

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРИМЕСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С АМФОТЕРНЫМИ ЦЕНТРАМИ РЕКОМБИНАЦИИ

Вакуленко О. В., Супруненко В. Н., Рьжиков В. Д.

Теоретически исследована температурная зависимость интенсивности люминесценции I_x в полупроводниках с амфотерными примесями при различных значениях подсветки G , эффективности электронно-дырочной рекомбинации Γ и отношения коэффициентов вероятностей захвата электронов и дырок на нейтральный центр (C_{n0}/C_{p0}).

При $C_{p0} \gg C_{n0}$ с увеличением G максимум интенсивности люминесценции I_{\max} смещается в высокотемпературную область, а при увеличении Γ — в низкотемпературную. Если $C_{p0} = C_{n0}$, то положение I_{\max} не зависит от G .

Получена немонотонная зависимость $I_x(T)$ для рекомбинации «зона проводимости — акцептор». Качественно эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными, например, на соединениях CdS(Te) и ZnS:Co.

Анализ модельной экспериментальной зависимости $I_x(T)$ показывает, что достаточно точные значения глубины залегания акцепторного уровня можно получить только при определенных условиях эксперимента.

До сих пор нет специальных исследований температурной зависимости интенсивности примесной люминесценции в полупроводниках при наличии амфотерных центров рекомбинации. В данной работе этот вопрос исследован теоретически.

Рассмотрим схему электронных переходов в широкозонном нескомпенсированном полупроводнике с двумя уровнями амфотерной примеси в запрещенной зоне: донорным $\epsilon_x = E_x - E_v$ и акцепторным $\epsilon_a = E_a - E_c$. В отличие от простых водородоподобных центров акцепторные уровни амфотерных центров расположены, как правило, выше донорных (рис. 1).

Кинетика рекомбинации носителей заряда описывается уравнениями

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g - C_{n0}N^0n - C_{n1}N^+n - \gamma np, \quad (1)$$

$$\frac{dN^-}{dt} = C_{n0}N^0n - C_{p1}N^-p + rN^0, \quad (2)$$

$$\frac{dN'}{dt} = C_{p0}N^0p - C_{n1}N^+n - qN^+, \quad (3)$$

$$N^- + n = N^+ + p, \quad (4)$$

$$N = N^0 + N^- + N^+, \quad (5)$$

где N^0 , N^- , N^+ — концентрации примесных центров в нейтральном, отрицательно и положительно заряженных состояниях соответственно; N — полная концентрация амфотерных центров; n — концентрация свободных электронов; p — концентрация свободных дырок; g — темп генерации неравновесных электронно-дырочных пар; C_{n0} , C_{n1} — коэффициент рекомбинации свободных электронов на нейтральном и положительно заряженном центре соответственно, C_{p0} , C_{p1} — коэффициент рекомбинации свободной дырки на нейтральном и отри-

ательно заряженном центре соответственно; q — вероятность тепловой нейтрализации N^+ -центра за счет электронных переходов из валентной зоны на акцепторный уровень амфотерного центра; γ — коэффициент электронно-дырочной рекомбинации; r — вероятность теплового возбуждения электронов из валентной зоны на акцепторный уровень амфотерного центра.

Другими процессами тепловой активации будем пренебрегать. Введем безразмерные величины

$$x_1 = \frac{n}{N}, \quad x_2 = \frac{N^-}{N}, \quad x_3 = \frac{N^+}{N}, \quad A \equiv \frac{C_{n1}}{C_{n0}}, \quad B \equiv \frac{C_{p0}}{C_{n1}}, \quad D \equiv \frac{C_{p1}}{C_{n1}},$$

$$G \equiv \frac{g}{C_{n0}N^2}, \quad T \equiv C_{n0}Nt, \quad Q \equiv \frac{q}{C_{n0}N}, \quad R \equiv \frac{r}{C_{n0}N}, \quad \Gamma = \frac{\gamma}{C_{n0}N^2},$$

с учетом (4) и (5) получим следующую систему уравнений для стационарного случая ($dx_i/dT=0$):

$$0 = G - x_1(1 - x_2 - x_3) - Ax_1x_3 - \Gamma x_1(x_1 + x_2 + x_3), \quad (6)$$

$$0 = x_1(1 - x_2 - x_3) - Dx_2(x_1 + x_2 - x_3) + R(1 - x_2 - x_3), \quad (7)$$

$$0 = B(1 - x_2 - x_3)(x_1 + x_2 - x_3) - Ax_1x_3 - Qx_3. \quad (8)$$

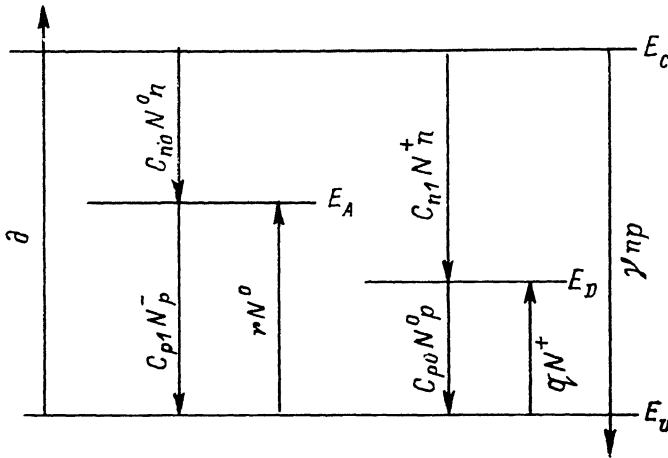


Рис. 1. Схема электронных переходов в широкозонном некомпенсированном полупроводнике с двумя уровнями амфотерной примеси в запрещенной зоне.

Интенсивность «красной» люминесценции определим как величину, равную $x_1(1 - x_2 - x_3)$. Зависимость от температуры коэффициентов R и Q представим в следующем виде:

$$R = R_0 e^{-\epsilon_1/kT}, \quad (9)$$

$$Q = Q_0 e^{-\epsilon_2/kT} \quad (10)$$

и положим, например, $\epsilon_1=0.5$, $\epsilon_2=0.1$ эВ.

Система уравнений (6)–(8) решалась численно — методом скорейшего спуска.

На рис. 2 представлены температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции при различных уровнях подсветки G . Как видим, наблюдается некоторая особенность. Отсутствует монотонная зависимость $I_x(T)$. Однако с увеличением подсветки относительная выраженность пика люминесценции уменьшается.

Теперь, решая как бы обратную задачу, попробуем из формы этих кривых определить энергии активации уровней, заложенных в выражениях (9) и (10). Обычно анализ экспериментальной зависимости $I_x(T)$ основан на формуле Мотта [1], которая, строго говоря, справедлива для случая внутреннего туже-

ния. Однако результаты, приведенные в работе [1], показали, что она справедлива и для некоторых случаев внешнего тушения.

Построим для наших кривых зависимости $\ln\left(\frac{I_{\max} - I}{I}\right)$ от $\frac{1}{kT}$. В результате предполагается получить прямую, тангенс угла наклона которой и составит величину, равную энергии активации уровней. В области высоких температур таким способом определяется глубина залегания акцепторного уровня.

Для кривых на рис. 2 получили, что $\varepsilon_a^{\text{экс}}$ равна 0.485 (1), 0.4955 (2), 0.5 эВ (3). Можно заметить, что точность определения ε_a повышается с увеличением интенсивности подсветки, и при больших величинах возбуждения ($G \gg 1$) значение ε_a близко к истинному. Отметим момент, очень существенный для экспериментального определения ε_a . Эти результаты получены в интервале спада интенсивности люминесценции от I_{\max} до $0.01 I_{\max}$, т. е. область интенсивностей, вполне доступных экспериментатору. При этом для кривой 1 (рис. 2) результаты можно интерпретировать прямой в области от $0.4 I_{\max}$, для 2 — от $0.5 I_{\max}$, для 3 — от $0.9 I_{\max}$ до $0.01 I_{\max}$. Что касается глубины залегания донорного уровня (область низких температур), то мы не можем предложить простого способа ее определения.

Представляет интерес исследование температурной зависимости интенсивности люминесценции при наличии асимметрии между коэффициентами вероятностей захвата электронов и дырок на нейтральный центр. В нашем случае параметр B был принят равным 150.

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости интенсивности люми-

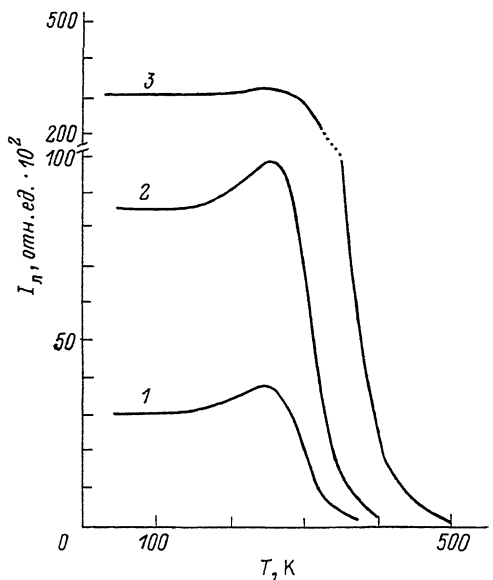


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции при $A=B=D=1$, $\Gamma=0.5$ и различных значениях подсветки.

G : 1 — 1, 2 — 5, 3 — 50.

несценции для различной эффективности электронно-дырочной рекомбинации и уровней возбуждения. При увеличении Γ (рис. 3) пик люминесценции сглаживается и сдвигается в область низких температур. Когда электронно-дырочная рекомбинация отсутствует ($\Gamma=0$), наблюдается очень плавный спад люминесценции.

При определении глубины залегания акцепторного уровня по форме кривых 2—5 ошибка составляет порядка 15—20% в сторону уменьшения истинного значения, а более точные результаты получаются в областях, обычно недоступных экспериментатору (порядка 10^{-1} — 10^{-4} % от I_{\max}). Для кривой 1 $\varepsilon_a^{\text{экс}}$ получается в десятки раз меньше действительного значения.

Из рис. 4 видно, что при увеличении подсветки максимум интенсивности люминесценции сдвигается в высокотемпературную область. Для высоких уровней подсветки ($G \gg 1$) правильное значение ε_a получается, начиная с интервала 30% от I_{\max} и ниже, т. е. вполне доступного экспериментатору.

В результате можно выделить следующие закономерности. Достаточно точные значения глубины залегания акцепторного уровня можно получить из температурной зависимости интенсивности люминесценции для полупроводников при $C_{p0}=C_{n0}$. Точность в определении ε_a (в интервале, доступном экспериментатору) повышается при увеличении подсветки. Более обобщенно можно сказать, что значение ε_a близко к действительному, когда канал электронно-дырочной рекомбинации доминирует над каналом люминесценции.

При отсутствии асимметрии между C_{p0} и C_{n0} с увеличением подсветки максимум интенсивности люминесценции не смещается. Если же асимметрия

имеется, то при повышении уровней подсветки максимум сдвигается в высокотемпературную область, а при увеличении электронно-дырочной рекомбинации — в низкотемпературную. Эту особенность можно использовать для качественного определения асимметрии между коэффициентами захвата электронов

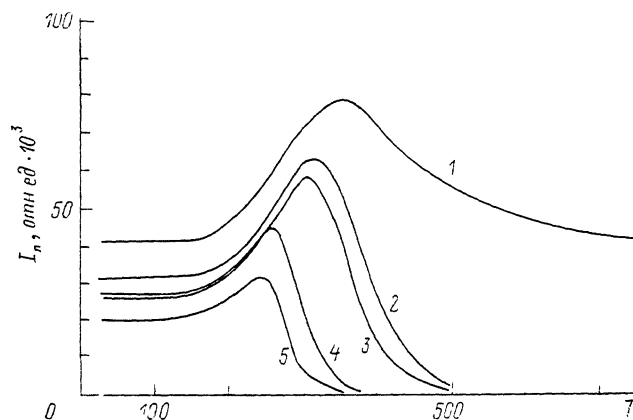


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции при $A = D = 1$, $B = 150$, $G = 5$ и различной эффективности электронно-дырочной рекомбинации.
 γ : 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.5, 4 — 20, 5 — 100.

и дырок на нейтральный центр. Для той же цели можно использовать и то свойство, что при малых Γ и низких температурах (50—150 К) отношение интенсивностей красной и «голубой» люминесценции (каналы рекомбинации $C_{n0}N^0n$ и $C_{n1}N^+n$ соответственно) равно 1 и не меняется при изменениях подсветки G , когда $C_{p0} = C_{n0}$, т. е. асимметрия отсутствует.

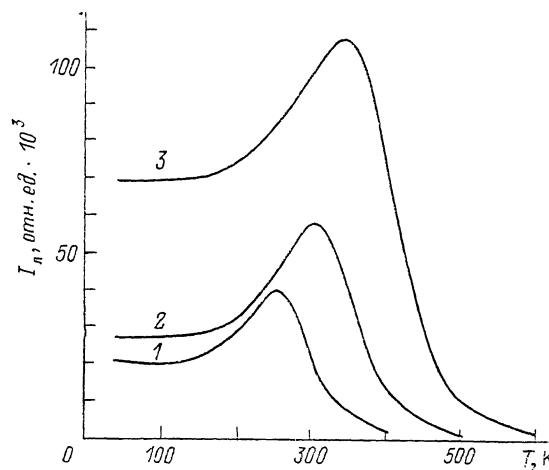


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности стационарной люминесценции при $A = D = 1$, $B = 150$, $G = 0.5$ и различных уровнях подсветки.
 G : 1 — 0.5, 2 — 5, 3 — 50.

В заключение отметим, что особенности, присущие нашим теоретическим кривым, наблюдались и на практике. Например, в работе [2] приведена температурная зависимость интенсивности красной рентгенолюминесценции кристаллов CdS(Te). Интенсивность люминесценции плавно уменьшается с ростом T , затем вблизи 100 К происходит заметное возрастание I_x с последующим резким ее падением. Авторы не дают интерпретации такого рода поведения I_x .

В другой работе [3] приведены температурные зависимости голубой и красной люминесценции ZnS : Co. На участке температуры от 270 до 300 К проис-

ходит разгорание красной и гашение голубой люминесценции. Перейдя через максимум в области 380 К, интенсивность красной люминесценции спадает.

Предполагаемая нами модель амфотерного центра с двумя уровнями, акцепторным («0», «-») и донорным («0», «+»), очень хорошо объясняет наблюдаемые особенности $I_{\lambda}(T)$.

Список литературы

- [1] Левшин В. Л., Митрофанова Н. В., Тимофеев Ю. П. и др. // Тр. ФИ АН СССР. 1972. Т. 59. С. 78—80.
- [2] Рыжиков В. Д. Высокоэффективные полупроводниковые сцинтилляционные детекторы на основе соединений A^2B^3 . М., 1984. 36 с.
- [3] Толстой Н. А. // Опт. и спектр. 1957. Т. 3. В. 1. С. 73—75.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Получена 28.12.1990
Принята к печати 25.02.1991