

УДК 537.228 : 535.376

© 1991

## ЭФФЕКТ ОНЗАГЕРА В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ $Al_2O_3$

### I. РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ F-ЦЕНТРОВ

*А. С. Портнягин, И. И. Мильман, В. С. Кортюв*

Приведены результаты экспериментов по исследованию закономерностей рекомбинационной люминесценции кристаллов  $Al_2O_3$  в присутствии внешнего электрического поля напряженностью до  $4 \cdot 10^6$  В·см<sup>-1</sup>. Показано, что усиление люминесценции в поле обусловлено эффектом Онзагера, т. е. увеличением выхода свободных носителей на этапе генерации пар за счет снижения вероятности парной рекомбинации.

Ранее нами было изучено действие внешнего электрического поля на рекомбинационную люминесценцию монокристаллов  $\alpha-Al_2O_3$ , выращенных в восстановительной атмосфере [1]. Обнаружено, что при воздействии поля на этапе возбуждения кристаллов рентгеновским излучением наблюдается синхронный рост выхода рентгенолюминесценции (РЛ) и светосумм, запасаемых в термолюминесцентных максимумах с температурами 220, 310 и 430 К. В настоящее время достаточно надежно установлено, что первый из этих максимумов определяется термическим опустошением дырочных центров захвата, а пики при 310 и 430 К связаны с присутствием электронных ловушек [2]. Одинаковое увеличение в электрическом поле вероятности захвата носителей на центры различной природы — центры излучательной рекомбинации, дырочные и электронные ловушки — дает основания заключить, что поле способствует росту концентрации пар свободных носителей в  $Al_2O_3$ . В [1] это явление предварительно связывалось с понижением в поле средней энергии генерации электронно-дырочных пар, т. е. с эффектом Онзагера.

Эффект Онзагера описывается в рамках теории парной рекомбинации, впервые предложенной для объяснения процессов генерации и транспорта носителей заряда в газах [3]. Однако основные положения этой теории оказываются справедливыми и для твердых тел [4, 5]. Ее суть состоит в том, что только некоторая часть электронно-дырочных пар, генерируемых при возбуждении, участвует в образовании свободных носителей. Остальные пары рекомбинируют вскоре после рождения за счет сближения их компонент силами кулоновского взаимодействия. Значительный вклад такой рекомбинации приводит к снижению выхода электронно-дырочных пар на единицу энергии возбуждения или, иначе, к росту средней энергии генерации пар свободных носителей.

В отсутствие парной рекомбинации для рождения одной пары при рентгеновском возбуждении в среднем требуется энергия  $3E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны). Такая ситуация наблюдается, например, в кремнии. Если же вероятность парной рекомбинации велика, то правило «утроенной ширины запрещенной зоны» нарушается и энергия генерации пары носителей оказывается выше. Так, в антрацене для образования пары электрон—дырка в среднем необходима энергия 2700 эВ, тогда как  $3E_g = 30$  эВ [6].

Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по данным [7], энергия генерации пары составляет 75 эВ. Это почти в 3 раза превышает значение  $3E_g = 27$  эВ. Следовательно, около 65 % пар, рожденных при рентгеновском возбуждении, исчезает в результате парной рекомбинации. Согласно теории Онзагера, электрическое поле снижает вероятность парной рекомбинации, увеличивая тем самым выход свободных носителей на единицу энергии возбуждения. Относительно высокий вклад этого вида рекомбинации носителей в процесс релаксации электронных возбуждений заставляет учитывать эффект Онзагера при обсуждении электрополевой зависимости люминесцентных свойств  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Однако повышение выхода рекомбинационной люминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в электрическом поле может определяться и другими причинами. К примеру, электрическое поле может распределяться по толщине кристаллов не равномерно, а концентрироваться на локальных нарушенных областях. Благодаря предпробойной напряженности поля в таких участках будет происходить размножение носителей по механизму ударной ионизации. Возможно, также, что электрическое поле уменьшает эффективность захвата носителей на какие-либо центры излучательной или безызлучательной рекомбинации, что тоже должно приводить к росту концентрации свободных носителей в зонах.

Каждый из предложенных механизмов характеризуется своей зависимостью выхода люминесценции от величины приложенного поля. Поэтому для установления природы электрополевых эффектов в люминесценции кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возникла необходимость проведения дополнительных исследований, которым и посвящена настоящая работа.

## 1. Объекты и методика эксперимента

Исследовались монокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  без специальных легирующих примесей, выращенные методом направленной кристаллизации в восстановительных условиях. Концентрация анионных вакансий, присутствующих в образцах в виде  $F$ -центров, по данным измерения спектров оптического поглощения составляла  $10^{17}$  см $^{-3}$ . Люминесценция возбуждалась рентгеновским излучением (55 кВ, 15 мА, Со-анод) и регистрировалась через монохроматор в полосе свечения  $F$ -центров (энергия квантов 3 эВ). Параметры термостимулированной люминесценции определялись в режиме линейного нагрева со скоростью 0.1 К·с $^{-1}$ . Приложение электрического поля к образцам обеспечивалось подачей напряжения от высоковольтного источника на металлизированные грани либо на накладные фольговые электроды.

## 2. Результаты и обсуждение

Для определения полевой зависимости люминесцентных свойств кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проведена следующая серия экспериментов. При температуре 80 К образцы возбуждались рентгеновским излучением с фиксированной дозой  $10^4$  Р. На протяжении всего периода облучения регистрировался интегральный выход люминесценции (светосумма РЛ). По окончании возбуждения определялись светосуммы, высвечиваемые в пиках ТСЛ 220, 310 и 430 К. Во время облучения к образцу прикладывалось импульсное (с целью исключить процессы поляризации [1]) электрическое поле с частотой следования 1 Гц, напряженность которого ступенчато повышалась при каждом цикле «облучение—нагрев». На этапе нагрева поле выключалось.

С повышением напряженности электрического поля все регистрируемые светосуммы синхронно возрастают по закону, близкому к линейному. Результаты, нормированные на значения светосумм в отсутствие поля, приведены на рис. 1.

На рис. 2 показана нормированная полевая зависимость выхода РЛ кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазоне напряженностей поля до  $4 \cdot 10^5$  В·см $^{-1}$ .

При таких высоких значениях поля становится очевидным нелинейный характер зависимости.

Отклик РЛ на включение поля не зависит от интенсивности возбуждения в интервале мощности экспозиционной дозы от 0.15 до 400 Р.с<sup>-1</sup>.

Как показано на рис. 3, величина эффекта не зависит и от дозы облучения кристаллов.

Включение и выключение электрического поля в отсутствие рентгеновского возбуждения не приводит к западанию светосумм в дырочном пике ТСЛ при 220 К и в электронных пиках при 310 и 430 К. Подача поля между

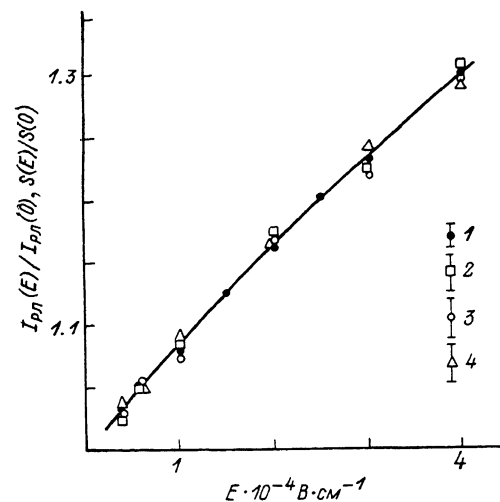


Рис. 1. Зависимость электрополевого эффекта в люминесценции кристаллов  $Al_2O_3$  от напряженности поля.

1 — нормированная интенсивность РЛ в полосе свечения F-центров,  $I(E)/I(0)$ ; 2—4 — нормированная светосумма в пике ТСЛ 220 (2), 310 (3) и 430 К (4),  $S(E)/S(0)$ .

этапами возбуждения и термовысвечивания вспышек свечения или изменения высвечиваемых светосумм ТСЛ также не вызывает. Это означает, что в отсутствие возбуждения электрическое поле не приводит к ионизации каких-либо центров захвата или рекомбинации и появлению в зонах свободных носителей. Тем самым ставится под сомнение возможность протекания процесса по механизму «сдувания» носителей. Напротив, подтверждается модель, согласно которой поле оказывает влияние на процесс генерации пар.

Предположение о размножении носителей по механизму ударной ионизации

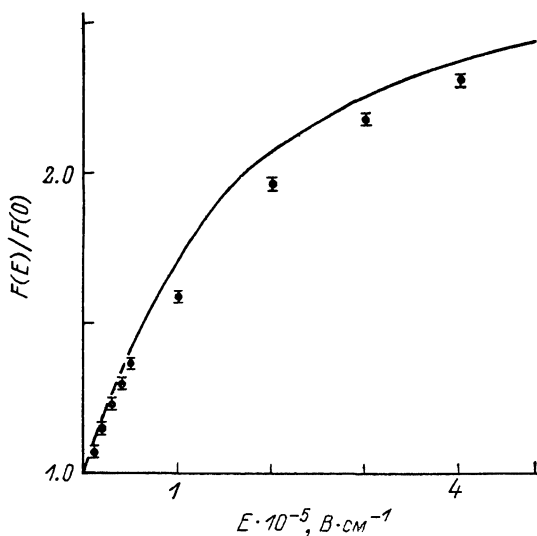


Рис. 2. Полевая зависимость приведенного энергетического выхода пар свободных носителей в  $Al_2O_3$  при рентгеновском возбуждении.

Сплошная линия — теоретическая кривая Онзагера, точки с интервалами ошибок — экспериментальные данные по выходу РЛ F-центров.  $T=300$  К.

в областях предпробойной напряженности поля тоже не соответствует полученным результатам, так как такой процесс должен характеризоваться полевой зависимостью экспоненциального вида.

Из трех предложенных механизмов для объяснения влияния электрического поля на люминесцентные свойства  $Al_2O_3$  остается только эффект Онзагера. Убедимся, что наблюдаемые явления могут быть описаны теорией парной рекомбинации. Для этого сравним экспериментальные данные с теоретической зависимостью выхода пар свободных носителей от величины поля.

Согласно [5], в отсутствие поля выход пар свободных носителей равен

$$F(0) = F_0 \exp(-r_c/r_0), \quad (1)$$

где  $F_0 = (3E_g)^{-1}$  — энергетический выход ионизации;  $r_0$  — дистанция термализации носителей;  $r_c$  — критический радиус, на котором кинетическая энергия теплового движения пары носителей равна потенциальной энергии их кулоновского взаимодействия

$$r_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 kT. \quad (2)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. В электрическом поле напряженностью  $E$  выход пар определяется выражением [4]

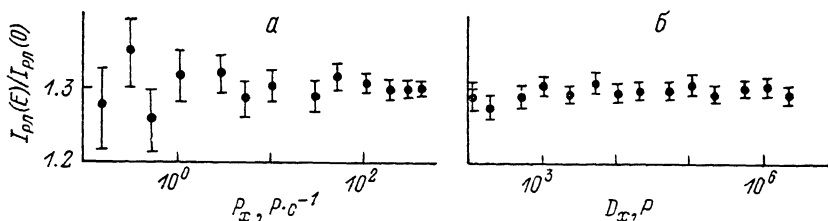


Рис. 3. Величина электрополевого эффекта в люминесценции  $F$ -центров в зависимости от мощности дозы рентгенового возбуждения  $P_x$  (а) и экспозиционной дозы  $D_x$  (б).  $E = 4 \cdot 10^4$  В·см $^{-1}$ ,  $T = 300$  К.

$$F(E) = F_0 \frac{kT}{eEr_0} \exp\left(-\frac{r_c}{r_0}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left(\frac{r_c}{r_0}\right)^m \sum_{n=0}^{\infty} \times \\ \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{eEr_0}{kT}\right) \sum_{l=0}^{m+n} \frac{1}{l!} \left(\frac{eEr_0}{kT}\right)^l \right]. \quad (3)$$

Очевидно, что это уравнение удовлетворяет условию  $\lim_{E \rightarrow \infty} F(E) = F_0$ , т. е. в полях достаточно высокой напряженности энергетический выход пар свободных носителей возрастает до значения энергетического выхода ионизации за счет полного прекращения парной рекомбинации.

Принимая для  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\epsilon = 11$ ,  $F_0 = (3E_g)^{-1} = 3.7 \cdot 10^{-2}$  эВ $^{-1}$ ,  $F(0) = 1.33 \times 10^{-2}$  эВ $^{-1}$  (по данным [7]),  $T = 300$  К, из уравнений (1) и (2) можно определить  $r_c$  и  $r_0$  соответственно:  $r_c = 50$ ,  $r_0 = 50$  Å (дистанция термализации аппроксимирована изотропной по всем направлениям  $\delta$ -функцией  $r_0(r, \theta) = r_0$ ).

Подставляя эти значения в выражение (3) и варьируя  $E$ , можно получить полевою зависимость энергетического выхода пар свободных носителей  $F(E)$ . При расчете теоретической кривой максимальные значения  $n$  и  $m$  в уравнении (3) выбирались из условия обеспечения заданной погрешности расчета — 0.1 %. Результаты расчета представлены на рис. 2 сплошной линией.

Сравнение экспериментальных данных с теоретической кривой свидетельствует о том, что наблюдаемый электрополевым эффектом в рекомбинационной люминесценции  $F$ -центров в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с хорошей точностью описывается теорией парной рекомбинации. Отличие экспериментальной зависимости от расчетной не превышает 15 % и может быть объяснено уменьшением вероятности парной рекомбинации вблизи  $F$ -центров и, возможно, каких-либо центров безызлучательной рекомбинации. В теории Онзагера это явление носит название объемной рекомбинации. С ростом отношения вероятностей объемной и парной рекомбинации изменение выхода пар

свободных носителей под действием электрического поля должно уменьшаться [6], что мы и наблюдаем.

Результаты исследования температурной зависимости отклика РЛ на воздействие поля приведены на рис. 4. Зависимость получена при напряженности поля  $4 \cdot 10^4$  В·см<sup>-1</sup> и мощности дозы рентгеновского излучения  $5 \text{ Р} \cdot \text{с}^{-1}$ . Относительно низкие значения мощности дозы и напряженности поля выбраны с целью предотвращения пробоев на поверхности кристаллов при повышенных температурах. В интервале 80—350 К отклик РЛ не зависит от температуры возбуждения. При более высоких температурах влияние поля на РЛ уменьшается и при 500 К исчезает.

Этот результат можно объяснить с точки зрения теории Онзагера следующим образом. В области невысоких напряженностей поля в формуле (3) можно воспользоваться только линейным членом, пренебрегая

всеми членами более высокого порядка ввиду их малости. Тогда с учетом (1) это выражение преобразуется к виду

$$\frac{F(E)}{F(0)} = 1 + \frac{e^3 E}{8\pi\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2}. \quad (4)$$

Именно такую зависимость для описания парной рекомбинации приводит

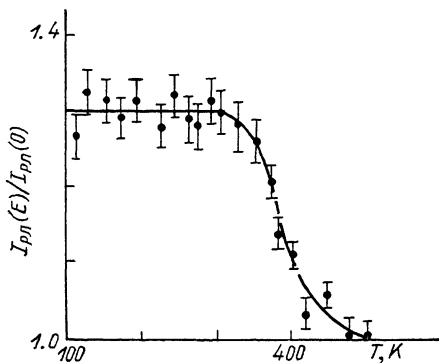


Рис. 4. Температурная зависимость отклика РЛ на импульс электрического поля  $E = 4 \cdot 10^4$  В·см<sup>-1</sup>.

Онзагер в работе [3]. Таким образом, величина электрополевого эффекта обратно пропорциональна квадрату температуры. Для области температур выше 350 К экспериментальная зависимость качественно подчиняется такому закону. Отклонение от теоретической кривой при понижении температуры объяснимо присутствием в реальных кристаллах центров захвата и центров рекомбинации. Это предотвращает неограниченное возрастание критического расстояния  $r_c$ , а следовательно, и вероятности парной рекомбинации при уменьшении температуры. Практически  $r_c$  не может превысить значения, сравнимого со средним расстоянием между центрами захвата.

Таким образом, из анализа возможных механизмов наблюдаемого электрополевого эффекта и проведенных исследований следует вывод, что синхронное усиление в электрическом поле интенсивности РЛ кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в полосе свечения F-центров и светосумм, запаасаемых в ТСЛ пиках при 220, 310 и 430 К, связано с ростом концентрации пар свободных носителей, генерируемых рентгеновским излучением, и описывается в рамках теории парной рекомбинации. Настоящая работа примечательна, на наш взгляд, еще тем, что расширяет область применения теории Онзагера.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Портвягин А. С., Кортов В. С., Мильман И. И., Аксельрод М. С. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 16. С. 1490—1493.
- [2] Summers G. P. // Rad. Prot. Dos. 1984. V. 8. N 1/2. P. 69—80.
- [3] Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. N 8. P. 554—557.
- [4] Kao K. C., Hwang W. Electrical Transport in Solids V. 2. Oxford e. a.: Pergamon Press, 1981.
- [5] Hughes R. C. // Sol. St. Electr. 1978. V. 21. P. 251—258.
- [6] Hughes R. C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 12. P. 5442—5447.
- [7] Hughes R. C. // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 10. P. 5318—5328.