

Спектры внутризонной люминесценции диэлектриков и полупроводников, возбуждаемых импульсными пучками электронов или электрическим полем

© Ф.А. Савихин, В.П. Васильченко*

Институт физики Академии наук Эстонии,
ЕЕ 2400 Тарту, Эстония

*Тартуский университет,
ЕЕ 2400 Тарту, Эстония

(Поступила в Редакцию 18 октября 1996 г.)

В температурном интервале 80–760 К выявлены особенности спектров внутризонной люминесценции широкощелевых диэлектриков (KI, KBr, CsCl и др.) и полупроводников (GaP, CdS, α -SiC и ZnS). Спектры внутризонной люминесценции сопоставлены со спектрами предпробойной электролюминесценции поверхностно-барьерных диодных структур GaP и α -SiC и электролюминесцентного индикатора с пленкой ZnS. В щелочно-галогидных кристаллах коротковолновая граница внутризонной люминесценции $h\nu_m$ меньше ширины запрещенной зоны E_g и определяется сложными экситонными процессами. В полупроводниках с непрямыми переходами $h\nu_m > E_g$. Различия в спектрах внутризонной люминесценции и внутризонной предпробойной электролюминесценции объясняются разным распределением горячих носителей заряда по уровням разрешенных зон и разной максимальной энергией носителей, участвующих в формировании спектров.

1. Кроме многих разновидностей экситонной и рекомбинационной люминесценции для диэлектриков с шириной запрещенной зоны $E_g > 4$ eV в последние годы изучается еще один вид собственного свечения, обусловленного излучательными переходами электронов (дырок) между уровнями зоны проводимости (валентной зоны). Детальное исследование этого вида широкополосного свечения в области 2–6 eV в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) проведено Вайсбурдом с сотрудниками [1,2]. Такое свечение получило название внутризонной люминесценции (ВЗЛ). ВЗЛ в ЩГК в более далекой ультрафиолетовой области изучена в [3–6]. В [1,2] ВЗЛ связывается с прямыми переходами в зоне проводимости; ее коротковолновая граница располагается в области энергий фотонов $h\nu_m \sim 2E_g$. Согласно [7], длительность затухания τ ВЗЛ не превышает 10 ps. Подтверждение природы ВЗЛ в ЩГК приведено в [8], где при возбуждении лазерами в области междузонных переходов не обнаружено ВЗЛ, а также в [9], где при облучении KBr синхротронным излучением зарегистрировано резкое ослабление интенсивности ВЗЛ в области размножения электронных возбуждений в результате создания вторичных электронно-дырочных ($e-h$) пар. ВЗЛ наблюдается также в оксидных кристаллах [10] и высокотемпературных сверхпроводниках [11] и связывается с излучательными переходами в валентной зоне. По коротковолновой границе спектра ВЗЛ удалось определить ширины валентных зон и проследить за скачкообразным изменением состояния почти заполненной зоны сверхпроводников при переходе их в сверхпроводящее состояние.

В полупроводниковых материалах с $E_g < 4$ eV данные о ВЗЛ отсутствуют, но в них изучается свечение с близкими характеристиками — внутризонная предпробойная электролюминесценция (ВПЭЛ).

Оно возникает при приложении к p/n -переходу обратного напряжения. Исследование ВПЭЛ диодных структур на основе кремния начато Ньюменом [12]. Им же впервые природа ВПЭЛ с $h\nu < E_g$ связана с внутризонными излучательными переходами. Детальное исследование ВПЭЛ поверхностно-барьерных диодов проведено Косяченко [13,14]. Им показано, что спектры ВПЭЛ удовлетворительно описываются при предположении, что ускоренные полем носители заряда совершают не прямые переходы, взаимодействуя в основном с акустическими фононами. Коротковолновая граница спектра определяется пороговой энергией E_{th} ударной ионизации среды. В приближенной теории ударной ионизации [15] $E_{th} = E_g(2m_e + m_h)/(m_e + m_h)$, где m_e и m_h — соответственно эффективные массы электронов и дырок. Поскольку ЩГК и полупроводники значительно отличаются по эффективным массам дырок, а также по другим свойствам (например, существованием автолокализованных экситонов и дырок), эти различия, несомненно, должны проявиться и в спектрах ВЗЛ. Мы поставили целью выявить эти особенности ВЗЛ ЩГК и полупроводников, а также сопоставить спектры ВЗЛ и ВПЭЛ полупроводниковых материалов.

Из-за низкого энергетического выхода ВЗЛ в диэлектриках (10^{-3} – 10^{-5} eV/eV) основная трудность ее изучения при умеренных мощностях возбуждения состоит в необходимости использовать кристаллы высокой чистоты и тщательно отделять ее от других собственных и примесных свечений, имеющих обычно более длительное, чем ВЗЛ, послесвечение. В данной работе использовались наиболее чистые (доступные нам) кристаллы, применялась экспериментальная методика регистрации быстрых свечений с временным разрешением $\tau_r \geq 2$ ns

в широких температурном (80–760 К) и спектральном (1–7.5 eV) интервалах.

2. Объектами нашего исследования были монокристаллы KI, KBr [16], KCl и RbCl [4], CsCl [5,6] и др. ЦГК высокой чистоты были выращены по специальной методике [17]. Были изучены также номинально чистые монокристаллы GaP, CdS, α -SiC, ZnS, поверхностно-барьерные диоды GaP и α -SiC, в которых для вывода свечения в качестве одного из электродов использована кварцевая пластинка с нанесенным слоем SnO₂, и тонкопленочный электролюминесцентный индикатор, в котором пленка ZnS заключена между диэлектрическими слоями Y₂O₃ и слоями ZnO₂.

Спектры быстрой люминесценции ($\tau < 2$ ns) регистрировались по описанной в [4] методике. Облучение образцов осуществлялось одиночными импульсами пучка электронов ускорителя ГИН-600 (300 keV, 100 A/cm², 3 ns), разработанного Месяцем и Ковальчуком [18]. Спектры поверхностно-барьерных диодов регистрировались при приложении обратного напряжения в 2–5 V, а спектры индикатора — при приложении биполярного импульсного напряжения (200 V, 45 μ s, 1 kHz). Разложение свечения осуществлялось двойными монохроматорами ДМР-3, ДМР-4 или вакуумным монохроматором ВМР-2. В качестве приемников излучения использовались фотоумножители ЕМ1 9863 В/Q с кварцевым окном, ФЭУ-38, ФЭУ-39 или охлаждаемый сернисто-свинцовый фоторезистор. Соответствующие поправки в спектры внесены. Измерение спектров поглощения проведено на спектрофотометре Specord M40.

3. На рис. 1 представлены измеренные нами начальные участки спектров поглощения и спектры быстрого свечения ($\tau < 2$ ns) монокристалла KI при различных температурах. Начальные участки спектров поглощения хорошо совпадают с приведенными в [19]. Спектр быстрого свечения KI состоит из практически не зависящего от энергии фотонов $h\nu$ и температуры свечения,

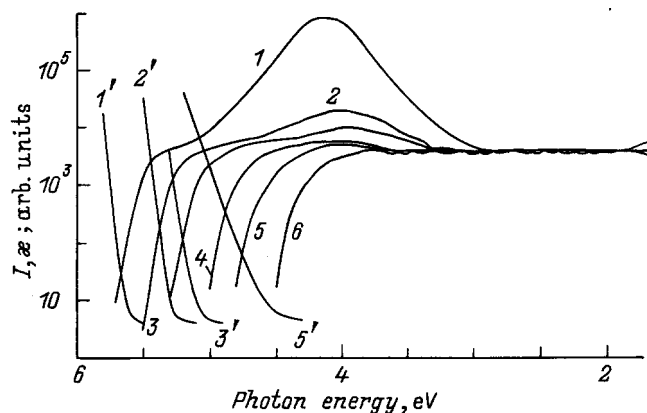


Рис. 1. Спектры люминесценции (1–6) монокристалла KI при импульсном облучении электронным пучком и начало собственного поглощения (1'–5') при различных температурах. T (К): 1, 1' — 80, 2, 2' — 300, 3, 3' — 380, 4 — 460, 5, 5' — 560, 6 — 760.

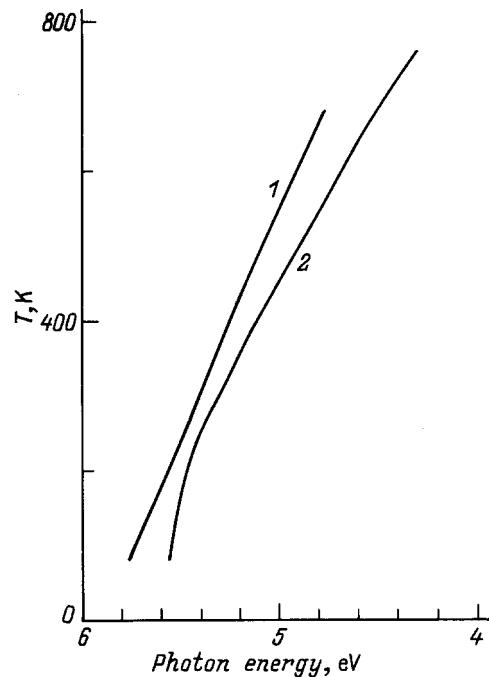


Рис. 2. Зависимость от температуры собственного поглощения на уровне $\kappa d = 1.6(I)$ и пятикратного спада интенсивности люминесценции относительно ее интенсивности при 3 eV (2).

связываемого с внутризонными переходами электронов в зоне проводимости [1,2], и частично потушенного при высоких температурах σ -свечения автолокализованных экситонов с $\tau < 2$ ns [20,21]. По нашим оценкам, выход ВЗЛ в KI составляет $2 \cdot 10^{-4}$ eV/eV. Коротковолновая область спектра в основном определяется ВЗЛ. Существенно, что во всем измеренном температурном интервале начало спада интенсивности ВЗЛ в KI располагается при меньших $h\nu$, чем следовало бы ожидать при реабсорбции ВЗЛ фундаментальным поглощением. При этом следует учесть, что при использованной геометрии эксперимента максимальный пробег электронов с энергией 300 keV не превышает 150 μ m. Для большей наглядности на рис. 2 представлены температурное смещение спада интенсивности ВЗЛ на уровне $I = 0.2I_0$, где I_0 — интенсивность ВЗЛ в области 3 eV, и температурное смещение края собственного поглощения на уровне $\kappa d = 1.6$ при $d = 150 \mu$ m, приводящее к падению интенсивности излучения в результате реабсорбции в 5 раз. Более раннее начало коротковолнового спада интенсивности ВЗЛ, чем следовало бы ожидать при реабсорбции свечения собственным поглощением, характерно для всех измеренных нами ЦГК (см. также [4–6,9]). Например, для кристалла KBr при 300 К коротковолновая граница ВЗЛ располагается при 6.1 eV [16], а фундаментальное поглощение простирается на достаточно для реабсорбции ВЗЛ уровне лишь до 6.25 eV [19].

4. Возникающее при облучении быстрыми электронами полупроводниковых монокристаллов широкополос-

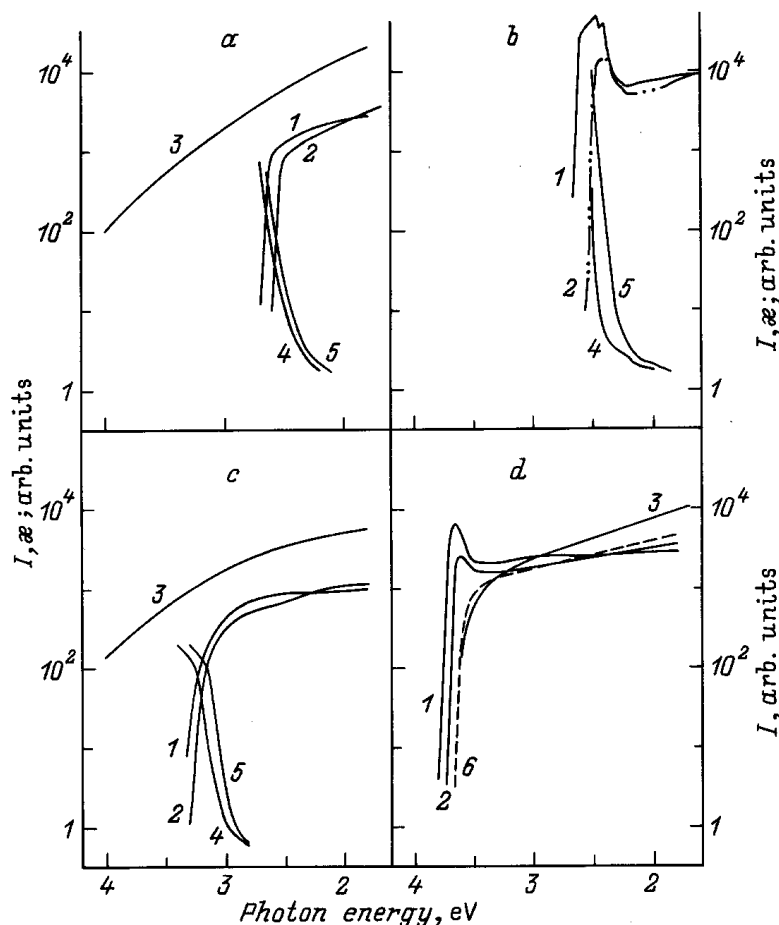


Рис. 3. Спектры внутризонной люминесценции (1, 2, 6) при облучении импульсными пучками электронов монокристаллов GaP (a), CdS (b), α -SiC (c) и ZnS (d) и начало собственного поглощения (4, 5) при 80 (1, 4), 300 (2, 5) и 380 К (6). 3 — спектры внутризонной предпробойной люминесценции при 300 К.

ное свечение с $\tau < 2$ ns (рис. 3) имеет следующие оценочные абсолютные выходы: GaP — $2 \cdot 10^{-5}$, CdS — $8 \cdot 10^{-5}$, α -SiC — $5 \cdot 10^{-5}$, ZnS — $2 \cdot 10^{-4}$ eV/eV. По всем характерным признакам (энергетический выход, короткое τ , крайне слабая зависимость интенсивности от температуры, широкий спектр) — это ВЗЛ. Спектры ВЗЛ полупроводников отличаются от спектров ВЗЛ ШГК двумя особенностями. Первая из них заключается в том, что резкий коротковолновый спад интенсивности ВЗЛ полупроводников несомненно связан с реабсорбцией ВЗЛ фундаментальным поглощением (рис. 3). Вследствие относительно медленного подъема поглощения в материалах с непрямыми переходами удается регистрировать фотоны с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны для непрямых переходов (2.2 eV в GaP и 2.86 eV в α -SiC при 300 К). В прямозонных полупроводниках (CdS, ZnS) резкий рост собственного поглощения ограничивает регистрацию фотонов с $h\nu > E_g$, а в области $h\nu < E_g$ на спектр ВЗЛ накладываются известные полосы "краевого" свечения. В спектре быстрого свечения непрокаленного порошка ZnS "краевое" свечение отсутствует.

Вторым отличием спектров ВЗЛ полупроводников является монотонный рост ее интенсивности с уменьшением энергии фотонов при $h\nu < E_g$. Этот рост более отчетливо выражен в полупроводниках с меньшей E_g и при повышенных температурах. В монокристаллах α -SiC и ZnS при 80 К рост интенсивности ВЗЛ в области $h\nu < E_g$ практически отсутствует.

Сравнение спектров ВЗЛ при облучении быстрыми электронами и спектров ВПЭЛ обратносмещенных диодов (кривые 2, 3 на рис. 3, a и c) показывает, что в области $h\nu < E_g$ они удовлетворительно коррелируют между собой. Различие в области $h\nu < E_g$ обусловлено в первую очередь разными толщинами излучающих слоев ($< 10^{-4}$ см в поверхностно-барьерных диодах и $\sim 10^{-2}$ см при облучении быстрыми электронами). Наиболее резкие различия в спектрах ВЗЛ и ВПЭЛ наблюдаются для образцов ZnS.

5. При расчете основных свойств ВЗЛ ШГК предполагается [1,2], что вклад в свечение вносят лишь электроны с энергией, равной или меньшей пороговой (E_{th}) для ударной или Оже-ионизации среды. Далее считается, что после каскадного размена энергии быстрого электрона

начальное состояние всех одочастичных состояний ниже E_{th} равновероятно, т.е. распределение электронов по уровням зоны проводимости определяется плотностью состояний. Детальное исследование фотонного умножения в ЦГК показало [22], что процесс размножения электронных возбуждений в них происходит не только с созданием вторичных $e-h$ -пар, но и с рождением вторичных свободных и автолокализованных экситонов. При этом из-за большой эффективной массы дырок квантовый выход рекомбинационной люминесценции удваивается уже при энергии фотонов, незначительно превышающей значение $2E_g$. Так, в КИ при 8 К энергия E_{th} рождения вторичных $e-h$ -пар около 14 eV, т.е. при энергии фотоэлектронов 8.7 eV ($1.35E_g$) относительно дна зоны проводимости. Это значительно ниже использованного в [1,2] значения $2E_g$. Используя реальную величину $1.35E_g$, получаем более узкую область независимости интенсивности ВЗЛ от $h\nu$, и начало ее коротковолнового спада в КИ следует ожидать уже при 4.5 eV. Экспериментально наблюдаемый спад при больших E_g может быть обусловлен наложением на спектр ВЗЛ быстрых свечений одногалоидных экситонов [4,9] и двухгалоидных автолокализованных экситонов, не отделимых от ВЗЛ из-за недостаточно высокого временного разрешения установки. Несомненно, самая коротковолновая часть спектра ВЗЛ искажена наложением "Урбаховского" хвоста собственного поглощения, связанного с прямым созданием экситонов в автолокализованном состоянии [19]. Более резкий коротковолновый спад интенсивности ВЗЛ при 80 К может быть объяснен тем, что при использованных плотностях возбуждения возникает короткоживущее поглощение на длинноволновом крае собственного поглощения [23]. Оно связывается с созданием при мощном возбуждении второго экситона вблизи автолокализованного экситона в одном импульсе, что создает коротковолновое поглощение на 0.15 eV ниже обычного экситонного поглощения. Для более детального сравнения экспериментальных спектров с теоретическими необходим расчет с учетом особенностей размножения электронных возбуждений и электрон-фононного взаимодействия в ЦГК.

6. В полупроводниковых материалах $m_e/m_h \sim 1$, а размножение электронных возбуждений происходит с созданием вторичных $e-h$ -пар. Пороговая энергия создания вторичных $e-h$ -пар по упрощенной теории ударной ионизации [15] равна $1.5E_g$. В [24] показано, что при строгом учете структуры зон для кремния ($m_e \sim m_h$) $E_{th} = 1.2$ eV, что лишь незначительно превышает значение $E_g = 1.1$ eV для непрямых переходов, т.е. для начала размножения достаточно выполнения только закона сохранения энергии. Тем не менее из-за условия сохранения квазиимпульса эффективность генерации вторичных $e-h$ -пар достигает единицы в Si при значениях энергии первичных электронов $E = 3E_g$ относительно дна зоны проводимости; рост квантового выхода фотоионизации начинается при $h\nu \sim 3$ eV и удваивается при $h\nu \sim 4$ eV при 300 К [25]. Как показано в [26], экспериментальное

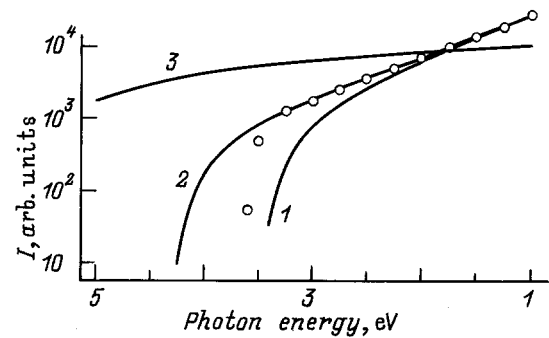


Рис. 4. Рассчитанные по [14] спектры внутрizonной предпороговой электролюминесценции ZnS при максимальной энергии электронов в зоне проводимости 3.5 (1), 4.3 (2) и 7 eV (3). Кружками представлен экспериментальный спектр для электролюминесцентного индикатора с пленкой ZnS, измеренный при 300 К.

значение коротковолновой границы спектра ВПЭЛ в Si составляет 3.2 eV. Следовательно, в полупроводниковых материалах максимальная энергия E_{max} электронов, участвующих в формировании спектров ВЗЛ и ВПЭЛ, определяется неравенством $E_g < E_{max} < 3E_g$. Экспериментально наблюдаемое ограничение спектров ВЗЛ (ВПЭЛ) собственным поглощением получает, таким образом, естественное объяснение.

Теория ВПЭЛ обратносмещенных диодных структур исходит из того, что при приложении обратного поля к p/n -переходу распределение носителей по состояниям зоны пропорционально $E^{1/2}$ [14]. Значение E_{max} определяется градиентом поля на p/n -переходе и условиями ударной или Оже-ионизации среды. Поэтому при $E_{max} < 3E_g$ вид и форма спектра зависят от приложенного напряжения. Такая зависимость спектра от приложенного напряжения приведена в [27]. На рис. 4 представлены рассчитанные по [14] спектры ВПЭЛ ZnS при значениях $E_{max} = 3.5, 4.3$ и 7 eV. Там же приведены экспериментальные данные для электролюминесцентного индикатора, измеренные при 300 К. Видно, что с увеличением E_{max} при $h\nu < E_g$ наклон спектра уменьшается из-за повышения интенсивности в коротковолновой области. В области $h\nu = 1.5-3.5$ eV экспериментальный спектр совпадает с расчетным при $E_{max} = 4.3$ eV (различие спектров в более коротковолновой области естественно связать с реабсорбцией излучения собственным поглощением). Таким методом получены следующие значения E_{max} (в eV) для индикатора ZnS: при 100 К — 4.48 ($1.185E_g$), 150 К — 4.46 ($1.186E_g$), 200 К — 4.43 ($1.184E_g$), 250 К — 4.39 ($1.18E_g$), 300 К — 4.43 ($1.16E_g$), 350 К — 4.17 ($1.13E_g$). Для поверхностно-барьерного диода GaP $E_{max} = 3.48$ eV ($1.55E_g$), для α -SiC $E_{max} = 3.77$ eV ($1.28E_g$). Во всех случаях появление ВПЭЛ сопровождается усилением тока, свидетельствующим о размножении носителей ускоренными полем электронами. Различие спектров ВЗЛ и ВПЭЛ обусловлено в первую очередь разным распределением

электронов по энергиям и значением E_{\max} , а именно при возбуждении полем E_{\max} ограничивается градиентом поля, тогда как при возбуждении электронами 300 keV рождаются вторичные электроны широкого диапазона энергий вплоть до максимальной. В этом смысле спектр ВЗЛ является предельно достижимым спектром ВПЭЛ. Наиболее резкие различия спектров ВЗЛ и ВПЭЛ ZnS могут быть связаны с тем, что в электролюминесцентном индикаторе электрическое поле в пленке ZnS практически стабилизируется на уровне $1.3 \cdot 10^6$ V/cm (независимо от приложенного напряжения [28]) и тем самым ограничивается E_{\max} .

7. Из изложенного следует, что в широкощелевых ЦГК с автолокализующимися экситонами среднего и малого радиуса коротковолновая граница ВЗЛ связана не с созданием горячими электронами вторичных электронно-дырочных пар, а с созданием вторичных свободных и автолокализованных экситонов. При умеренно мощных возбуждениях следует учитывать и создание экситонов около автолокализованных.

ВЗЛ и ВПЭЛ полупроводниковых материалов удовлетворительно объясняются в развитой в [14] теории, согласно которой эти свечения связываются с прямыми внутризонными переходами с преимущественным взаимодействием "горячих" носителей с акустическими фононами.

Различие спектров ВЗЛ и ВПЭЛ объясняется различием в максимальных энергиях "горячих" электронов, участвующих в формировании спектров. Из-за специфики процесса размножения вторичных $e-h$ -пар коротковолновая граница спектров ВЗЛ и ВПЭЛ полупроводников определяется неравенством $E_g < h\nu_{\max} < 3E_g$.

Авторы выражают глубокую благодарность академику Ч.Б. Лущику за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Д.И. Вайсбурд, Б.Н. Семин, Э.Г. Таванов и др. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Наука, Новосибирск (1982). 227 с.
- [2] Д.И. Вайсбурд, Б.Н. Семин. Изв. РАН. Сер. физ. **56**, 2, 103 (1992).
- [3] В.В. Мюрк. Тр. ИФ АН ЭССР **53**, 122 (1982).
- [4] И.В. Битов, Ф.А. Савихин. Тр. ИФ АН ЭССР **61**, 93 (1987).
- [5] К.У. Ибрагимов, Ф.А. Савихин. ФТТ **35**, 6, 1474 (1993).
- [6] A. Lushchik, E. Feldbach, A. Frorip, K. Ibragimov, F. Savikhin, Ch. Lushchik. J. Lumin. **63**, 273 (1995).
- [7] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. Письма в ЖЭТФ **47**, 2, 116 (1988).
- [8] Д.И. Вайсбурд, П.А. Пальянов, Б.Н. Семин. ДАН **333**, 4, 452 (1993).
- [9] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик, Е.А. Васильченко, Ф.А. Савихин. ФТТ **37**, 2, 525 (1995).
- [10] И.В. Битов, И.А. Мерилоо, Ф.А. Савихин. Тр. ИФ АН ЭССР **67**, 7 (1990).
- [11] Ч.Б. Лущик, Ф.А. Савихин, Е.Х. Фельдбах, И.А. Мерилоо. ФНТ **17**, 10, 687 (1991).
- [12] R. Neuman. Phys. Rev. **100**, 2, 700 (1995).
- [13] Л.А. Косяченко. ЖТФ **52**, 4, 779 (1982).
- [14] Л.А. Косяченко. Учен. зап. ТГУ **665**, 12 (1983).
- [15] Э.Р. Ильмас, Ч.Б. Лущик. Тр. ИФ АН ЭССР **34**, 5 (1965).
- [16] A. Lushchik, Ch. Lushchik, F. Savikhin, E. Vasil'chenko. Rad. Effects and Defects in Solids **135**, 263 (1995).
- [17] Н.Е. Лущик, А.А. Маароос, О.А. Никифорова, А.Г. Фрорип, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **61**, 7 (1987).
- [18] Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков / Под ред. Г.А. Месяца. Новосибирск (1976). 235 с.
- [19] T. Tomiki, T. Miyata, H. Tsukamoto. Z. Naturforsch. **29a**, 1, 145 (1974).
- [20] M.N. Kabler. Phys. Rev. **136**, 5A, 1296 (1964).
- [21] I.M. Blair, D. Pooley, D. Smith. J. Phys. C: Solid State Phys. **5**, 12, 1537 (1972).
- [22] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Rev. **B53**, 9, 5379 (1996).
- [23] R.T. Williams, M.N. Kabler. Solid State Commun. **10**, 1, 49 (1972).
- [24] Lu Yi, Sah Chih-Tang. Phys. Rev. **B52**, 8, 5657 (1995).
- [25] В.С. Вавилов. Действие излучений на полупроводники. М. (1963). С. 78.
- [26] A.G. Chynoweth, K.G. McKay. Phys. Rev. **102**, 2, 369 (1956).
- [27] Г.Ф. Холуянов. ФТТ **3**, 11, 3314 (1961).
- [28] В.П. Васильченко, Л.Л. Матизен, М.А. Войханский. Учен. зап. ТГУ **779**, 32 (1987).