

УДК 535.371
© 1990ВЛИЯНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПАР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Ю. П. Тимофеев, М. В. Фок

Рассмотрено влияние отклонений от параболического закона дисперсии и анизотропии разрешенных энергетических зон на размножение электронно-дырочных пар в твердых телах. Проведены количественные расчеты порогов ударной ионизации для простейшей кубической решетки; обсуждено значение структуры зон и электрон-фононного взаимодействия для энергетики разных видов люминесценции.

Неравновесные электронно-дырочные пары (ЭДП) возникают при самых различных видах возбуждения (оптическое излучение, электрическое поле, потоки электронов и других заряженных частиц) твердых тел и являются первопричиной многих физических явлений, в том числе ряда видов люминесценции и электрического пробоя. При этом энергия первичных носителей зарядов, непосредственно созданных источником возбуждения, может оказаться достаточной для образования еще одной или более ЭДП, что приводит, например, к эффекту фотонного умножения. Несмотря на важность этого эффекта для катодо-, электро-, рентгено- и γ -люминесценции или наведенной проводимости, его рассматривают обычно лишь для крайне упрощенной модели параболической структуры энергетических зон [1]. Вместе с тем современные данные о зонной структуре широкозонных полупроводниковых материалов, в том числе кристаллофосфоров на основе соединений группы $A^{II}B^{VI}$ [2], со всей определенностью свидетельствуют о существенном отступлении от параболического закона дисперсии уже при энергиях, больших 0.5 эВ, тогда как для ионизации требуется энергия никак не меньше E_g , т. е. по крайней мере несколько эВ.

В связи с этим в настоящей работе сделана попытка хотя бы качественно выяснить, как непараболичность разрешенных зон может сказаться на размножении ЭДП и прежде всего на пороговой энергии этого процесса.

Запишем закон дисперсии в i -й зоне проводимости

$$E_i = \alpha_i + f_i(k_i) \quad (1)$$

и в i -й заполненной зоне

$$E_{-i} = \alpha_{-i} + f_{-i}(k_{-i}), \quad (2)$$

где $i > 0$ и возрастает снизу вверх для зон проводимости и сверху вниз для заполненных зон, а знак минус отличает заполненную зону от такой же по счету зоны проводимости. Законы сохранения энергии и импульса имеют вид

$$E_j + E_{-k} = E_i + E_k, \quad k_j + k_{-k} = k_i + k_k, \quad (3), (4)$$

где j относится к первичному электрону, а k к тому электрону, который переведен в одну из зон проводимости.

Подставим (1), (2), (4) в (3), возьмем полный дифференциал от E_j и приравняем его нулю

$$f'_j(k_j) dk_j = f'_{-h}(k_i + k_k - k_j) (dk_i + dk_k - dk_j) + f'_i(k_i) dk_i + f'_k(k_k) dk_k = 0. \quad (5)$$

Так как при пороговых k_j , вообще говоря, $f' \neq 0$, то из (5) следует, что одновременно

$$f'_i(k_i) = -f'_{-h}(k_i + k_k - k_j), \quad f'_k(k_k) = -f'_{-h}(k_i + k_k - k_j), \quad (6)$$

откуда

$$f'_i(k_i) = f'_k(k_k). \quad (7)$$

Из полученных шести уравнений можно выразить k_i и k_k через k_j , а из (1)–(4) найти пороговую величину E_j для каждого направления k .

В качестве примера рассмотрим простую кубическую решетку, для которой в случае S -состояний атомных электронов функции

$$f(k) = 2\gamma [3 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a) - \cos(k_z a)], \quad (8)$$

где a — постоянная решетки, $\gamma = \text{const}$. Так как аргументы косинусов могут меняться от $-\pi$ до $+\pi$, то ширина разрешенной зоны $E_{\text{зр}} = 12\gamma$. Но она достигается только в направлении (111). В направлении (110) ширина зоны проводимости 8γ , а в направлений (100) — всего 4γ . Таким образом, даже у наиболее симметричного кристалла разрешенные зоны весьма анизотропны, что проявляется и в зависимости $E_{\text{зр}}$ от направления квазиимпульса. Для каждого направления квазиимпульса электрона в первой зоне проводимости существует своя предельная величина E_g , при которой еще возможна ионизация. Она всегда существенно меньше ширины зоны проводимости в том же направлении.

Примем для простоты, что $\gamma_1 = \gamma_{-1}$. Это аналогично предположению о равенстве эффективных масс электронов и дырок. Тогда (3) примет вид

$$2\gamma_1 [3 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a) - \cos(k_z a)] = E_g + 2\gamma_1 [9 - \cos(k_{ix} a) - \cos(k_{iy} a) - \cos(k_{iz} a) - \cos(k_{kx} a) - \cos(k_{ky} a) - \cos(k_{kz} a) - \cos[(k_{ix} + k_{kx} - k_x) a] - \cos[(k_{iy} + k_{ky} - k_y) a] - \cos[(k_{iz} + k_{kz} - k_z) a]]. \quad (9)$$

Здесь опущен индекс «1» у первичного электрона и оставлены индексы «i» и «k» у вторичных, чтобы отличить их друг от друга, ибо все они находятся в одной и той же зоне, но могут иметь разные квазиимпульсы. Уравнения (6) и (7) сведутся к

$$\begin{aligned} \sin(k_{ix} a) &= -\sin[(k_{ix} + k_{kx} - k_x) a] = \sin(k_{kx} a), \\ \sin(k_{iy} a) &= -\sin[(k_{iy} + k_{ky} - k_y) a] = \sin(k_{ky} a), \\ \sin(k_{iz} a) &= -\sin[(k_{iz} + k_{kz} - k_z) a] = \sin(k_{kz} a). \end{aligned} \quad (10)$$

Так как в пределах от $-\pi$ до $+\pi$ каждое из них имеет по два решения, возможно, вообще говоря, 64 случая. Однако в силу неразличимости электронов в одной и той же зоне часть из них равнозначна и остается 16 случаев, которые и следует рассмотреть.

Пусть $k_{ix} = k_{kx}$, $k_{iy} = k_{ky}$ и $k_{iz} = k_{kz}$. Тогда остальные уравнения переходят в $\sin(k_{ix} a) = \sin[-(2k_{ix} - k_x) a]$ и аналогично для остальных компонент. Пусть аргументы при синусах в этих уравнениях равны друг другу. Тогда $k_{ix} = k_x/3$, $k_{iy} = k_y/3$, $k_{iz} = k_z/3$. Подставив их в (9), получим

$$E_g/E_{\text{зр}} + 1 = [\cos(k_x a/3) + \cos(k_y a/3) + \cos(k_z a/3)]/2 - [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]/6, \quad (11)$$

где $E_{\text{зр}} = 12\gamma$ — ширина зоны проводимости. Отсюда вытекает ограничение сверху на отношение $E_g/E_{\text{зр}}$, при котором еще возможна ударная ионизация электронами, находящимися в первой зоне проводимости. Так как правая часть (11) достигает максимума при $k_x = k_y = k_z = 3\pi/4a$, то

$$E_g/E_{\text{зр}} \leq \sqrt{2} - 1. \quad (12)$$

Для направления (100) получим в три раза меньшую величину $E_g \text{ max}$. Если E_g меньше своего предельного значения для данного направления, то из (11) можно найти k_x , k_y и k_z , а затем из (8) и (11) — величину $E_{\text{пор}}$.

Зависимость $E_{\text{пор}} (E_g/E_{\text{пр}})$ для ряда направлений изображена на рис. 1. Там же указаны области дозволённых значений энергии электрона для тех же направлений импульса, при которых закон сохранения энергии сам по себе не запрещает ионизации. Видно, насколько большое ограничение вносит закон сохранения импульса по сравнению с традиционным расчетом для параболических зон. Все кривые лежат заметно выше линии $E=(3/2)E_g$ и приближаются к ней лишь асимптотически при $E_g \rightarrow 0$. Из этого рисунка видно также, что при некоторых E_g , меньших предельной для данного направления, энергия способна ионизовать электрона.

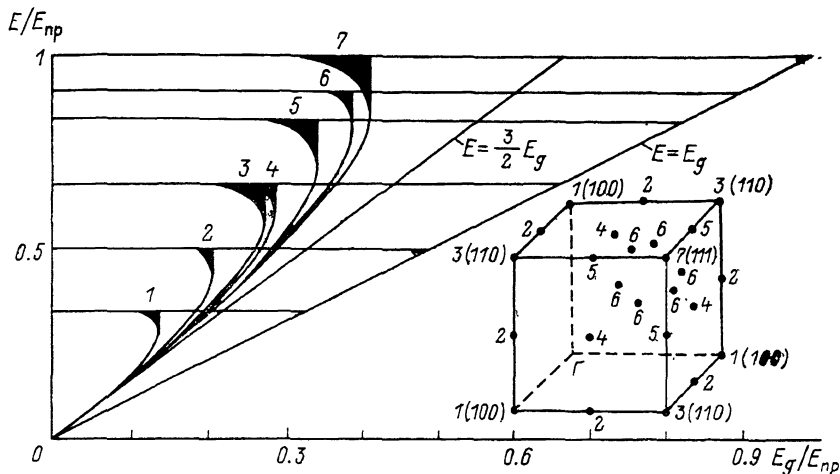


Рис. 1. Зависимость нормированного порога ионизации от нормированной ширины запрещенной зоны.

Выше линии $E \parallel E_g$ — область энергий первичного электрона, где ионизация не противоречит закону сохранения импульса; левее кривых линий — область, где она не противоречит также и закону сохранения энергии. Горизонтальные линии — верхние пределы энергии электрона с данным направлением импульса (см. вставку). Зачерчены области энергий, где для приобретения способности к ионизации электрон должен потерять некоторую энергию. На вставке — направления импульсов (из точки Γ в точку с данным номером), для которых вычислены пороги ионизации.

ограничена не только снизу, но и сверху. Это значит, что некоторым электронам нужно потерять часть своей энергии, чтобы приобрести способность к ионизации!

Все остальные 15 случаев отличаются тем, что хотя бы два импульса непараллельны импульсу первичного электрона. Все они требуют значительно больших энергий первичного электрона и, следовательно, не соответствуют определению порога ионизации. Поэтому мы не будем их рассматривать.

Из рис. 1 видно, что в некотором интервале E_g существует область энергий первичных электронов, в которой способны ионизовать лишь те из них, что имеют благоприятное направление импульса. Но направление импульса может измениться вследствие взаимодействия с фононом, которое в этом диапазоне энергий мало изменяет энергию электрона. Поэтому электрон-фононное взаимодействие размывает ступеньки на спектральной зависимости квантового выхода люминесценции. На опыте такие ступеньки действительно обычно сильно размыты [1], но в литературе это объясняют потерей энергии первичных фотоэлектронов при взаимодействии с фононами, а не изменением их импульса. Между тем для заметной потери энергии необходимо рождение многих фононов, а для изменения направления импульса достаточно и одного.

Зависимость порога ионизации от направления импульса электрона характерна и для кристаллов с более сложной решеткой, причем у них она может быть даже более резкой. Так, у кубического сульфида цинка первая зона проводимости уже первой запрещенной зоны, а вторая зона проводимости сильно анизотропна. Для электронов с импульсом, параллельным (111), порог ионизации у этого кристалла лежит выше $2E_g$, а для перпендикулярного направления — около E_g .

У более сложных решеток может отсутствовать другое важное свойство простой кубической решетки — взаимная параллельность импульсов вторичных частиц и первичного электрона. Так, для гексагонального ZnS структура зон весьма анизотропна и приближение эффективной массы пригодно лишь до 0.5 эВ. После 1.5 эВ изоэнергетические поверхности распадаются на 6 долин, имеющих форму вложенных друг в друга сплюснутых параболоидов с вершинами, обращенными к центру, и осями, перпендикулярными гексагональной оси. Сечение этих поверхностей плоскостью

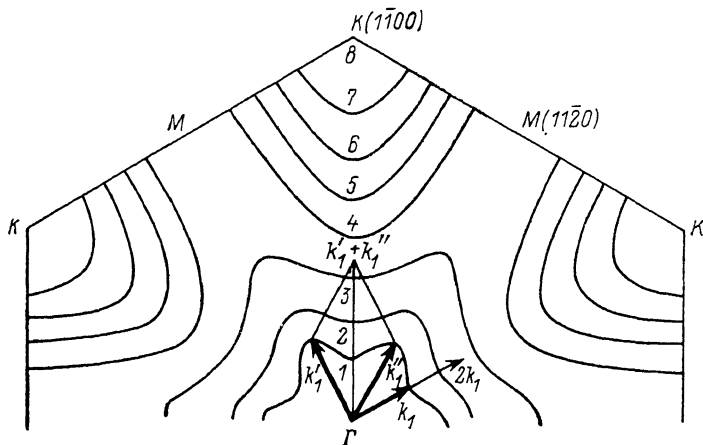


Рис. 2. Действие закона сохранения импульса при резкой анизотропии зон.

Кривые линии — сечения изоэнергетических поверхностей в пространстве импульсов плоскостью, перпендикулярной гексагональной оси кристалла. Жирные стрелки — импульсы электронов тонкие стрелки — их суммы. Числа возле кривых и стрелок — энергия электронов с соответствующими импульсами в условных единицах. Видно, что пара электронов с импульсами, непараллельными направлению Г—К, может унести больший суммарный импульс, чем пара электронов с той же энергией, импульсы которых параллельны Г—К

костью, в которой лежат их оси, представлено на рис. 2. Так как значительные участки изоэнергетических поверхностей обращены выпуклостью внутрь, то при некотором импульсе первичного электрона (например, k) он затратит большую энергию, создав два вторичных электрона с импульсами $k_1 \parallel k$, чем с импульсами k_1' и k_1'' , отличающимися от $k/2$ только наличием составляющих, перпендикулярных k . Наличие этих составляющих заметно снижает порог ионизации для данного направления.

Особенности структуры зон сильно влияют также на электрон-фононное взаимодействие. Закон сохранения энергии задает изоэнергетическую поверхность, на которую должен перейти электрон при поглощении или испускании фонона, а закон сохранения импульса — точку в импульсном пространстве, в которой этот электрон должен оказаться. Взаимодействие с фононом возможно лишь в том случае, если эта точка будет на заданной изоэнергетической поверхности. Это существенно ограничивает набор фононов, способных взаимодействовать с электроном, причем тем сильнее, чем меньше площадь изоэнергетической поверхности в пространстве импульсов. Как видно из рис. 2, эта площадь имеет максимум где-то при средних энергиях электронов и уменьшается как в сторону малых, так и больших энергий. При больших энергиях в конце концов от изоэнергетических поверхностей остается 6 точек К на краю зоны Бриллюэна. Поэтому чем больше энергия электрона, тем меньше вероятность его рассеяния

на фононах. Однако по абсолютной величине импульс электрона может при таком рассеянии изменяться очень сильно, ибо возможно взаимодействие с фононами, обладающими самыми большими импульсами. И то, и другое во многом определяет электролюминесцентные свойства кристаллов.

Быстрое уменьшение вероятности рассеяния с ростом энергии электрона порождает «убегание» от рассеяния. Те немногие электроны, которые случайно получили от тепла или электрического поля энергию, значительно превосходящую среднюю, имеют много меньшую вероятность рассеяния и поэтому могут приобрести большую энергию. Это еще сильнее уменьшает вероятность рассеяния и повышает шансы приобрести еще большую энергию и т. д.

Убегание от рассеяния приводит к появлению даже в слабых (порядка 10^3 В/см) полях электронов, способных возбуждать электролюминесценцию. Малая концентрация этих электронов компенсируется бы-

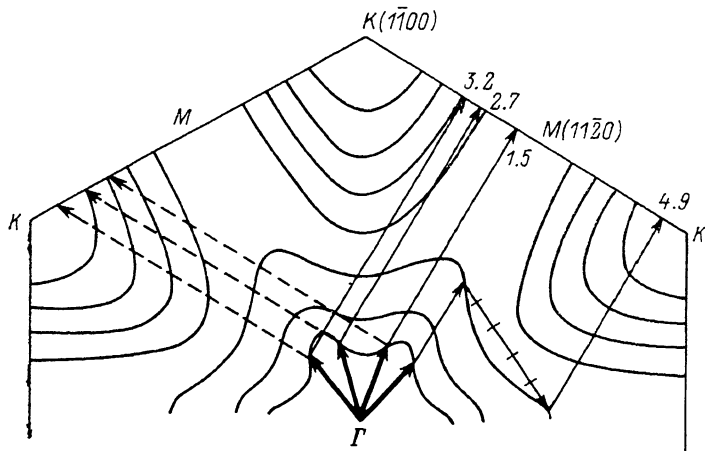


Рис. 3. Изменение импульса и энергии электронов под действием электрического поля.

Жирные стрелки — начальные импульсы электронов; штриховые стрелки — изменение импульса, когда поле параллельно направлению Г—К; то же, когда поле параллельно Г—М; перечеркнутая стрелка — изменение импульса электрона, в результате поглощения или испускания фонона. Числа возле концов стрелок — энергии электронов в соответствующих состояниях.

строй «сменой поколений», ибо возникает она благодаря флюктуациям, короткоживущим в отсутствие поля и поэтому быстро сменяющим друг друга. Электролюминесценция кристаллов ZnS—Cu, Tm и других наблюдалась в таких полях в [3].

В этой же работе была зарегистрирована четкая анизотропия возбуждения электролюминесценции: когда поле было ориентировано в направлении $[1\bar{1}00]$, параллельном оси долины, выход электролюминесценции был примерно в 3 раза больше, чем в поле, направленном по $[11\bar{2}0]$ (что совпадает с биссектрисой угла между осями соседних долин). При ориентации поля в направлении $[000\bar{1}]$ (гексагональная ось) кристалл вовсе не электролюминесцировал даже при напряженности 10^4 В/см. Это легко объясняется особенностями структуры зоны проводимости гексагонального сульфида цинка. Действительно, в направлении $[1\bar{1}00]$ зона проводимости имеет наибольшую ширину. В электрическом поле квазиимпульс электрона возрастает (линейно со временем) только в направлении, параллельном полю. Поэтому если поле приложено в этом направлении, то пороговой энергии могут достигнуть все электроны, имеющие не слишком большую составляющую начального импульса, перпендикулярную этому направлению, т. е. электроны, принадлежавшие средней части функции распределения. В направлении $[11\bar{2}0]$ ширина зоны проводимости в 3 с лишним раза меньше E_g . Отсюда следует, что электрон

должен иметь большой начальный импульс в перпендикулярном направлении, чтобы его конечный импульс оказался близким к направлению $[1\bar{1}00]$. Так как угол между этими направлениями всего 30° , такие электроны еще существуют в заметном количестве (на одном краю функции распределения). Направление $[0001]$ перпендикулярно обоим предыдущим, а ширина зоны проводимости тут еще меньше. Поэтому в поле, параллельном $[0001]$, ни при каком начальном импульсе электрон не сможет достигнуть порога ионизации, что и проявляется в отсутствие электролюминесценции, когда поле ориентировано в этом направлении.

Таким образом, непараболичность и анизотропия энергетических зон приводят к тому, что понятия эффективной массы и приведенной плотности состояний не адекватно описывают физическую картину взаимодействия высокоэнергетического электрона с кристаллической решеткой. Попытка использовать эти общепринятые понятия далеко за пределами тех энергий, для которых они были сформулированы, приводит к утрате принципиальной возможности предсказания новых эффектов и даже правильного описания ряда явлений, которые наблюдались на опыте.

Отметим, что все вышесказанное относится в первую очередь к кристаллическим твердотельным материалам с относительно широкой запрещенной зоной $\langle E_g \rangle > 2$ эВ, т. е. способным люминесцировать в видимой области спектра; специфика структуры узкозонных полупроводников, излучающих в ИК области, возможно, потребует специального рассмотрения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Васильев А. Н., Михайлин В. В. Введение в спектроскопию твердого тела. М., 1987. С. 192.
- [2] Гавриленко В. И., Греков А. М., Корбутян Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Киев, 1987. С. 607.
- [3] Львова Е. Ю., Фок М. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 249—252.

Физический институт им. П. Н. Лебедева

Поступило в Редакцию
30 мая 1989 г.
В окончательной редакции
28 ноября 1989 г.