导体材料,以及由它们组成的三元、四元固溶体。常见的半导体发光材料有 GaAs(砷化镓)、GaP(磷化镓)、GaN(氮化镓)、InGaN(铟镓氮)、GaAsP(磷砷化镓)、GaAlAs(镓铝砷)等。另外,还有 ZnS(硫化锌)、ZnSe(硒化锌)等Ⅱ-VI 族半导体化合物,以及面向光电子集成而发展起来的硅基半导体发光材料等。本节主要介绍典型的Ⅲ-V 族半导体发光材料,如图 1-9 所示。

半导体材料的发光波长与材料的禁带宽度有关。图 1-9 给出了典型的Ⅲ-V 族化合物及其三元、四元固溶体的发光波长,这些半导体发光材料的发光范围覆盖了紫外、可见光到红外的很宽范围的光谱,因此半导体发光材料具有广泛的应用。在具体应用中,为了获得特定波长范围的自发或受激辐射光波,需选择合适的半导体发光材料。

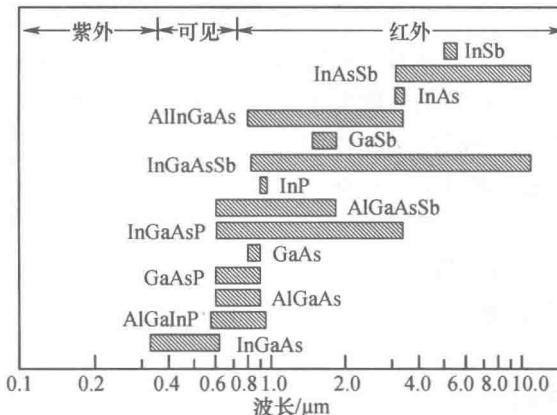


图 1-9 室温下 III-V 族半导体发光材料的发射波长范围

1.2.1 典型半导体发光材料

1. GaAs

GaAs 是一种重要的 III-V 族化合物半导体, 是典型的直接跃迁型发光材料。直接跃迁发射的光子能量在 1.42 eV 左右, 相应波长在 873 nm 附近, 属于近红外波段。砷化镓材料可用于很多重要的微波器件、半导体激光器、红外发光二极管、太阳能电池等。同时砷化镓也是很多发光器件的基础材料和众多半导体发光材料外延生长选用的衬底。

砷化镓属于闪锌矿结构, 由极性共价键结合, 离子性为 0.31。砷化镓的自然解理面是 (110)。砷化镓的载流子迁移率随载流子浓度的增大而降低, 室温条件下, 当载流子浓度为 $10^{18}/\text{cm}^3$ 时, 电子和空穴的迁移率分别为 $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和 $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 这样的 p 型材料中电子寿命为 10^{-9} s , 载流子扩散长度为 $2 \mu\text{m}$ 。

GaAs 中掺入两性杂质 Si 后, Si 占据 Ga 位或 As 位, 分别成为施主和受主。在 Ga 溶液中通过液相外延生长的方法制备 GaAs 时, 高温下掺入 Si, Si 为施主, 形成 n 型 GaAs, 低温下掺入 Si, Si 为受主, 形成 p 型 GaAs。在 n 型 GaAs 上进行掺 Si 液相外延生长, 可以形成 pn 结, 用于发光二极管。

GaAs 发光二极管主要是在 p 区发光, 原因在于注入电子的迁移率远高于空穴的迁移率。

2. GaP

GaP 为闪锌矿结构, 其间接带隙宽度 2.26 eV, 离子性为 0.374, 是一种典型的间接半导体发光材料。在 GaP 中通过掺入杂质, 产生等电子陷阱, 俘获激子, 通过激子复合实现发光。虽然没有直接带隙, 但相比较而言, 其在半导体发光材料中具有较高的发光效率, 并且通过掺入不同的发光中心, 可以直接输出红、绿、黄灯等各种不同颜色的光。液相外延法在 GaP 衬底上生长 pn 结, 以 Zn-O 对等电子中心为发光中心, 可以形成 GaP:ZnO 红光发光二极管。其发光效率最高可达 15%, 是目前广泛使用的红光发光二极管。采用气相外延加扩散法和液相外延法, 在 GaP 材料中掺入 N 得到等电子陷阱, 可以得到波长为 565 nm 的绿光发光二极管。

3. GaN

GaN 为直接跃迁型半导体材料, 具有带隙宽、热导率高、化学性能稳定的特点。室温条件下, 带隙宽度 $E_g = 3.39 \text{ eV}$, 晶体结构为纤锌矿型, 可在蓝宝石或者 SiC 上外延生长 GaN 单晶。不掺杂的氮化镓通常呈 n 型, 载流子浓度为 $10^{16}/\text{cm}^3 \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 。通过掺 Zn 或者 Mg 可