

©1994

ВЛИЯНИЕ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ ПРИЛИПАНИЯ НА ЛЮКС-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЭЛЕКТРИКА ПРИ ДВУХФОТОННОМ ПРИМЕСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

М.Б.Мельников

Рассмотрены люкс-амперные характеристики диэлектрика с глубокими двухфотонно ионизируемыми примесными центрами и однофотонно ионизируемыми уровнями прилипания. Показан степенной характер зависимости плотности тока j от интенсивности фотовозбуждения P : $j \sim P^k$, где k может принимать значения от $1/2$ до 2 , кратные $1/2$, причем конкретная величина k определяется как соотношением равновесных концентраций центров рекомбинации и уровней прилипания в образце, так и зарядовыми состояниями, в которых могут находиться последние. Исследовано влияние дополнительной инфракрасной подсветки на вид $j(P)$. Результаты хорошо согласуются с последними измерениями фототока, проведенными на широкозонных ($E_g = 5$ eV) кристаллах $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$.

Недавно [1] были измерены стационарные люкс-амперные характеристики широкозонных ($E_g = 5$ eV) диэлектриков $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7\text{O}_{15}:\text{Cr}$ (LGO : Cr) при изменении интенсивности фотовозбуждения на длине волны $\lambda = 514.5$ nm от 1 до 10^4 W/cm². Обнаружено, что в чистых образцах LGO:Cr во всем исследованном диапазоне с точностью до погрешности измерений наблюдается строго квадратичная зависимость плотности фототока j от интенсивности накачки P : $j \sim P^2$, а при наличии в образце примеси-соактиватора (Mg) — зависимость типа $j \sim P^{3/2}$. Результаты интерпретированы авторами [1] с учетом двухфотонной генерации и наличия в образце глубоких уровней прилипания. Согласно [2,3], фотопроводимость в подобных материалах связана с фотостимулированной перезарядкой примесных ионов (Cr^{3+}) и соответственно зависит от содержания последних в кристалле и от их зарядового состояния. В [3] показано, что фотоионизация примесных центров в LGO двухфотонная.

В настоящей работе рассмотрены стационарные люкс-амперные характеристики диэлектрика при двухфотонном возбуждении монополярной (электронной) примесной проводимости в зависимости от концентрации и возможных зарядовых состояний однофотонно возбуждаемых уровней прилипания. Контакты полагаются омическими, объемный заряд в кристалле — незначительным, так что ток пропорционален напряжению на контактах и концентрации свободных носителей, темновая проводимость полагается пренебрежимо малой, что соответствует условиям эксперимента [1].

1. Уровни локальных центров и процессы в кристалле

Будем принимать во внимание уровни и процессы, изображенные на рисунке. Обозначим: N^0 — равновесная (темновая) концентрация неионизованных глубоких центров, N — их текущая (при наличии фотовозбуждения) концентрация, N^{ex} — концентрация возбужденных (поглотивших один фотон и еще не релаксировавших) глубоких центров, N_+^0 и N_+ — равновесная и текущая концентрации ионизованных глубоких центров, N_s и n_s — концентрации центров прилипания и электронов на них соответственно, σ — сечение фотоиндуцированного перехода глубокого центра из основного состояния в возбужденное, σ_{ex} — сечение фотоионизации возбужденного состояния глубокого центра, σ_s — сечение фотовозбуждения электрона с уровня прилипания, θ и θ_s — величины, обратные произведениям средней скорости свободного электрона на сечение его захвата ионизованным глубоким центром и уровнем прилипания соответственно, P — интенсивность фотовозбуждения, τ — время спонтанного распада возбужденного состояния. Коэффициент примесного поглощения будем считать достаточно малым для того, чтобы фотовозбуждение было однородным. Отметим, что, как и обычно [4], уровень прилипания мелок по сравнению с глубоким центром, но лишь в том смысле, что последний может породить свободный носитель только в результате двухфотонного, а первый — в результате однофотонного поглощения. Однако рассматриваемый центр прилипания глубок в том смысле, что вероятность термостимулированного выброса носителя с него пренебрежимо мала.

В принятой схеме фотон с энергией $h\nu$, такой, что $E_D^{ex}, E_D - E_D^{ex}, E_s < h\nu \ll E_D$ (обозначения см. на рисунке; энергия отсчитывается от дна зоны проводимости), может 1) перевести глубокий центр из основного состояния в возбужденное ($DL_{gr} + h\nu = DL_{ex}$); 2) превратить глубокий центр в возбужденном состоянии в ионизованный глубокий

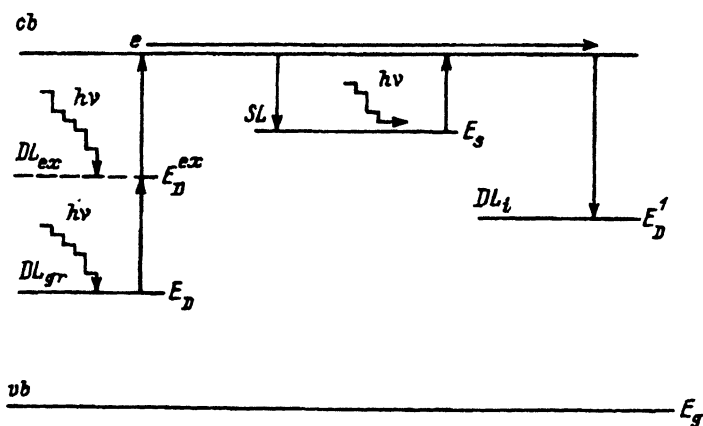


Схема уровней и электронных переходов в диэлектрике при двухфотонном примесном возбуждении.

DL — глубокий центр (DL_{gr} — в основном состоянии, DL_{ex} — в возбужденном), DL_i — ионизованный глубокий центр, SL — уровень прилипания, cb — зона проводимости, vb — валентная зона, $h\nu$ — квант фотовозбуждения. Уровни энергии отсчитываются от дна зоны проводимости.

центр, породив при этом свободный электрон ($DL_{ex} + h\nu = DL_i + e$); 3) перебросить электрон с уровня прилипания (если он там найдется) в зону проводимости ($(SL + e) + h\nu = SL + e$). Возбужденный глубокий центр, кроме фотоиндуцированного превращения в ионизованный, может 4) спонтанно релаксировать за время τ в основное состояние ($DL_{ex} = DL_{gr}$). Появляющиеся в процессах 2), 3) свободные электроны с концентрацией n дрейфуют в электрическом поле \mathcal{E} , создавая ток $j = e\mu n\mathcal{E}$ (μ — подвижность), пока не покинут зону проводимости одним из следующих способов: 5) захват на уровень прилипания ($e + SL = (e + SL)$), 6) рекомбинация на ионизованный глубокий центр с превращением его в неионизованный центр в основном состоянии ($e + DL_i = DL_{gr}$). Рекомбинацией с образованием возбужденного глубокого центра пренебрежем; можно показать, что она принципиально не изменит результат рассмотрения, если время спонтанной релаксации τ не слишком велико.

В стационарном случае процессы 1)–6) описываются известными уравнениями

$$\sigma_{ex}N_{ex}P - nN_+/\theta = 0, \quad (1a)$$

$$\sigma_{ex}N_{ex}P + N_{ex}/\tau - \sigma NP = 0, \quad (1b)$$

$$\sigma_s N_s P - n(N_s - n_s)/\theta_s = 0, \quad (1c)$$

которые надо дополнить законом сохранения общего количества глубоких центров

$$N + N_{ex} + N_+ = N^0 + N_+^0 \quad (1d)$$

и законом сохранения заряда

$$n + n_s - n_s^0 = N_+ - N_+^0, \quad (1e)$$

где n_s^0 — темновая концентрация электронов на уровне прилипания.

2. Основные результаты

Здесь необходимо остановиться на величине n_s^0 , от которой будет существенно зависеть условие задачи. Очевидно, она определяется теми зарядовыми состояниями, в которых может находиться уровень прилипания. Мы рассмотрим два типа уровней.

I) $n_s^0 = 0$, т.е. уровни прилипания в темноте пусты. Это означает, что SL — уровни «акцепторного» типа в том смысле, что они могут находиться в зарядовых состояниях D_0 и D_- , захватывая (на свету) электроны с «доноров» DL . (Отметим, что SL не являются при этом акцепторами в полном смысле, придаваемом этому термину в полупроводниках, так как их наличие не порождает дырочной проводимости).

II) $n_s^0 = N_s$, т.е. уровни прилипания в темноте полностью заняты электронами. Это означает, что SL — уровни «донорного» типа в том смысле, что они могут находиться в зарядовых состояниях D_0 и D_+ , а на свету отдают электроны. (Строго говоря, название «уровни прилипания» к таким уровням подходит лишь в условиях весьма сильного фотовозбуждения).

Обычно [5] центры типа I образуют примеси, сродство которых к электрону больше, чем у элементов исходной решетки, а центры типа II образуют примеси, энергия ионизации которых меньше, чем у элементов решетки.

Далее мы будем считать фотовозбуждение достаточно слабым для того, чтобы концентрация электронов была малой по сравнению с концентрациями всех принимаемых во внимание центров. Уровни типов I и II рассмотрим отдельно.

I) Центры прилипания «акцепторного» типа. Система (1) сводится к уравнению

$$n^3 + n^2 (N_+^0 + N_s) + nP \left\{ \sigma_s \theta_s N_+^0 - PT [N^0 - N_s (\sigma + \sigma_{ex}) \sigma_s \theta_s N_+^0 \tau / T] \right\} - \sigma_s \theta_s T N^0 P^3 = 0, \quad (2)$$

где $T = \sigma \sigma_{ex} \theta \tau$. Решение (2) зависит от присутствия DL -центров.

A) Ионизованные глубокие центры присутствуют в образце в состоянии равновесия (в количестве $N_+^0 \gg N^0 \sigma \sigma_{ex} \theta \tau (\sigma_s \theta_s)^{-1} P$). Тогда

$$n = (N^0 / N_+^0) \sigma \sigma_{ex} \theta \tau P^2, \quad (2a)$$

т.е. ток пропорционален квадрату мощности накачки и никак не зависит от центров прилипания.

B) Ионизованные глубокие центры отсутствуют в образце в состоянии равновесия (т.е. их меньше, чем $N_+^0 \ll N^0 \sigma \sigma_{ex} \theta \tau (\sigma_s \theta_s)^{-1} P$). Тогда

$$n = \left((N^0 / N_s) \sigma \sigma_{ex} \sigma_s \theta \theta_s \tau \right)^{1/2} P^{3/2}, \quad (2b)$$

т.е. ток пропорционален мощности накачки в степени $3/2$ и существенно зависит от центров прилипания.

II) Центры прилипания «донорного» типа. Система (1) сводится к уравнению

$$n^3 + n^2 \{ N_+^0 + \sigma_s \theta_s P \} + nP \left\{ \sigma_s \theta_s (N_+^0 - N_s) - T N^0 P \right\} - \sigma_s \theta_s T (N^0 + N_s) P^3 = 0. \quad (3)$$

A) Ионизованные глубокие центры присутствуют в образце в состоянии равновесия (в количестве $N_+^0 \gg \sigma_s \theta_s P$).

A1) Если $N_+^0 > N_s$, то

$$n = \sigma \sigma_{ex} \theta \tau (N^0 + N_s) (N_+^0 - N_s)^{-1} P^2, \quad (3a1)$$

причем если концентрация глубоких центров сильно превосходит концентрацию центров прилипания, то (3a1) превращается в (2a), т.е. результат ничем не отличается от случая I.

A2) Если $N_+^0 < N_s$, то

$$n = \sigma_s \theta_s (N_s - N_+^0) (N_+^0)^{-1} P, \quad (3a2)$$

т.е. здесь мы имеем дело практически с однофотонной генерацией с доноров, роль которых играют центры прилипания, а глубокие центры лишь уменьшают время жизни свободного носителя.

А3) Если $N_+^0 = N_s$ (т.е. $|N_+^0 - N_s| \ll \sigma\sigma_{ex}\theta\tau(\sigma_s\theta_s)^{-1}N^0P$), то

$$n = \left(\sigma\sigma_{ex}\sigma_s\theta\theta_s\tau(N^0 + N_s)/N_s\right)^{1/2} P^{3/2}. \quad (3a3)$$

Заметим, что если $N^0 \gg N_s = N_+^0$, то результат полностью совпадает с выражением (2b).

В) Ионизованные глубокие центры отсутствуют в образце в состоянии равновесия (т.е. $N_+^0 \ll \sigma_s\theta_sP$). Тогда

$$n = (\sigma_s\theta_sN_s)^{1/2} P^{1/2}, \quad (3b)$$

что соответствует случаю однофотонной генерации, при которой время жизни носителя контролируется захватом на те же уровни, с которых идет генерация.

III) Для общности приведем результат и для случая, когда центры прилипания отсутствуют вообще ($N_s = 0$). Тогда уравнение (1c) теряет смысл, а уравнение (1e) упрощается до $n = N_+ - N_+^0$. При этом при наличии темновой концентрации ионизованных глубоких центров результат, как отмечено выше, не зависит от N_s и совпадает со случаем I.A (и II.A1), а при ее отсутствии люкс-амперная характеристика вырождается в линейную

$$n = (\sigma\sigma_{ex}\theta\tau N^0)^{1/2} P. \quad (4)$$

Результаты проведенного анализа представлены в таблице.

Обратим внимание на то, что при двухфотонном поглощении закон $j \sim P^{3/2}$ появляется в случаях I и II тогда, когда в образце совпадают темновые концентрация ионизованных глубоких центров и концентрация захваченных на центры прилипания электронов.

Люкс-амперные характеристики диэлектрика
в зависимости от равновесной концентрации ионизованных
глубоких центров N_+^0 и уровней прилипания N_s

	$N_s \neq 0$	$N_s = 0$
I. «Акцепторные» уровни прилипания (возможные состояния D_0 и D_-)		
$N_+^0 \neq 0$	$j \sim P^2$	$j \sim P^2$
$N_+^0 = 0$	$j \sim P^{3/2}$	$j \sim P$
II. «Донорные» уровни прилипания (возможные состояния D_+ и D_0)		
$N_+^0 \neq 0$	$j \sim P,$ если $N_+^0 < N_s$ $j \sim P^{3/2},$ если $N_+^0 = N_s$ $j \sim P^2,$ если $N_+^0 > N_s$	$j \sim P^2$
$N_+^0 = 0$	$j \sim P^{1/2}$	$j \sim P$

3. Влияние дополнительной инфракрасной подсветки

При исследовании примесных диэлектриков может быть целесообразно ввести дополнительное возбуждение образца светом с энергией кванта $h\nu'$, взаимодействующим лишь с электронами на центрах прилипания ($E_s < h\nu' < E_D^{ex}$); для кристалла LGO — это инфракрасная подсветка. Формально это возбуждение описывается добавлением в уравнение (1с) члена $\sigma'_s N_s P'$ (P' — интенсивность ИК-света, σ'_s — сечение возбуждения им электрона с уровня прилипания), а его влияние на люкс-амперную характеристику оказывается зависящим от n_s^0 и N_+^0 следующим образом.

1. «Акцепторные» уровни прилипания ($n_s^0 = 0$)

А) В равновесии в образце присутствуют центры рекомбинации. Зависимость $n(P)$, описываемая формулой (2а), не изменится, т.е. ИК-подсветка не влияет в этом случае на вид люкс-амперной характеристики.

В) Центры рекомбинации в равновесии отсутствуют. В описывающее зависимость $n(P)$ выражение (2b) добавится сомножитель $(1 + \sigma'_s P' / (\sigma_s P))^{1/2}$. Очевидно, что при большой интенсивности ИК-подсветки ($\sigma'_s P' \gg \sigma_s P$) это приведет к трансформации (2b) в

$$n = \left[(N^0 / N_s) \sigma \sigma_{ex} \sigma'_s \theta \theta_s \tau \right]^{1/2} P^{1/2} P, \quad (2b')$$

т.е. к понижению степени зависимости тока от P .

2. «Донорные» уровни прилипания ($n_s^0 = N_+^0$)

А) В равновесии в образце присутствуют центры рекомбинации.

А1) $N_+^0 > N_s$. Здесь для $n(P)$ сохранится выражение (3а1), ИК-подсветка не повлияет на вид люкс-амперной характеристики.

А2) $N_+^0 < N_s$. В (3а2) появится тот же дополнительный сомножитель $(1 + \sigma'_s P' / (\sigma_s P))^{1/2}$, что при $\sigma'_s P' \gg \sigma_s P$ приведет к отсутствию зависимости тока от интенсивности «двухфотонного» возбуждения

$$n = \sigma'_s \theta_s (N_s - N_+^0) (N_+^0)^{-1} P'. \quad (3а2')$$

А3) $N_+^0 = N_s$. Соответствующее этому случаю выражение (3а3) трансформируется аналогично (2b), т.е. при $\sigma'_s P' \gg \sigma_s P$ получим

$$n = \left(\sigma \sigma_{ex} \sigma'_s \theta \theta_s \tau (N^0 + N_s) / N_s \right)^{1/2} P^{1/2} P. \quad (3а3')$$

В) В темноте в образце вообще отсутствуют центры рекомбинации ($N_+^0 = 0$). Тогда люкс-амперная характеристика при введении дополнительной подсветки не изменяется и по-прежнему описывается (3b).

Отметим, что описываемая (2b') и (3а3') тенденция к понижению степени зависимости $j(P) \sim P^{3/2}$ наблюдалась в кристаллах LGO [1] при дополнительной подсветке на длине волны 1060 nm.

4. Рассматриваемая модель и интерпретация эксперимента

Авторы [1] интерпретировали результаты своих исследований LGO:Cr(Mg) в соответствии с первым из рассмотренных здесь случаев, полагая, что образцы без Mg содержат в равновесии ионизованные глубокие центры, а кристаллы с Mg не содержат. «Акцепторный» характер уровней прилипания в LGO подтверждался тем, что инфракрасный свет ($h\nu' < E_{ex}$), влиявший на величину тока при наличии зеленой засветки, сам по себе не вызывает стационарного фототока. Следует, однако, отметить, что окончательная уверенность в такой интерпретации появилась бы, если бы была информация об отсутствии также импульсного фототока после включения ИК-подсветки. Дело в том, что в диэлектриках возможна ситуация, когда стационарный сквозной ток начинает протекать через кристалл лишь при заметном росте поля на обедняющем электроде, осуществляющемся за счет ионизации примесных центров в приэлектродной области (см., например, [6]). А в связи с небольшой по сравнению с DL концентрацией SL может оказаться, что даже полная ионизация последних не обеспечивает требуемого роста поля. К сожалению, влияние дополнительной ИК-подсветки на стационарный фототок в рассматриваемой модели одинаково для I и II случаев: оно отсутствует для квадратичной $j(P)$ и понижает степень зависимости $j(P)$ при $j \sim P^{3/2}$, так что экспериментальное исследование этого влияния не позволяет отличить случаи I и II. Несмотря на отсутствие измерений импульсного фототока, интерпретация [1] выглядит довольно убедительно, поскольку подтверждена авторами рядом косвенных экспериментов, свидетельствующих в пользу того, что SL должны находиться в зарядовых состояниях D_0 либо D_- .

В заключение отметим, что проведенное рассмотрение отличается от хорошо развитой [4] модели фотопроводимости по следующим положениям.

С одной стороны, оно упрощено тем, что здесь не принимаются во внимание ни диффузионная составляющая тока, ни дырочная проводимость, а темновая концентрация носителей считается пренебрежимо малой. С другой стороны, здесь учитывается двухквантовый характер генерации, а эффекты прилипания и отклонение концентрации носителей от равновесной не считаются малыми, т.е. фотоэлектроны в рассматриваемой модели являются единственными носителями тока. Сравнение с экспериментом [1] показывает, что подобная ситуация может быть весьма актуальной при изучении широкозонных примесных диэлектриков.

Список литературы

- [1] Басун А.С., Каплянский А.А., Феофилов С.П., Мельников А.К., Севастьянов Б.К. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 5. С. 1451–1460.
- [2] Sommerfeldt R., Holtman L., Kratzig E. // Ferroelectrics. 1989. V. 92. P. 219–225.
- [3] Basun S.A., Feofilov S.P., Kaplyanskii A.A., Bykov A.B., Sevastyanov B.K., Sharonov M.Yu. // J. Lumin. 1992. V. 53. P. 24–27.

[4] Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962. 558 с.

[5] Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М., 1984. Т. I. 350 с.

[6] Кацавец Н.И., Леонов Е.И., Шадрин Е.Б., Шербаков А.Г. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 3. С. 589-594.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 апреля 1994 г.

