

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С УЧАСТИЕМ БИНАРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЕФЕКТОВ

Георгобиани А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В.

Получены аналитические выражения спектральной зависимости излучения, возникающего при рекомбинации носителей на бинарных комплексах дефектов, с учетом электрон-фононного взаимодействия. Определены спектральные характеристики сечения фотоионизации комплексов дефектов в полупроводниках. Обнаружено, что формы линий излучения и поглощения комплекса близко расположенных дефектов в полупроводниках качественно отличаются от линий изолированных дефектов и DA -пар. Проведено сравнение теоретических результатов с экспериментом на примере краевого излучения CdS .

В работах последних лет [1-4] показано, что комплексы примесных и собственных дефектов, расположенных в ближайших узлах кристаллической решетки, являются эффективными центрами излучательной рекомбинации неравновесных носителей в полупроводниках. Бинарные комплексы дефектов определяют также фоточувствительность материала в примесной области спектра. В работе [2] получена зависимость положения энергетического уровня комплекса от расстояния между дефектами, экспериментально проверенная на полупроводниках $A^{II}V^{VI}$ и $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ [2, 4, 5]. В дальнейшем была показана возможность расчета энергии локального фонона и зарядового состояния компонентов комплекса [6, 7] на основании экспериментальных данных по люминесценции и поглощению.

В настоящей работе получены аналитические выражения спектральных зависимостей излучения и фоточувствительности, обусловленных переходами носителей из зоны разрешенных состояний на уровни комплексов, с учетом электрон-фононного взаимодействия. Проведено сравнение аналитических результатов с экспериментальными на примере бинарных дефектов в сульфиде кадмия.

При ассоциировании двух точечных дефектов наряду с изменением энергетического спектра электронов вносятся изменения и в колебательный спектр кристалла. В экспериментах [8] показано, что наиболее эффективно комплексы взаимодействуют с локальной колебательной модой. Благодаря этому можно рассматривать взаимодействие только с локальными LO -фононами.

В этом предположении гамилтониан комплекса дефектов в начальном H_1 и конечном H_2 состояниях определяется разложениями относительно равновесных положений в основном и возбужденном состояниях соответственно.

1) Для поглощения света

$$\begin{aligned} H_1 &= \delta_g + \hbar\omega_g \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{\hbar}{2M\omega_g} \right)^{3/2} \left(\frac{E_{Rg}^*}{6} - \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_g^2} \right) (a + a^+)^3, \\ H_2 &= \delta_e + \hbar\omega_g \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) + V_e (a + a^+) + A_e \left(\frac{a^2}{2} + \frac{a^{+2}}{2} + a^+ a \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\delta_g = \frac{k_p}{2} (R_g - R_p)^2 + E_{Rg} + \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_g}, \quad \omega_g^2 = \frac{1}{M} \left(k_p + E_{ng}^* + 2 \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_g^2} \right),$$

$$\varepsilon_e = \frac{k_p}{2} (R_g - R_p)^2 + E_e + \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_g} + \frac{A_e}{2}, \quad V_e = - \left(\frac{\hbar \Delta^2 M}{2 \omega_g} \right)^{1/2} \omega_g^2, \quad A_e = \frac{-\hbar E''_{R_g}}{2 M \omega_g}.$$

Здесь M — приведенная масса комплекса; Z_1^* и Z_2^* — эффективные заряды остовов дефектов; E_e и E_R — энергии электрона в зоне проводимости и на комплексе при расстоянии между дефектами R ; R_g , R_e и R_p — расстояния между дефектами соответственно, когда на комплексе присутствует электрон, когда электрона нет и когда нет никакого взаимодействия между компонентами комплекса; k_p — упругая постоянная кристаллической решетки и $\Delta = R_e - R_g$; E'_R , E''_R и E'''_R — соответственно производные от энергии электрона на комплексе по расстоянию между дефектами в точке R ; a и a^+ — фононные операторы.

2) Для излучения света при переходе электрона из зоны проводимости на уровень комплекса

$$H_1 = \varepsilon_e + \hbar \omega_e \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{\hbar}{2 M \omega_e} \right)^{3/2} \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_e^4} (a + a^+)^3,$$

$$H_2 = \varepsilon_g + \hbar \omega_e \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) + V_g (a + a^+) + A_g \left(\frac{a^2}{2} + \frac{a^+{}^2}{2} + a^+ a \right), \quad (2)$$

$$\varepsilon_g = \frac{k_p}{2} (R_e - R_p)^2 + E_{R_e} + \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_e} + \frac{A_g}{2}, \quad \omega_g^2 = \frac{1}{M} \left(k_p + 2 \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_e^3} \right),$$

$$\varepsilon_e = \frac{k_p}{2} (R_e - R_p)^2 + E_e + \frac{Z_1^* Z_2^*}{R_e}, \quad V_g = \left(\frac{\hbar \Delta^2 M}{2 \omega_g} \right)^{1/2} \omega_g^2, \quad A_g = \frac{\hbar E''_{R_e}}{2 M \omega_g}.$$

При получении гамильтонианов системы (1), (2) учтены линейное и квадратичное электрон-фононные взаимодействия и ангармонизм колебаний комплекса. Расстояния между дефектами в основном R_g или возбужденном R_e состоянии и энергии электрона E_{R_g} или E_{R_e} соответственно связаны уравнением [6]

$$(x - x_1)(x - x_2) = e^{-2xR/R^2}, \quad (3)$$

где значения энергий связи электронов $E_R = -\hbar^2 x^2 / 2m$ и $E_i = -\hbar^2 x_i^2 / 2m$ на комплексе и на изолированных дефектах.

Форма полосы люминесценции пропорциональна полной вероятности перехода, которая определяется усреднением по начальным и суммированием по конечным состояниям:

$$\Phi(\omega) = \hbar \omega \sum_g A_v W_{eg}^\omega, \quad (4)$$

где A_v — статистическое усреднение, W_{eg}^ω — вероятность перехода между локализованным состоянием на комплексе и зоной проводимости с участием фотона $\hbar \omega$.

Интенсивность накачки считаем достаточной для возбуждения N_k комплексов. Будем предполагать, что после возбуждения электрон успевает термализоваться в зоне проводимости, прежде чем рекомбинирует на комплексе, т. е. устанавливается равновесное бальмановское распределение. Тогда из (4) легко получить, разделяя усреднения по электронным и колебательным состояниям,

$$\Phi(\omega) = \hbar \omega \int_0^\infty dE_e \rho(E_e) e^{-E_e/kT} \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} I_{12}(t) dt, \quad (5)$$

$$I_{12}(t) = |M_{12}|^2 \frac{\text{Sp} \left\{ \exp \left[-\frac{it}{\hbar} (H_2 - H_1) - \frac{H_1}{kT} \right] \right\}}{\text{Sp} \left\{ \exp \left(-\frac{H_1}{kT} \right) \right\}}. \quad (6)$$

Здесь M_{12} — электронный матричный элемент дипольного момента электронного перехода [7], причем $\rho(E_e)$ — плотность состояний в зоне проводимости, искаженной наличием дефекта, определяемая, согласно [9], мнимой частью функции Грина, что дает

$$\rho(E_e) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} E_e^{1/2} + \frac{4}{\pi} \frac{E_{g2} N_k}{16E_{g2}^2 + (E_e - E_{g2})^2} + \Delta\rho. \quad (7)$$

Здесь первое слагаемое — плотность состояний в невозмущенной зоне, $E_{g2} > 0$ — энергетическое положение резонанса, связанного с комплексом дефектов; оно определяется мнимым решением уравнения (3). Последний член обусловлен рассеянием электронов на комплексах [10]:

$$\Delta\rho \sim \sum_i \{1 + (R\alpha_i \pm \cos Rk)/(Rk \pm \sin Rk)\}^{-1}.$$

Здесь $k = \sqrt{2m^*E/\hbar}$. Расчет показывает, что особенности плотности состояний, связанные с этим членом, находятся глубоко в зоне проводимости, $E_e = 0.8$ эВ (для рассматриваемых параметров комплекса; рис. 1), на краю зоны вклад этого члена мал вплоть до концентраций комплексов $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$.

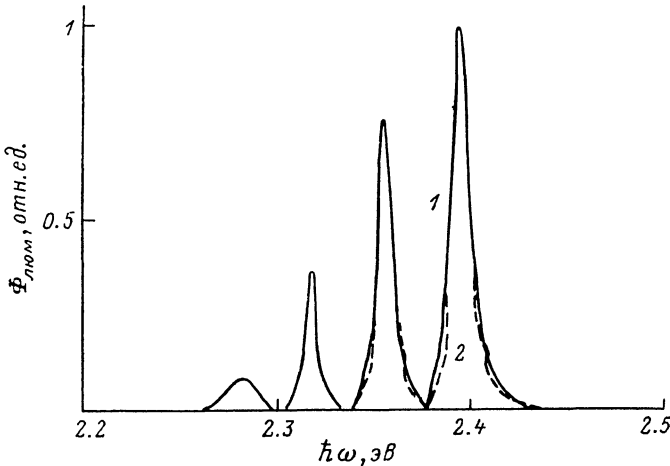


Рис. 1. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры околкей люминесценции CdS при $T=10$ К.

Вычисляя (6) для гамильтонианов типа (2) с учетом того, что квадратичный член электрон-фононного взаимодействия на порядок меньше линейного, и с учетом узости полос люминесценции $\Delta E/E_{Rg} \ll 1$, получим

$$\Phi(\omega) \sim \omega^4 e^{-E/kT} \sum_{b=-\infty}^{+\infty} I_b \left(\frac{V^2}{(\hbar\omega_e)^2} \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar\omega_e}{kT} \right) \right) \frac{(E + b\hbar\omega_e)^{1/2}}{\left(E + b\hbar\omega_e - \frac{m_0}{m^*} E_{Rg} \right)^4} K_{1/2}, \quad (8)$$

$$K_{1/2} = \frac{E + \hbar\omega_e b}{E + b\hbar\omega_e - \frac{m_0}{m^*} E_{Rg}} (A_1 + A_2 k), \quad (9)$$

$$K_{3/2} = \frac{2\sqrt{2}}{\gamma} x A_2 k, \quad E = E_{Rg} + \frac{A}{2} + \hbar\omega.$$

Здесь $I_b(x)$ — модифицированная функция Бесселя.

Рассмотрим излучательную рекомбинацию электронов с участием бинарных комплексов на примере краевого свечения CdS, которое, как предполагается [6], обусловлено центрами типа $[V_{Cd}D]$. Рассматриваемое излучение кристаллов CdS при 10 К состоит из ряда фононных повторений линии 5179 Å (рис. 1, кривая 1). На рис. 1 показана также аналитическая спектральная зависимость (8) в предположении, что рекомбинация идет через комплексы $[V_{Cd}In_{Cd}]$ [6]. Подгоночным параметром служило расстояние между дефектами в комплексе. Ширина линий краевого излучения определяется в данном случае локальным фононом $\hbar\omega_\phi \approx 5.6$ мэВ, связанным с наличием комплекса дефектов. Что каса-

ется соотношения интенсивностей различных поляризаций (9), то при данной температуре относительный вклад π - и σ -диполей в излучение комплекса $I_{\parallel}/I_{\perp} = 6.7$. При увеличении температуры максимум полосы с поляризацией, параллельной оси комплекса (π -диполь), смещается в длинноволновую сторону быстрее линии с перпендикулярной оси комплекса (σ -диполь) поляризацией на несколько $k_B T$, что вызывает уширение линий.

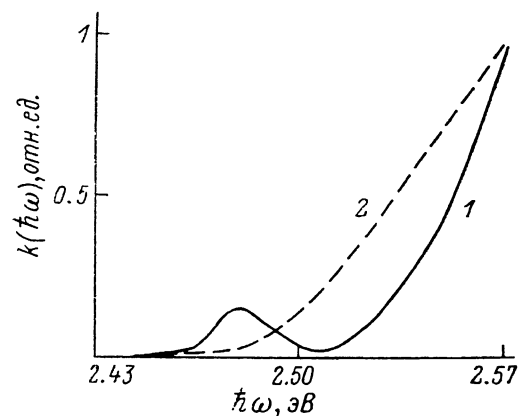


Рис. 2. Спектральные зависимости сечения фотоионизации бинарных комплексов дефектов для света, поляризованного параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси комплекса.

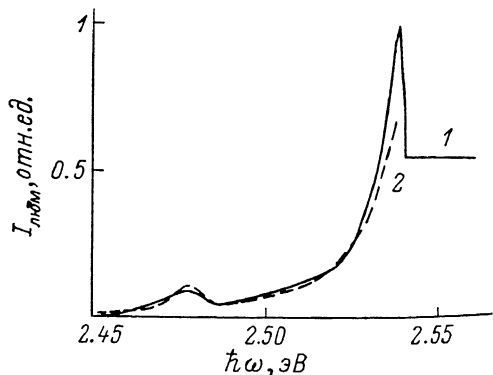


Рис. 3. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры возбуждения краевой фотолуминесценции CdS при 10 К.

При расчете сечения поглощения в отличие от люминесценции вклад резонансного члена в (7) будет существенным. Исходя из гамильтонианов (1), получим сечение фотоионизации комплекса

$$\sigma(\omega) \sim \frac{1}{\omega} \sum_{b=-\infty}^{+\infty} e^{b \frac{\hbar\omega_g}{kT}} I_b \frac{\rho(E + b\hbar\omega_g)}{(E + b\hbar\omega_g - \frac{m_0}{m^*} E_{Rg})^4} K_{\perp}^2, \quad (10)$$

где выражения для K_{\perp} и K_{\parallel} будут более сложными:

$$K_{\perp} = \frac{E + \hbar\omega_g b}{E + \hbar\omega_g b - \frac{m_0}{m^*} E_{Rg}} (A_1 + A_2 k \cos x),$$

$$K_{\parallel} = \frac{2\sqrt{2}}{\gamma} x \left\{ A_2 k \left(\cos x - \frac{2}{1+y} \frac{\sin x}{x} \right) - \frac{8x}{\sqrt{3}} \frac{\ln y}{R} \times \right.$$

$$\left. \times \left(A_2 k \frac{\sin^2 x}{x_2} - \frac{2}{1+y} \frac{\sin x}{x} \left[A_2 \frac{k}{x_2} + \frac{A_1}{x_2} - \cos x \left(\frac{A_2 k}{x_2} + \frac{A_1}{x_1} \right) \right] \right) \right\}, \quad (11)$$

здесь $y = -\frac{m_0}{m^*} \frac{E_{Rg}}{E + b\hbar\omega_g} > 0$ и $x = R \sqrt{\frac{2m(E + b\hbar\omega_g)}{3\hbar^2}}$.

Итак, согласно (10), спектральная зависимость поглощения излучения с перпендикулярной оси комплекса поляризацией $k_{\perp}(\omega)$ (рис. 2) аналогична поглощению изолированного глубокого центра [11]. Этого и следует ожидать, так как свободные состояния для этой поляризации описываются невозмущенными состояниями зоны проводимости [7]. Что же касается поглощения излучения с параллельной поляризацией $k_{\parallel}(\omega)$, то здесь имеется (рис. 2) резкий пик вблизи длинноволнового порога, связанный с резонансным поглощением на возмущенные состояния c -зоны.

Спектральная зависимость сечения фотоионизации комплекса (10) определяет коэффициент поглощения, спектр возбуждения краевого свечения и фоточувствительность полупроводника в длинноволновой области (когда отсутствует межзонное поглощение). При этом под действием света происходят переходы

электронов, локализованных на бинарных комплексах, в зону проводимости. На рис. 3 показан спектр возбуждения «зеленой» краевой люминесценции CdS в максимуме бесфоновной линии $\lambda = 5179 \text{ \AA}$ при 10 К. Для сравнения приведена спектральная зависимость сечения фотоионизации (10), рассчитанная для тех же параметров комплекса $[V_{\text{Cd}}\text{In}_{\text{Cd}}]$, что и спектр люминесценции. При этом производилось усреднение по возможным для осей рассматриваемых комплексов кристаллографическим направлениям. Спектры хорошо совпадают в длинноволновой области, когда отсутствуют межзонные переходы носителей (рис. 3). Видно, что в области резонансного поглощения (рис. 2) полупроводник наиболее чувствителен к свету с поляризацией, параллельной оси комплексов дефектов. В более коротковолновой области поглощение, перпендикулярное поляризованному свету, увеличивается. Таким образом, именно бинарные комплексы дефектов обуславливают поляризационную анизотропию фоточувствительности полупроводников в примесной области.

При вычислениях мы использовали изотропную модель с параболической зоной. Учет анизотропии эффективной массы и наличия критических точек плотностей состояний в зоне проводимости дает поправки в полученные результаты для каждого конкретного полупроводника.

Л и т е р а т у р а

- [1] Williams F. E. — Phys. St. Sol. (a), 1968, v. 25, N 4, p. 493—501.
- [2] Georgobiani A. N., Maev R. G., Ozerov Yu. V., Strumban E. E. — Phys. St. Sol. (a), 1976, v. 38, N 1, p. 77—82.
- [3] Williams F. E. — J. Luminesc., 1973, v. 11, p. 205—212.
- [4] Georgobiani A. N., Gruzintsev A. N., Ilyuhina Z. P. et al. — Phys. St. Sol. (a), 1984, v. 82, N 2, p. 207—213.
- [5] Георгобияни А. Н., Грузинцев А. Н., Тигиняну И. М. — Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР, 1981, № 2, с. 3—7.
- [6] Георгобияни А. Н., Грузинцев А. Н., Тигиняну И. М. — Изв. АН СССР, сер. физ., 1985, т. 49, с. 1899—1906.
- [7] Георгобияни А. Н., Грузинцев А. Н., Заяц А. В. — Препринт ФИ АН СССР, № 303. М., 1986. 49 с.
- [8] Susa N., Watanabe H., Wada M. — J. Appl. Phys., 1974, v. 45, p. 3554—3562.
- [9] Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М., 1962. 437 с.
- [10] Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л., 1975. 256 с.
- [11] Amato M. A., Ridley B. K. — J. Phys. C, 1980, v. 13, p. 2027—2035.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Получена 1.12.1987
Принята к печати 2.06.1988