

УДК 535.376

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Р. А. Варданян, С. Г. Веселко, Г. Г. Куракосян

Рассмотрен излучательный переход электрона из зоны проводимости на глубокий точечный центр, оказавшийся в процессе пластической деформации кристалла в поле заряженной дислокации. Учет многофононности процесса и туннельного эффекта объясняет форму и ширину спектра деформационной люминесценции (ДЛ), а также сдвиг спектра ДЛ по отношению к спектру фотолюминесценции (ФЛ) недеформированного кристалла. Предсказаны поляризационные эффекты в ДЛ. Численные расчеты спектральных характеристик ДЛ дают хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

Пластическая деформация кристаллов A^2B^6 в зависимости от условий эксперимента сопровождается как импульсной [1-3], так и стационарной люминесценцией [3-5]. Импульсное деформационное свечение кристаллов ZnS связывается с электролюминесценцией образца [3]. Движущиеся при пластической деформации заряженные дислокации выносят на поверхность кристалла заряд, который, накапливаясь, приводит к возникновению импульса поверхностной электролюминесценции. Импульсы свечения исчезают полностью, если деформацию кристаллов ZnS проводить в электропроводящей, но не поглощающей свет жидкости [3], поскольку в этих условиях заряд на поверхности образцов не накапливается. При этом, однако, удалось обнаружить в кристаллах ZnS вызванную деформацией стационарную люминесценцию [3], которую ранее на фоне интенсивных всплесков деформационной электролюминесценции зарегистрировать не удавалось. Впоследствии это явление, названное деформационной люминесценцией (ДЛ), было подробно исследовано в кристаллах ZnS [4] и ZnSe [5]. Было проведено исследование спектральных и температурных характеристик стационарного деформационного свечения и фотолюминесценции (ФЛ) образцов, их электрических характеристик. Также установлено, что деформационная люминесценция является результатом возбуждения объемных центров свечения движущимися дислокациями.

Для объяснения явления ДЛ была предложена следующая модель [4-6]. При движении заряженной дислокации в процессе пластической деформации кристалла точечный центр может оказаться вблизи ядра дислокации в области ее электростатического поля. Хорошо известно [7], что в сильном электрическом поле в полупроводниках происходит рождение электронно-дырочных пар в результате туннельного перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Аналогично под действием электростатического поля дислокации электрон туннелирует с центра в зону проводимости и находится в ней до последующей рекомбинации на центре люминесценции. В работе [4] высказано предположение, что излучательная рекомбинация также будет происходить вблизи ядра дислокации, т. е. в области ее электростатического поля.

Качественно процесс туннелирования электрона с центра в зону проводимости в электростатическом поле дислокации рассмотрен в работе [4]. Задача существенно упрощена предположением, что туннелирование

электрона происходит в однородном электрическом поле, а также не учтены многофононные процессы [8]. Однако электрическое поле дислокации является неоднородным [9]. Туннельный переход электрона с глубокого центра в зону проводимости в логарифмически-неоднородном поле заряженной дислокации рассмотрен в работе [10]. В этой работе подчеркивается необходимость учета многофононных процессов при полевой ионизации глубокого центра в слабо неоднородном электростатическом поле.

В настоящей работе мы рассмотрим оптический переход электрона из зоны проводимости на глубокий точечный центр в поле заряженной дислокации. Учитываемые при этом многофононные процессы и туннелирование электронов объясняют, как будет видно из дальнейшего, некоторые особенности спектральных характеристик ДЛ кристаллов ZnSe, ZnS.

1. Постановка задачи, волновые функции и вероятность многофононного процесса

Электростатический потенциал дислокации в цилиндрической системе координат (ρ, φ, z) с осью z , направленной вдоль дислокации, имеет вид [9, 10]

$$U(\rho) = U_0 \ln(\rho_0/\rho), \quad a < \rho < \rho_0, \quad (1)$$

где $U_0 = 2e^2 f(T) / \varepsilon_0 a$, ε_0 — диэлектрическая постоянная, a — расстояние между атомами на дислокации, ρ_0 — радиус экранирования, $f(T)$ — зависящий от температуры T коэффициент заполнения дислокации электронами. Волновая функция зонного электрона в поле дислокации (1), нормированная на цилиндр радиусом R и длиной L_z , в квазиклассическом приближении дается выражением [10, 11]

$$\psi_1 = \left(\frac{k}{4\pi R L_z} \right)^{1/2} \frac{\exp(ik_z z)}{\sqrt{|k(\rho)|\rho}} \exp \left\{ - \int_{\rho}^{\rho'(k)} |k(\rho)| d\rho \right\}, \quad a < \rho < \rho(k). \quad (2)$$

В (2) k_z и k — волновые числа, соответствующие движению электрона вдоль и поперек оси дислокации, $\rho(k)$ — точка поворота, определяемая из условия

$$k(\rho) = \frac{1}{\hbar} \left\{ 2\mu \left[U(\rho) - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right] \right\}^{1/2} = 0,$$

μ — эффективная масса электрона в зоне. Волновая функция (2) описывает состояние электрона в зоне с проекцией орбитального момента на ось дислокации $m=0$ (s -состояние). Ввиду отталкивающей природы центробежного потенциала вероятность туннелирования частиц с $m \neq 0$ много меньше вероятности туннелирования в s -состоянии [11]. Поэтому мы ограничимся рассмотрением туннелирования электрона с $m=0$.

Потенциал глубокого точечного центра аппроксимируем трехмерной δ -функцией. Тогда волновая функция электрона, локализованного на центре, находящемся на расстоянии ρ_0 от дислокации в плоскости $z=0$, имеет вид [10]

$$\psi_2 = \left(\frac{\alpha}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\exp \{ -\alpha \sqrt{(\rho - \rho_0)^2 + z^2} \}}{\sqrt{(\rho - \rho_0)^2 + z^2}}, \quad (3)$$

где $\alpha = \sqrt{2\mu E_1^0} / \hbar$, $-E_1^0$ — отсчитываемая от дна зоны проводимости невозмущенная энергия основного s -состояния электрона на центре. Мы полагаем, что электрическое поле дислокации в области центра много меньше характерных атомных полей. Поэтому поле дислокации не изменит волновую функцию локализованного состояния, а только сдвинет уровень основного состояния $E_1 = E_1^0 - U(\rho_0)$.

Зонный электрон в отсутствие полярного эффекта не возмущает решетку, в то время как локализованный на глубоком центре электрон сильно искажает решетку в окрестности центра, что вызывает сдвиг нор-

мальных координат фононов. Следовательно, оптический переход носителей из зоны проводимости в локализованное состояние на центре будет сопровождаться выделением большого числа фононов. В рамках адиабатического подхода вероятность такого многофононного перехода возникает уже в первом порядке теории возмущений, поскольку переход происходит между собственными состояниями, относящимися к разным адиабатическим гамильтонианам. Вероятность многофононного процесса с передачей энергии ϵ при условии, что температура достаточно велика и (или) связь локализованного носителя с решеткой не мала, дается выражением [10]

$$g(\epsilon) d\epsilon = \left(\frac{1}{2\pi\hbar^2 c^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{(\epsilon - \Delta)^2}{2\hbar^2 c^2} \right\}. \quad (4)$$

В (4) параметр «тепловыделения» Δ характеризует энергию поляризации решетки и равен [10]

$$\Delta = \frac{3\pi^2}{2} \frac{\mu}{M} \left(\frac{E_c}{\hbar\omega_m} \right)^2 E_1^0,$$

где E_c — константа деформационного потенциала, M — масса элементарной ячейки, ω_m — максимальная (дебаевская) частота фононов. Величина дисперсии $\hbar^2 c^2$ в предельных случаях высоких и низких температур равна [10]

$$\hbar^2 c^2 = \begin{cases} 2\Delta T, & T \gg \hbar\omega_m, \\ \frac{\Delta\hbar\omega_m}{2} \left[1 + \frac{2\pi^2}{3} \left(\frac{T}{\hbar\omega_m} \right)^2 \right], & \hbar\omega_m \gg T \gg (\delta\mu s^2 E_1^0)^{1/2}, \end{cases} \quad (5)$$

s — скорость звука. Условие большого тепловыделения, при котором получено выражение для $g(\epsilon)$, предполагает, что при любых температурах $\hbar c \gg T$.

2. Вероятность электронного оптического перехода

При пластической деформации кристалла, согласно модели ДЛ [4, 6], в зоне проводимости создается некоторая концентрация избыточных носителей заряда. В области низких температур наряду с безызлучательными переходами этих носителей из зоны проводимости в связанное состояние существенны оптические переходы, сопровождающиеся испусканием света — люминесценцией. Причем, как уже отмечалось, переход на глубокий центр будет сопровождаться поляризацией решетки. Вероятность спонтанного излучения фотона с частотой Ω и поляризацией ϵ при этом равна

$$W = \int_0^\infty w(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon, \quad (6)$$

где

$$w(\epsilon) = \sum_{k, k_z} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e\hbar}{\mu c} \right)^2 \frac{8\hbar\Omega}{3\pi\epsilon_0 c} |m_{21}|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2\mu} + E_1 - \epsilon - \hbar\Omega \right). \quad (7)$$

Каждое слагаемое в (7) дает в дипольном приближении вероятность перехода электрона из зоны проводимости в связанное состояние на центре, суммирование ведется по всем возможным электронным состояниям в зоне; ϵ — передача энергии, обуславливающая поляризацию решетки.

В (7) $m_{21} = \int \psi_2^*(\mathbf{e}\nabla) \psi_1 d^3r$ — матричный элемент перехода из состояния ψ_1 в зоне в состояние ψ_2 , локализованное на глубоком центре. Геометрия нашей системы имеет два выделенных направления: ось дислокации z и направление на центр, пусть это будет ось x декартовой системы координат. Если центр находится на достаточно большом расстоянии ρ_0 от оси дислокации, так что $x^{-1} \ll \rho_0 \ll \rho_s$, то в области центра зонная волновая

функция ψ_1 будет изменяться только по этим двум выделенным направлениям. Это означает, что отличными от нуля будут матричные элементы перехода $m_{21}^{(z)}$ или $m_{21}^{(x)}$, соответствующие поляризации излучения по оси z или по оси x . Замечая, что основной вклад в интеграл для матричного элемента дает малая окрестность точки ρ_0 , получаем

$$m_{21}^{(z)} = \left(\frac{k}{4\pi RL_z}\right)^{1/2} \frac{2\sqrt{2}\pi}{z^{3/2}} \frac{k_z}{\sqrt{|k(\rho_0)|\rho_0}} \exp\left\{-\int_{\rho_0}^{\rho'(k)} |k(\rho)| d\rho\right\}, \quad e \parallel z,$$

$$m_{21}^{(x)} = \left(\frac{k}{4\pi RL_z}\right)^{1/2} \frac{2\sqrt{2}\pi}{z^{3/2}} \frac{k(\rho_0)}{\sqrt{|k(\rho_0)|\rho_0}} \exp\left\{-\int_{\rho_0}^{\rho(k)} |k(\rho)| d\rho\right\}, \quad e \parallel x. \quad (8)$$

Для вычисления вероятности спонтанного излучения фотона W нужно после подстановки (7) и (8) в (6) перейти от суммирования по зонным состояниям (k, k_z) к интегрированию с бoльцмановской функцией распределения. Интегрирование по ϵ в (7) из-за δ -функции элементарно. Результат интегрирования по k_z при $e \parallel z$ выражается через функции параболического цилиндра $D_{-3/2}(\tau)$, а при $e \parallel x$ через цилиндрические функции мнoго аргумента $K_{1/2}(\tau)$ [12]. Параметр τ , равный величине $[\hbar\sigma/T + (E_1 + \hbar^2 k^2/2\mu - \Delta - \hbar\Omega)/\hbar\sigma]$, в приближении большого тепловыделения при всех значениях температуры много больше единицы, поэтому можно воспользоваться асимптотическими выражениями для функций $D_{-3/2}(\tau)$ и $K_{1/2}(\tau)$ при $\tau \gg 1$. Тогда интеграл по k легко вычисляется методом перевала. Окончательное выражение для вероятности излучения фотона с поляризацией $e \parallel z$ и $e \parallel x$ соответственно имеет вид

$$W = W_0 \frac{\exp[-F(E_n)]}{\sqrt{|F''(E_n)|}} \begin{cases} 1, & e \parallel z, \\ \frac{U_0}{\hbar\sigma} \left(\ln \frac{\rho_n}{\rho_0} - \frac{E_n}{U_0}\right) \left(\frac{\hbar\sigma}{T} + \frac{E_n + E_1 - \Delta - \hbar\Omega}{\hbar\sigma}\right), & e \parallel x, \end{cases} \quad (9)$$

где

$$W_0 = \left(\frac{e\hbar}{c}\right)^2 \frac{16}{3\sqrt{2}\pi^3} \left(\frac{1}{\mu T}\right)^{3/2} \frac{n\Omega}{\varepsilon_0 c \omega^3 \rho_0 \hbar} \left(\frac{\hbar\sigma}{U_0}\right)^{1/2} \left(\ln \frac{\rho_n}{\rho_0} - \frac{E_n}{U_0}\right)^{-1/2} \times \\ \times \left(\frac{\hbar\sigma}{T} + \frac{E_n + E_1 - \Delta - \hbar\Omega}{\hbar\sigma}\right)^{-3/2}.$$

В (9) n — концентрация неравновесных электронов,

$$F(E) = 2 \frac{\sqrt{2\mu U_0}}{\hbar} \rho_n e^{-E/U_0} \gamma\left[\frac{3}{2}; \ln \frac{\rho_n}{\rho_0} - \frac{E}{U_0}\right] - \frac{(E + E_1 - \Delta - \hbar\Omega)^2}{2\hbar^2 \sigma^2} - \frac{E}{T},$$

$\gamma(n, x)$ — неполная гамма-функция [12]. В выражении для $F(E)$ первое слагаемое характеризует процесс туннелирования электрона в неоднородном поле дислокации, второе — многофононный процесс передачи энергии решетке. Перевальное значение E_n энергии электрона определяется из трансцендентного уравнения

$$\frac{\sqrt{2\mu U_0}}{\hbar} \rho_n e^{-E_n/U_0} \gamma\left[\frac{1}{2}; \ln \frac{\rho_n}{\rho_0} - \frac{E_n}{U_0}\right] - \frac{U_0(E_n + E_1 - \Delta - \hbar\Omega)}{\hbar^2 \sigma^2} - \frac{U_0}{T} = 0, \quad (10)$$

соответствующего условию $F'(E_n) = 0$.

3. Обсуждение результатов.

Численные расчеты

На основе выражений (9), (10) для вероятности спонтанного испускания фотона можно сделать определенные выводы о спектре и поляризации ДЛ. Именно: форма спектра излучения определяется многофононным процессом передачи энергии решетке и будет близкой к гауссовой. Искаже-

ние гауссовой формы спектра объясняется зависимостью перевальной энергии E_n от частоты Ω , однако можно ожидать, что искажение будет незначительным и ширина спектра излучения будет порядка $2\sqrt{2\ln 2}\hbar c$. Максимум спектра ДЛ достигается на частоте

$$\Omega_g = \frac{E_n + E_1 - \Delta}{\hbar} = \frac{E_1^0 - \Delta + E_n - U_0 \ln(\rho_s/\rho_0)}{\hbar}. \quad (11)$$

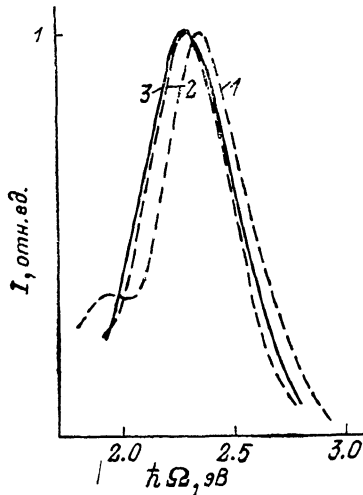
Нетрудно показать, что максимум спектра ФЛ недеформированного кристалла имеет место при

$$\Omega_\phi = (E_1^0 - \Delta)/\hbar. \quad (12)$$

Поскольку $E_n < U_0 \ln(\rho_s/\rho_0)$, то $\Omega_g < \Omega_\phi$. Таким образом, максимум ДЛ сдвинут в сторону меньших частот относительно максимума спектра ФЛ недеформированного кристалла на величину $\delta\Omega = [U_0 \ln(\rho_s/\rho_0) - E_n]/\hbar$.

Такой сдвиг экспериментально наблюдали в работе [4].

Более полное сравнение результатов экспериментального исследования [4] и теоретического расчета спектра ДЛ на основе выражений (9)–(10) требует привлечения численных методов. Для численного расчета спектра мы использовали типичные значения параметров полупроводниковых соединений A^2B^6 , на которых наблюдали явление ДЛ: $\mu \sim 0.17m_e$, $M \sim 10^{-21}$ г, $a \sim 4 \cdot 10^{-8}$ см, $\hbar\omega_m \sim 0.035$ эВ, $\varepsilon_0 \sim 10$, $\rho_s \sim 10^{-2}$ см,



Экспериментальные спектры ФЛ и ДЛ (1, 2) и теоретический спектр ДЛ (3). $\rho_0 = 100 \text{ \AA}$.

$f \sim 0.34$ (при $T = 300 \text{ K}$) [4]. При расчетах мы также использовали экспериментальное значение частоты максимума спектра ФЛ $\hbar\Omega_\phi = 2.35$ эВ [4]. Форма нормированного спектра ДЛ рассчитывалась для расстояния между точечным центром и дислокацией ρ_0 в интервале $50\text{--}120 \text{ \AA}$. Результаты расчета следующие: величина сдвига максимума спектра ДЛ относительно максимума спектра ФЛ $\hbar\delta\Omega$ изменяется от 0.154 до 0.066 эВ при изменении ρ_0 от 50 до 120 \AA ; ширина спектра порядка 0.50 эВ, что совпадает с оценкой ширины по гауссовой форме $2\sqrt{2\ln 2}\hbar c \approx 0.51$ эВ, и практически не зависит от ρ_0 . Для сопоставления экспериментальных и расчетных нормированных спектров ДЛ на рисунке представлен экспериментальный и расчетный спектры ДЛ. Неплохое совпадение экспериментальных и теоретических результатов для расстояния ρ_0 порядка $80\text{--}120 \text{ \AA}$ позволяет сделать вывод о том, что излучательная рекомбинация носителей происходит на точечных центрах, расположенных вокруг дислокации в области радиуса $80\text{--}120 \text{ \AA}$. Следовательно, радиус люминесценции, т. е. радиус высвечивающегося вокруг дислокации пятна, будет порядка $80\text{--}120 \text{ \AA}$. Величина радиуса люминесценции близка к величине эффективного радиуса взаимодействия, определенного как радиус области, в пределах которой точечные центры ионизируются дислокацией [4].

Излучательный переход носителя на точечный центр происходит, как мы выяснили, вблизи ядра дислокации, т. е. в области ее электростатического поля. В полупроводниках при излучении света в электрическом поле известны поляризаационные эффекты, при которых поляризация спонтанного излучения соответствует параллельному расположению электриче-

ского вектора световой волны и вектора напряженности электрического поля [13]. Можно ожидать, что подобным образом под действием электрического поля дислокации ДЛ будет поляризованной.

Действительно, поляризация излучения в элементарном акте задается направлением квазиимпульса носителя. Если распределение квазиимпульсов захватываемых носителей анизотропно, то возникает поляризация излучения. При ДЛ процесс излучательной рекомбинации носителя связан с туннельным переходом электрона из зоны проводимости на центр. Вероятность захвата на центр будет больше у тех носителей, для которых туннельный путь под электростатическим барьером дислокации будет меньше. Это будут носители, туннелирующие к центру по оси x . Т. е. в элементарном акте в основном участвуют носители, квазиимпульс которых направлен по радиальному направлению от центра к дислокации, а поэтому соответствующее излучение будет поляризованным. Поляризация излучения определяется поляризацией испущенного фотона. Отношение вероятности излучения фотона с поляризацией $e \parallel x$ к вероятности излучения фотона с поляризацией $e \parallel z$ равно

$$\frac{U_0}{\hbar\sigma} \left(\ln \frac{\rho_3}{\rho_0} - \frac{E_n}{U_0} \right) \left(\frac{\hbar\sigma}{T} + \frac{E_n + E_1 - \Delta - \hbar\Omega}{\hbar\sigma} \right) \gg 1$$

(в квазиклассическом приближении величина $[\ln(\rho_3/\rho_0) - E_n/U_0]$ не может быть малой [10]). Следовательно, мы получили, что в элементарном акте ДЛ излучается линейно-поляризованный фотон с поляризацией, направленной преимущественно параллельно радиальному направлению от оси дислокации на центр. Следует, однако, учитывать, что ДЛ связана с большим числом элементарных актов излучательного захвата на точечных центрах. Поскольку центры распределены вокруг дислокации однородно, то вектор напряженности электрического поля деформационного излучения будет перпендикулярен оси дислокации и изотропен в плоскости, перпендикулярной оси дислокации. В связи с этим результатом представляет интерес проведение экспериментальных исследований поляризации ДЛ.

Таким образом, учитываемые нами в рамках модели ДЛ [4, 6] многофононность процесса и туннелирование носителей объясняют форму и ширину спектра, а также сдвиг спектра ДЛ по отношению к спектру ФЛ недеформированного кристалла и позволяют предсказать поляризационные эффекты. Неплохое соответствие экспериментальных результатов [4] и теоретических расчетов настоящей работы подтверждает модель ДЛ, предложенную в работах [4, 6].

Авторы признательны С. И. Бредихину, А. Д. Гладуну, В. Я. Кравченко, Ю. А. Осипьяну за обсуждение полученных результатов и ценные замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бредихин С. И., Шмурак С. З. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 12. С. 709—713.
- [2] Бредихин С. И., Осипьян Ю. А., Шмурак С. З. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. № 2. С. 750—755.
- [3] Бредихин С. И., Шмурак С. З. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 4. С. 1460—1469.
- [4] Бредихин С. И., Шмурак С. З. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 3. С. 1028—1037.
- [5] Бредихин С. И., Глушук О. А., Шмурак С. З. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 8. С. 2249—2254.
- [6] Bredikhin S. I., Shmurak S. Z. // J. de Physique. 1983. V. 44. N 9. P. C4183—188.
- [7] Келдыш Л. В. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 10. С. 994—1003; 1958. Т. 34. № 4. С. 962—968.
- [8] Куджмаускас, Ш. П. // Лит. физ. сб. 1976. Т. 16. № 4. С. 549—557.
- [9] Вардамян Р. А. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 6. С. 2313—2318.
- [10] Вардамян Р. А. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 1. С. 288—295.
- [11] Вардамян Р. А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. № 6. С. 2241—2248.
- [12] Градштейн И. С., Рыжик И. М. // Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений // М., 1971. 1100 с.
- [13] Царенков Б. В., Гладкий Б. И. // ФТП. 1969. Т. 3. № 7. С. 1036—1038.