

УДК 537.228. : 535.376

© 1992

ЭФФЕКТ ОНЗАГЕРА В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ Al_2O_3 II. ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ АННИГИЛЯЦИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ

А. С. Портнягин, И. И. Мильман, В. С. Кортов

Исследовано влияние внешнего электрического поля напряженностью до $5 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ на люминесценцию кристаллов Al_2O_3 в экситонных полосах излучения с максимумами при 3.8 и 7.5 эВ. При температурах ниже 200—220 К обнаружено электростимулированное преобразование одного типа автолокализованных экситонов в другой. Установлено, что уменьшение интенсивности экситонной люминесценции под действием поля обусловлено эффектом Онзагера, т. е. перераспределением вероятности парной рекомбинации носителей в пользу рекомбинации на центрах свечения.

В [1, 2] нами исследовано действие внешнего электрического поля на рекомбинационную люминесценцию F -центров в восстановленных кристаллах Al_2O_3 . Было показано, что усиление люминесценции в электрическом поле происходит благодаря снижению вероятности парной рекомбинации, т. е. рекомбинации генетически связанных пар «электрон—дырка», которым при рождении была сообщена кинетическая энергия, недостаточная для преодоления сил кулоновского взаимодействия. Однако особенности протекания парной рекомбинации не рассматривались.

Попытаемся проанализировать механизм рекомбинации генетически связанных пар носителей. Согласно теоретическим расчетам [3], в Al_2O_3 энергетический минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны не совпадают в пространстве квазиимпульса. Поэтому прямые переходы «зона—зона» для термализованных носителей запрещены законом сохранения импульса. Вероятность непрямых межзонных переходов, требующих участия фононов, в общем случае мала. Следовательно, вероятность межзонной рекомбинации термализованных носителей в Al_2O_3 должна быть незначительной. Однако известно, что запрет по импульсу при рекомбинации снимается в случае, когда один из носителей оказывается локализованным. Для кристаллов Al_2O_3 установлен факт автолокализации дырок на узлах регулярной решетки [4]. Поэтому механизм парной рекомбинации можно представить следующим образом. После термализации электрона и дырки последняя автолокализуется, а электрон притягивается к ней силами кулоновского взаимодействия. Образуется связанное состояние электрона и дырки — автолокализованный экситон (АЛЭ). Завершается процесс парной рекомбинации излучательной или безызлучательной аннигиляцией экситона.

Как уже указывалось, электрическое поле снижает вероятность парной рекомбинации. Поэтому если предложенный выше механизм рекомбинации пар носителей в Al_2O_3 справедлив, а электрополевая зависимость люминесцентных свойств действительно определяется эффектом Онзагера [2], то наряду с увеличением выхода рекомбинационной люминесценции F -центров, вызванным ростом концентрации свободных носителей, в электрическом поле должно на-

будут наблюдаться тушение люминесценции АЛЭ. Это обстоятельство стимулировало наш интерес к изучению электрополевых эффектов в люминесценции АЛЭ.

1. Объекты и методика

Основные исследования проведены на монокристаллах с незначительным содержанием примесных и собственных дефектов. Кристаллы оптически прозрачны в интервале $h\nu = 2.0 \div 6.1$ эВ. Аттестация образцов на основные примеси выполнена методом лазерного микроанализа на установке LMA-10, ее результаты приведены в таблице.

Содержание примесей в кристаллах Al_2O_3 ($\cdot 10^{-3}$ вес. %)

	Тип примеси											
	Be	Cu	Mg	Cr	Ca	C	Ga	Mn	Ti	Si	Fe	Mo
«Чистые» кристаллы	<0.1	0.1—1	1—10	<1	1	<100	<100	<1	<10	<100	10	<1
Кристаллы с F-центрами	0.1	0.1—1	10—100	<1	1	<100	<100	<1	<10	100	10	<1

Исследовались также нелегированные монокристаллы Al_2O_3 с концентрацией анионных вакансий (F-центров) 10^{17} см^{-3} , электрополевые свойства которых описаны в [1, 2].

2. Результаты эксперимента

Как известно, в Al_2O_3 сосуществуют АЛЭ двух типов: синглетные и триплетные. Их еще называют экситонами А- и Е-типов [4]. Аннигиляция АЛЭ А-типа сопровождается люминесценцией в полосе 7.5 эВ с полушириной 0.8 эВ (при $T = 80$ К). Излучение при распаде экситонов Е-типа регистрируется в полосе 3.8 эВ с полушириной 0.35/0.46 эВ при 80/300 К. Подробно люминесцентные свойства АЛЭ в Al_2O_3 описаны в работах [4–7].

При рентгеновском возбуждении люминесценция в полосе 7.5 эВ наблюдается в обоих типах исследуемых кристаллов. С ростом температуры ее интенсивность быстро падает и при 300 К составляет лишь 0.005—0.01 от значения при 100 К. Люминесценция экситонов Е-типа в кристаллах с высокой концентрацией F-центров незначительна. Полоса свечения 3.8 эВ расположена на краю широкой элементарной полосы излучения с максимумом при 4.65—4.8 эВ, которая, по данным [8], обусловлена аннигиляцией связанных экситонов, локализованных вблизи примеси галлия.

В кристаллах с ненарушенной анионной подрешеткой спектр рентгенолюминесценции (РЛ) содержит полосу 3.8 эВ, принадлежащую АЛЭ Е-типа, и полосу 4.3 эВ (полуширина 0.8 эВ), интерпретируемую в [4] как результат туннельной рекомбинации захваченных электронов с автолокализованными дырками. Соотношение их интенсивностей составляет $I_{4,3} / I_{3,8} = 2 \div 5$.

Под действием внешнего электрического поля интенсивность РЛ во всех указанных полосах свечения меняется так, как это показано на рис. 1. Переходные процессы при включении и выключении поля обусловлены радиационно-стимулированной поляризацией кристаллов [1]. Величина отклика существенным образом зависит от температуры, а для полосы 3.8 эВ характерна смена знака эффекта вблизи 220 К; при более низких температурах люминесценция в этой полосе под действием поля усиливается, а при более высоких — подавляется. На рис. 2 представлены температурные зависимости РЛ в различных участках спектра и температурные зависимости относительного изменения РЛ под действием

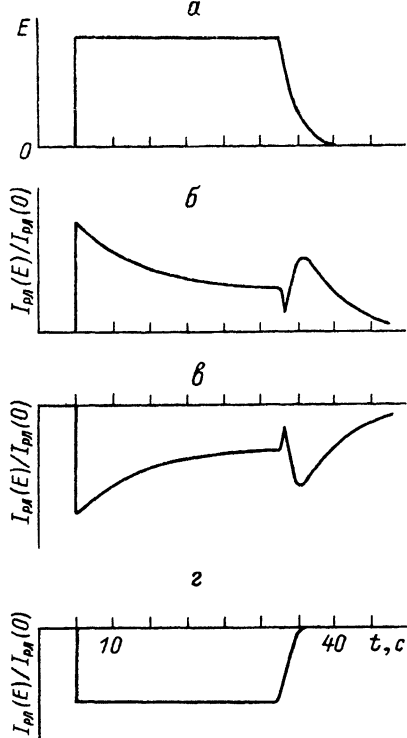


Рис. 1. Характер отклика РЛ на импульс электрического поля напряженностью $3 \cdot 10^4$ В·см⁻¹. а — кинетика изменения напряженности поля; б — кинетика отклика РЛ в полосах 3.8 эВ ($T < 220$ К) и 4.3 эВ; в — отклик РЛ в полосах 3.8 эВ ($220 < T < 400$ К), 4.75 и 7.5 эВ; г — отклик РЛ в полосе 3.8 эВ при $T > 400$ К. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения 400 Р·с⁻¹.

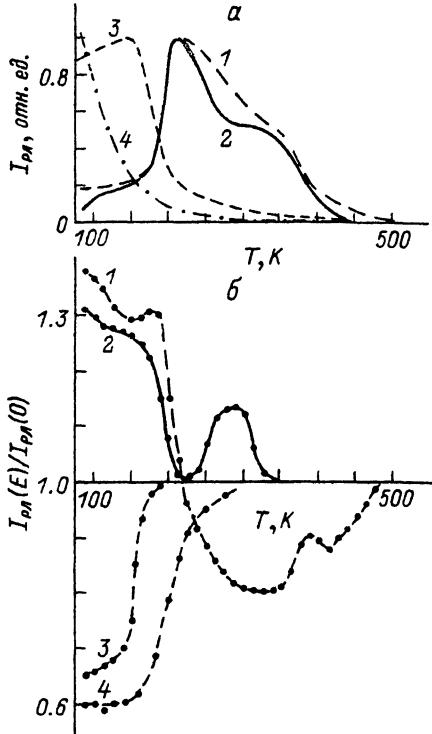


Рис. 2. Температурные зависимости выхода РЛ кристаллов Al_2O_3 (а) и эффекта электрического поля напряженностью $3 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ (б) в полосах свечения 3.8 (1), 4.3 (2), 4.75 (3), 7.5 эВ (4).

электрического поля напряженностью $3 \cdot 10^4$ В·см⁻¹. Примечательно, что с ростом температуры от 100 до 200 К противоположным образом меняются не только интенсивности люминесценции АЛЭ в полосах 3.8 и 7.5 эВ, но и эффекты поля в этих полосах.

Отклик РЛ на воздействие поля в комплексной полосе 4.75 эВ имеет некоторые особенности. Внутри полосы влияние поля на выход РЛ неодинаково в различных спектральных участках. Так, при напряженности поля $3 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ и $T = 100$ К выход люминесценции падает на 48% при $h\nu = 5.5$ эВ, на 30% при $h\nu = 4.5$ эВ, не меняется при $h\nu = 4.0$ эВ и возрастает при меньших энергиях излучения. Косвенно это подтверждает выводы [8] о том, что комплексная полоса 4.75 эВ состоит из 5 элементарных гауссовских полос свечения: 3.8 и 4.3 эВ (в которых люминесценция под действием поля усиливается) и полос с максимумами при 4.61, 5.15 и 5.58 эВ, обусловленных аннигиляцией связанных экситонов (в которых электрическое поле уменьшает выход). Внутри остальных рассматриваемых полос 3.8, 4.3, и 7.5 эВ спектральная зависимость эффекта поля отсутствует.

С ростом напряженности поля относительное изменение РЛ в изучаемых полосах свечения меняется по закону, близкому к линейному (рис. 3), что согласуется с полевой зависимостью вероятности парной рекомбинации, рассчитываемой по теории Онзагера [2]. Получить результаты при напряженности поля выше $4 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ не удается из-за возникновения поверхностных пробоев на

Рис. 3. Полевые зависимости относительного изменения интенсивности РЛ в полосах свечения.

1 — 3.8 эВ (при $T = 125$ К), 2 — 4.3 эВ ($T = 125$ К), 3 — 4.75 эВ ($T = 125$ К), 4 — 7.5 эВ ($T = 125$ К), 5 — 3.8 эВ ($T = 350$ К).

кристаллах, стимулируемых высокой плотностью возбуждения — порядка $400 \text{ P} \cdot \text{c}^{-1}$.

3. Обсуждение

Из теории Онзагера следует, что снижение вероятности парной рекомбинации в электрическом поле должно приводить к соответствующему уменьшению интенсивности РЛ в экситонных полосах свечения. При температурах ниже 200 К такой эффект наблюдается в люминесценции АЛЭ 7.5 эВ и свечении связанных экситонов в полосе 4.75 эВ. Однако люминесценция АЛЭ E -типа в полосе 3.8 эВ в этом температурном диапазоне под действием поля усиливается. Такой характер отклика может быть вызван особенностями образования экситонов E -типа. Согласно [5], E -конфигурация образуется двойко — путем рекомбинации электрона с автолокализованной дыркой (при этом в отличие от A -конфигурации электрон и дырка не обязательно должны принадлежать к одной генетической паре) и в процессе преобразования экситона из A - в E -конфигурацию. В электрическом поле могут интенсифицироваться оба этих процесса. Рекомбинационный канал создания E -экситонов должен усиливаться в поле благодаря общему росту концентрации носителей, избежавших парной рекомбинации. В то же время стимуляция полем перехода АЛЭ из A - в E -состояние, на первый взгляд, не очевидна.

Для подтверждения последнего предположения рассмотрим схему образования экситонов A - и E -типа (рис. 4). АЛЭ A -типа создаются только в процессе парной рекомбинации. E -экситоны рождаются и в процессе парной рекомбинации, и при рекомбинации свободного электрона с автолокализованной дыркой. Оценим количество рождаемых A - и E -экситонов (n_A и n_E соответственно) при генерации излучением n пар носителей. В парной рекомбинации участвует $K_1 n$ пар носителей, где K_1 — коэффициент, определяемый теорией Онзагера. Избегают парной рекомбинации и становятся свободными носителями $(1 - K_1) n$ пар. Часть пар, участвующих в парной рекомбинации, создает экситоны A -типа, остальные парные носители образуют E -экситоны

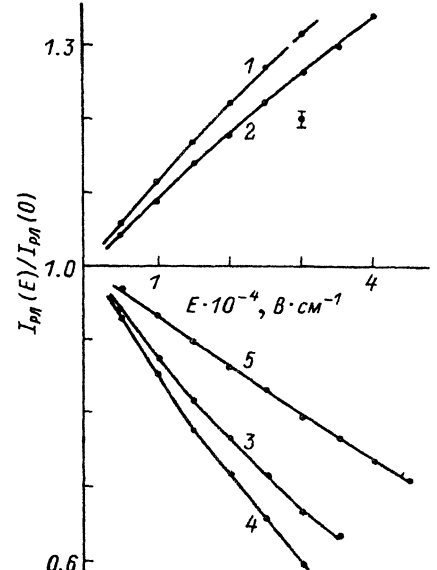
$$n_A = K_2 n_p, \quad n_E = (1 - K_2) n_p, \quad (1)$$

где K_2 — доля парных носителей, образующих АЛЭ A -типа; n_p — количество носителей, участвующих в парной рекомбинации.

Кроме того, часть экситонов E -типа создается при рекомбинации свободных носителей и в процессе преобразования A -экситонов в E -состояние, поэтому

$$n_E = (1 - K_2) n_p + K_3 n_c + n_A, \quad (2)$$

где K_3 — доля свободных пар, участвующих в создании АЛЭ E -типа; K_4 — доля A -экситонов, преобразующихся в E -конфигурацию; n_c — число пар свободных носителей.



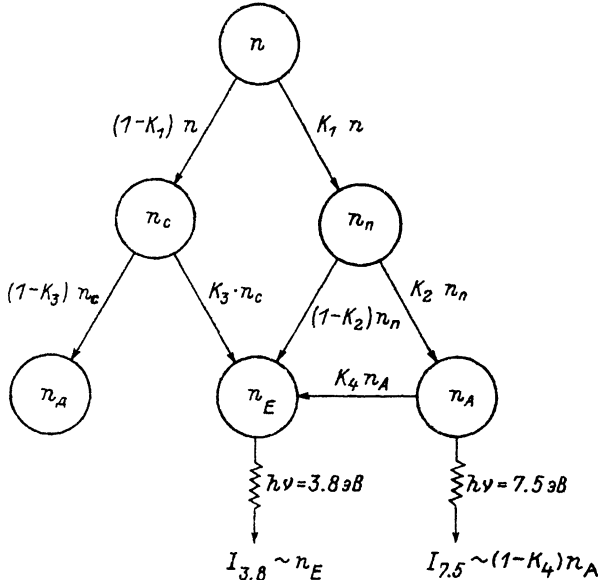


Рис. 4. Схема образования автолокализованных экситонов в Al_2O_3 при рентгеновском возбуждении. n — общее количество пар носителей, генерируемых рентгеновским излучением в единице объема за единицу времени; n_c — число пар свободных носителей; n_n — количество пар носителей, участвующих в парной рекомбинации; n_d — число пар носителей, захватываемых на ловушки, центры излучательной и безизлучательной рекомбинации; n_e , n_a — количество экситонов E- и A-типов соответственно; K_1 — K_4 — вероятностные коэффициенты протекания соответствующих процессов; $I_{3.8}$, $I_{7.5}$ — интенсивности РЛ в полосах 3.8 и 7.5 эВ.

Интенсивность излучения в полосах 3.8 и 7.5 эВ будет пропорциональна числу аннигилирующих экситонов соответствующего типа

$$I_{3.8} \sim n_E, \quad I_{7.5} \sim (1 - K_4) n_A. \quad (3)$$

Покажем, что коэффициент K_4 в электрическом поле возрастает. Для упрощения анализа предположим, что K_1 в поле уменьшается согласно теории Онзагера, а коэффициенты K_2 и K_3 не меняются. Из экспериментов Хьюгеса [2] вытекает, что в Al_2O_3

$$n_c = 0.35n, \quad n_n = 0.65n. \quad (4)$$

В электрическом поле n_c возрастает, а n_n уменьшается так, что их сумма n остается неизменной. Возьмем для определенности поле напряженностью $3 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и оценим изменение n_A и n_E (при любой другой напряженности поля результаты оценки качественно окажутся такими же). Рост выхода пар свободных носителей в электрическом поле можно определить по усилению люминесценции F-центров. В [2] было показано, что

$$\frac{n_c(E)}{n_c(0)} = 1.23 \pm 0.02,$$

$$\frac{\bar{n}_n(E)}{n_n(0)} = \frac{n - n_c(E)}{n_n(0)} = 0.88 \pm 0.02. \quad (5)$$

Предполагая, что K_2 не зависит от поля, можно считать, что и $n_A(E)/n_A(0) = 0.88$. Экспериментально же установлено, что при такой напряженности поля $I_{7.5}(E)/I_{7.5}(0) = 0.60 \pm 0.02$. Полагая, что

$$\frac{I_{7.5}(E)}{I_{7.5}(0)} = \frac{[1 - K_4(E)] n_A(E)}{[1 - K_4(0)] n_A(0)}, \quad (6)$$

можно оценить изменение количества A -экситонов, разрушающихся посредством аннигиляции (в том числе излучательной аннигиляции)

$$\frac{1 - K_4(E)}{1 - K_4(0)} = 0.68. \quad (7)$$

Таким образом, в электрическом поле вероятность аннигиляции АЛЭ A -типа уменьшается. Очевидно, что это возможно только за счет увеличения вероятности перехода A -экситонов в E -конфигурацию. Действительно, из (7) следует, что $K_4(E) = 0.32 + 0.68 K_4(0)$. А так как $0 < K_4(0) < 1$, то $K_4(E)$ всегда больше $K_4(0)$.

Рост K_4 в электрическом поле можно показать и другим способом. Обратимся к уравнению (2), описывающему концентрацию экситонов E -типа. Согласно экспериментальным результатам n_E растет в электрическом поле $3 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ в 1.30 раза. Первый член в правой части уравнения в электрическом поле уменьшается, так как уменьшается вероятность парной рекомбинации. Второй член растет в 1.23 раза благодаря росту концентрации пар свободных носителей. Очевидно, что для сохранения равенства левой и правой частей уравнения, третий член в электрическом поле должен расти. И это возможно только за счет роста K_4 , так как n_A в электрическом поле уменьшается.

Из этой оценки может быть сделан вывод, что при температурах ниже 200 К люминесценция АЛЭ A -типа подавляется электрическим полем за счет снижения вероятности парной рекомбинации и за счет электростимулированного преобразования конфигурации экситонов из A - в E -состояние. При этом люминесценция АЛЭ E -типа усиливается благодаря преобладанию процессов роста концентрации пар свободных носителей и повышения вероятности преобразования A -экситонов в E -конфигурацию над процессом снижения в поле вероятности парной рекомбинации.

С ростом температуры интенсивность РЛ в полосе 7.5 эВ резко уменьшается, синхронно с этим возрастает яркость свечения в полосе 3.8 эВ (см. также [5]). Возможной причиной этого является низкая температурная стабильность экситонов A -типа — с ростом температуры перераспределяются вероятности их аннигиляции и преобразования в E -состояние в пользу последнего процесса. Если это так, становится понятным ход температурных зависимостей отклика РЛ в полосах 3.8 и 7.5 эВ на импульс поля (рис. 2). Действительно, если с ростом температуры возрастает значение k_4 , то из уравнения (7) следует, что относительное изменение РЛ в электрическом поле должно уменьшаться. Этим фактом можно объяснить снижение электрополевого отклика РЛ в полосах свечения АЛЭ в интервале температур 150—220 К.

При температурах выше 200 К можно считать, что все экситоны A -типа, не успевая аннигилировать, превращаются в E -экситоны ($K_4 = 1$). В этом случае вся парная рекомбинация реализуется через процесс образования экситонов E -типа. Этот канал рождения E -экситонов становится преобладающим над

рекомбинационным (т. е. захватом свободного электрона автолокализованной дыркой), о чем свидетельствует существенный рост выхода в полосе 3.8 эВ вблизи 200 К. Уравнение (2) преобразуется к виду

$$n_E = K_3 n_c + n_n, \quad (8)$$

где первое слагаемое значительно меньше второго. В результате под действием поля n_E уменьшается почти на столько же, на сколько падает вероятность парной рекомбинации. Действительно, при температуре 300 К и напряженности поля $3 \cdot 10^4$ В·см⁻¹

$$\frac{I_{3.8}(E)}{I_{3.8}(0)} = 0.83, \quad \frac{n_n(E)}{n_n(0)} = 0.88. \quad (9)$$

Наконец, при $T > 350$ К электрополевой эффект в полосе 3.8 эВ вновь уменьшается. Происходит это по той же причине, что и для люминесценции в F -полосе [2], а именно в результате понижения вероятности парной рекомбинации при высоких температурах, о чем свидетельствует и соответствующее уменьшение выхода РЛ в полосе 3.8 эВ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что особенности протекания процессов релаксации электронных возбуждений в кристаллах Al_2O_3 в присутствии электрического поля определяются эффектом Онзагера. В [2] это показано для случая рекомбинационной люминесценции F -центров, а в настоящей работе — для излучательной аннигиляции АЛЭ двух типов и экситонов, локализованных на примеси.

В заключение авторы выражают признательность И. А. Тале за полезное обсуждение работы, а также И. Н. Кононовой и С. В. Горбунову за помощь при проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Портнягин А. С., Кортов В. С., Мильман И. И., Аксельрод М. С. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 16. С. 1490—1493.
- [2] Портнягин А. С., Мильман И. И., Кортов В. С. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2258—2262.
- [3] Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шалпыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
- [4] Кулис П. А. // Автореф. канд. дис. Рига, 1987. 153 с.
- [5] Кулис П. А., Рачко З. А., Спрингис М. Е. и др. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук. 1987. № 2. С. 30—33.
- [6] Кузнецов А. И., Йыесаар Т. Э., Намозов Б. Р., Уйбо Т. В. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. № 4. С. 735—737.
- [7] Кузнецов А., Намозов Б., Мюрк В. // Изв. АН ЭССР. Физ., матем. 1987. Т. 36. № 2. С. 193—196.
- [8] Jansons J. L., Kulis P. A., Rachko Z. A. et al. // Phys. Stat. Sol. 1983. V. B120. P. 511—518.

Уральский политехнический институт
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
22 октября 1991 г.