

05:07

Обнаружение заряженных дефектов с помощью спектров люминесценции

© Л.П. Гинзбург, А.П. Жилинский

Московский технический университет связи и информатики,
111024 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 25 ноября 1999 г. В окончательной редакции 20 апреля 2001 г.)

Изложена методика анализа низкочастотного участка спектра люминесценции, которая позволяет установить наличие абсолютно жесткой кулоновской щели, образованной локализованными заряженными дефектами. Эффективность методики иллюстрируется на примерах люминесценции в аморфных полупроводниках, в оптических волокнах, а также трибolumинесценции.

Введение

Подсистема случайно распределенных заряженных дефектов (ЗД) определяет многие физические свойства вещества. В частности, это связано с тем, что такая подсистема порождает диагональный беспорядок. Последний ответствен за такие эффекты, как переход Андерсона в инверсионном слое МДП структур [1], положение границы подвижности в ν -SiO₂ [2,3], концентрационная зависимость порога фотопроводимости в полупроводниках [4], рассеяние носителей [5] и др.

Но сам по себе факт присутствия ЗД трудно предскажем. Причина в том, что в равновесии такие дефекты возможны только при условии, если заполненный уровень отрицательного центра лежит энергетически ниже пустого уровня положительного. Но даже в тех случаях, когда имеются косвенные свидетельства присутствия ЗД (например, так называемые U^- — центры в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП)) механизм их образования не очевиден и остается предметом обсуждения разных моделей (см., например, [6] и ссылки там). При такой ситуации представляется важной возможность непосредственного экспериментального установления факта наличия ЗД.

В работе [7] на примере ХСП было показано, что ЗД должны влиять на низкочастотный участок спектра фотолюминесценции (ФЛ). Последнее связано с тем, что в спектре плотности состояний подсистемы ЗД образуется кулоновская щель (КЩ), описываемая законом

$$g(E) \propto (E - \delta)^2, \quad (1)$$

где

$$\delta \simeq \hbar\omega_0/2 \quad (2)$$

и $\hbar\omega_0$ совпадает с порогом ФЛ. Так как всегда $\omega_0 > 0$, то упомянутая КЩ должна быть отнесена к категории "абсолютно жестких", сохраняющих вокруг уровня Ферми "запрещенный" интервал 2δ [8].¹ Вблизи границ такой щели электропроводность приобретает множитель $\exp(-2\delta/k_0T)$. Поэтому ее невозможно обнаружить

¹ Везде в дальнейшем при использовании аббревиатуры КЩ подразумевается щель абсолютно жесткая.

с помощью обычно применяемых для мягкой щели низкотемпературных экспериментов по прыжковой проводимости или туннельной спектроскопии.

С другой стороны, согласно [7], из (1) следуют две закономерности, которые в предположении аккуратного измерения низкочастотного хвоста спектра ФЛ могут быть обнаружены. Первая закономерность состоит в том, что должен существовать интервал

$$\hbar\omega_0 < \hbar\omega \leq \hbar\omega_m, \quad (3)$$

на котором величина

$$\xi(\hbar\omega) = \frac{\Delta I(\hbar\omega)}{(\hbar\omega)^2}, \quad (4)$$

где $\Delta I(\hbar\omega)$ — интенсивность свечения, подчиняется закону

$$\xi(\hbar\omega) = A - B\hbar\omega + C(\hbar\omega)^2, \quad (5)$$

где A, B, C — положительные постоянные.

Вторая закономерность связывает коэффициенты A, B , и C соотношением

$$AC \simeq 0.25B^2. \quad (6)$$

Как указывалось, ХСП являются примером веществ, где присутствие U^- -центров можно считать установленным [6,9]. В [7] были проанализированы все известные в литературе спектры ФЛ в ХСП. В подавляющем большинстве случаев условия (5), (6) подтвердились. Развитый в [7] метод был распространен на ν -SiO₂ [3], где ряд авторов настаивает на присутствии большого количества центров типа O_3^+ и O^- (см., например, [10]). Результат также оказался положительным.

Отмеченные выше результаты естественным образом подводят к вопросу о том, в какой степени изложенный в [7] способ анализа спектра ФЛ может служить достаточной основой для обнаружения ЗД. Другими словами, если перед глазами исследователя имеется обычный "колоколообразный" график $\Delta I(\hbar\omega)$, или, точнее, его достаточно подробно измеренная низкочастотная часть, то можно ли, опираясь только на обнаружение участка (3), где выполняются условия (5), (6), считать однозначно

установленным факт присутствия ЗД (и даже оценить их концентрацию [3,11]).

Цель настоящей работы показать, что если отбросить некоторые специальные ситуации, то такая достаточность имеет место. Работа построена следующим образом. В разделе 1 доказывается, что в случае весьма общего вида плотности состояний, представимой в виде ряда

$$g(E) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n (E - \delta)^n, \quad (7)$$

наличие участка (3), на котором выполняются условия (5), (6), приводит к тому, что за вычетом весьма специальных ситуаций на указанном участке в (7) сохраняется только член с $n = 2$. Так как в системе локализованных состояний никакие другие модели к подобной зависимости не приводят (см., например, [12,13]), то полученный результат доказывает присутствие КЩ. В разделе 2 рассматривается ряд примеров, которые иллюстрируют, как применение (5), (6) к небольшому низкочастотному участку внешне схожих спектров ФЛ позволяет судить о наличии или отсутствии подсистемы ЗД.

1. Достаточность условий (5), (6) для обнаружения заряженных дефектов

В [7] показано, что общее выражение для $\Delta I(\hbar\omega)$ представимо в виде

$$\Delta I(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega)^2 \int_{\delta}^{\infty} dEF(E)g(E)g(E - \hbar\omega), \quad (8)$$

где $F(E)$ — количество локализованных излучательных состояний с энергией E , в которые может попасть электрон, поглотивший квант.

Предположим, что обнаружен интервал (3), на котором величина $\xi(\hbar\omega)$, определяемая (4), следует закону (5). Если вклад в (3) дает интервал $\delta - E_m$ то, ограничивая в (8) верхний предел величиной E_m , мы, подставив разложение (7), должны будем принять, что последнее сводится к сумме

$$g(E) = \alpha_1 (E - \delta) + \alpha_2 (E - \delta)^2. \quad (9)$$

Только в условиях (9) разложение $g(E - \hbar\omega)$ по степеням $\hbar\omega$ не будет содержать степеней старше двух. Так как (8) связывает величины пропорциональной зависимостью, то, не нарушая общности, мы в дальнейшем положим $\alpha_2 = 1$ и будем оперировать плотностью состояний в виде

$$g(E) = \beta(E - \delta) + (E - \delta)^2. \quad (10)$$

Подставив (10) в выражение

$$\xi(\hbar\omega) = \int_{\delta}^{E_m} dEF(E)g(E)g(E - \hbar\omega) \quad (11)$$

и использовав равенство

$$(E - \delta - \hbar\omega)^2 = (E - \delta)^2 - 2(E - \delta)\hbar\omega + (\hbar\omega)^2, \quad (12)$$

мы, приняв во внимание (5), получим

$$A \propto \int_0^{\Omega_m} dUF(U + \delta)(\beta^2 U^2 + 2\beta U^3 + U^4), \quad (13)$$

$$B \propto \int_0^{\Omega_m} dUF(U + \delta)(\beta^2 U + 3\beta U^2 + 2U^3), \quad (14)$$

$$C \propto \int_0^{\Omega_m} dUF(U + \delta)(\beta U + U^2), \quad (15)$$

где

$$\Omega_m = E_m - \delta. \quad (16)$$

Подобно [7] воспользуемся разложением

$$F(U + \delta) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(\delta)U^n, \quad (17)$$

где учтено, что $F(\delta) = 0$. Подставив (17) в (13)–(15) и проведя интегрирование, мы сможем написать

$$A \propto A(\beta) + a, \quad B \propto B(\beta) + b, \quad C \propto C(\beta) + c, \quad (18)$$

где

$$A(\beta) = \beta^2 \gamma(2)\Omega_m^3 + 2\beta \gamma(3)\Omega_m^4, \quad a = \gamma(4)\Omega_m^5, \quad (19)$$

$$B(\beta) = \beta^2 \gamma(1)\Omega_m^2 + 3\beta \gamma(2)\Omega_m^3, \quad b = 2\gamma(3)\Omega_m^4, \quad (20)$$

$$C(\beta) = \beta \gamma(1)\Omega_m^2, \quad c = \gamma(2)\Omega_m^3 \quad (21)$$

и обозначено

$$\gamma(p) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{\Omega_m^n}{n + p + 1}. \quad (22)$$

Используя соотношения (18), мы будем иметь

$$\frac{AC}{B^2} = \frac{A(\beta)C(\beta) + aC(\beta) + cA(\beta) + ac}{B^2(\beta) + 2B(\beta)b + b^2} \frac{b^2}{ac}. \quad (23)$$

В [7] показано, что при $p \geq 4$ с хорошей точностью

$$\frac{\gamma(p)\gamma(p-2)}{\gamma(p-1)} \simeq 1. \quad (24)$$

Поэтому, согласно (19)–(21),

$$ac \simeq 0.25b^2. \quad (25)$$

Предположим, что наряду с (5) выполняется условие (6). В этом случае из (23), (25) следует, что

$$4[A(\beta)C(\beta) + aC(\beta) + cA(\beta)] \simeq B^2(\beta) + 2B(\beta)b. \quad (26)$$

Подставив в (26) соотношения (19)–(21), мы после соответствующих преобразований получим соотношение

$$\beta(\beta^3 + r\beta^2 + s\beta + t) \simeq 0, \quad (27)$$

где

$$r = 2\frac{\gamma(2)}{\gamma(1)}\Omega_m, \quad s = \frac{\gamma(2)}{\gamma(1)}\left(5\frac{\gamma(2)}{\gamma(1)} - 4\frac{\gamma(3)}{\gamma(2)}\right)\Omega_m^2, \\ t = 4\frac{\gamma(3)}{\gamma(1)}\left(\frac{\gamma(2)}{\gamma(1)} - \frac{\gamma(4)}{\gamma(3)}\right)\Omega_m^3. \quad (28)$$

Один из корней (27) очевиден. Он соответствует условию

$$\beta \simeq 0. \quad (29)$$

Из (28) следует, что любой другой действительный положительный корень (если он существует) будет явно зависеть от величины Ω_m , определяемой (16). Согласно (10), β представляет собой скорость изменения плотности состояний в точке $E = \delta$. Поэтому использование корня, отличного от (29), будет приводить к тому, что указанная скорость окажется зависящей не только от поведения функции $g(E)$ в элементарной окрестности точки $E = \delta$, но и от энергии E_m , которая отделена от δ конечным интервалом. Такая ситуация представляется весьма специальной. Если же ее не учитывать, то останется только корень (29). Последний, как указывалось, означает присутствие КЩ.

2. Некоторые примеры

а) Аморфные полупроводники. Проведем сравнение двух спектров ФЛ в аморфных полупроводниках, которые приведены в работах [14, рис. 3; 15, рис. 2D]. Указанные спектры выбраны нами по причине их большой внешней схожести. Оба спектра начинаются с нулевого значения $\Delta I(\hbar\omega)$, имеют сравнимые частоты максимума (1.05 и 1.33 eV) и сравнимую полуширину (0.46 и 0.29 eV). Но, как видно из рис. 1, 2, кривые функций $\xi(\hbar\omega)$, определяемых (4), обнаруживают, в области низких частот совершенно различный характер. Кривая на рис. 1, которая относится к [14], вполне подходит под закономерность (15). В этом можно убедиться, если построить функцию

$$\eta(\hbar\omega) = \frac{d\xi(\hbar\omega)}{d(\hbar\omega)}, \quad (30)$$

которая в условиях (5) должна обнаруживать линейный участок, соответствующий зависимости

$$\eta(\hbar\omega) = 2C\hbar\omega - B. \quad (31)$$

Для проверки этого обстоятельства нами был использован метод наименьших квадратов. С помощью касательных линий, примененных к кривой на рис. 1, были получены тесно расположенные (с интервалом

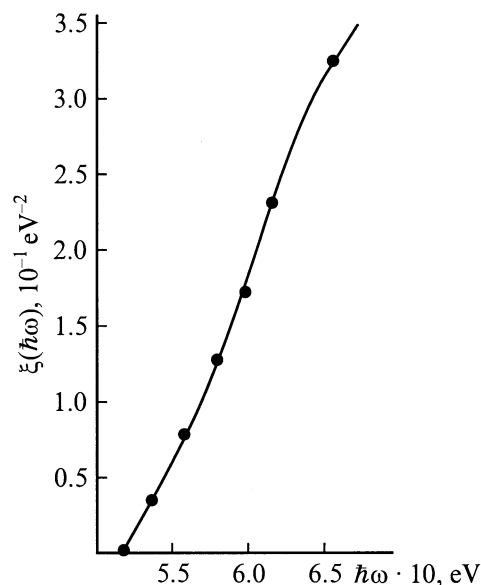


Рис. 1. Функция $\xi(\hbar\omega)$. Опорные точки получены по данным [14, рис. 3].

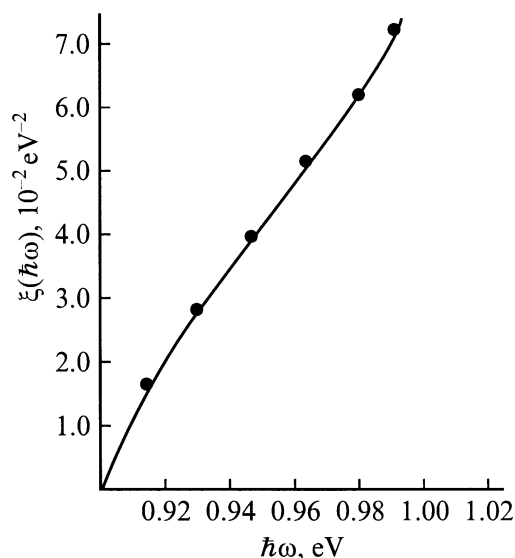


Рис. 2. Функция $\xi(\hbar\omega)$. Опорные точки получены по данным [15, рис. 2D].

0.005 eV) эмпирические точки, аппроксимирующие функцию $\eta(\hbar\omega)$. Для первых десяти из них среднеквадратичная вариация первых разностей оказалась равной 6.7%. Такая оценка означает, что указанные точки действительно могут быть сглажены прямой. Вычисление коэффициентов последней с помощью соответствующих нормальных уравнений привело к значениям $C = 19.11 (\text{eV})^{-4}$, $B = 8.38 (\text{eV})^{-3}$. Прямая, построенная по этим коэффициентам, показана на рис. 3, и видно, что она действительно хорошо согласуется с зависимостями (30) и (31).

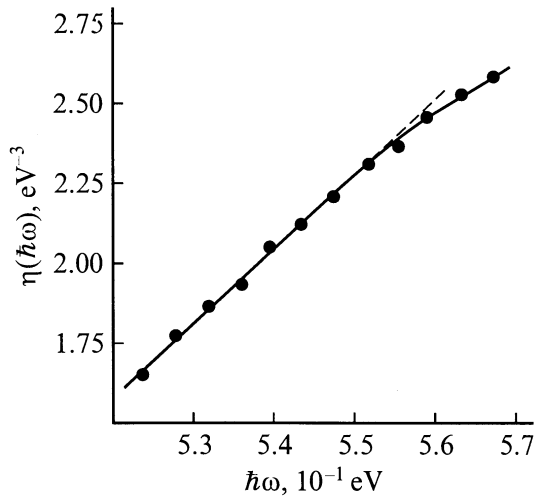


Рис. 3. Функция $\eta(\hbar\omega)$, построенная с помощью касательных линий, примененных к кривой на рис. 1.

Подставив указанные выше значения C и B в (5) и используя кривую на рис. 1, можно убедиться в том, что $A \approx 1.78 (\text{eV})^{-2}$. Отсюда несложно проверить, что в рассматриваемом случае $AC \approx 0.24B^2$, что вполне согласуется с условием (6).

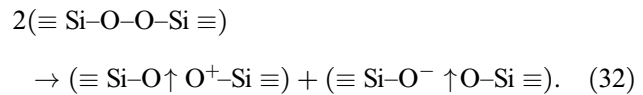
Из вида кривой на рис. 2 можно сразу заметить, что в случае [15] закономерности (5), (6) отсутствуют. В [14] изучался $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$, который относится к классу ХСП. Во Введении отмечалось, что структура таких полупроводников характеризуется наличием заряженных U^- -дефектов. В [15] рассматривались спектры ФЛ в $\alpha\text{-Si}$. Типичными дефектами в этом случае являются оборванные связи, которые не заряжены [16].

Обратим внимание на то, что обнаруженное принципиальное различие в характере дефектов получено в результате изучения низкочастотных хвостов спектров ФЛ, которые составляют не более 10% от полуширины.

В работе [7] было изучено еще 6 спектров ФЛ в ХСП и везде получен результат, аналогичный предыдущему. Был также исследован другой вариант $\alpha\text{-Si}$, когда образец был получен в иных условиях и весь спектр оказался сдвинутым в сторону более низких частот. Функция $\xi(\hbar\omega)$ для этого случая показана на рис. 6 в работе [7], и она имеет такой же вид, как на рис. 2.

б) Красное свечение в оптических волокнах. Наблюдаемое в объемных образцах $g\text{-SiO}_2$ свечение вблизи 1.9 eV (так называемое красное свечение (КС)) обычно приписывают немостиковому атому кислорода (НАК), который образует структуру $\equiv\text{Si}-\text{O}\uparrow$ (линии обозначают связи, стрелка — неспаренный электрон (спин)). Однако не вполне ясно, каким образом такие дефекты могут появиться в процессе вытягивания оптического волокна (ОВ) с малым содержанием ОН. Этот вопрос обсуждался в работе [11], где указано, что процесс, который учитывает все сопутствующие факторы (избыток кислорода, отсутствие E' -центров),

может иметь вид



Особенность (32) состоит в том, что НАК оказываются в составе разноименно заряженных комплексов, поэтому априори невозможно исключить конкуренцию со стороны переходов внутри КЩ. Анализ данных [17,18] полностью подтвердил выполнение условий (5), (6) [11]. Особенно обратим внимание на результат обработки спектров, представленных на рис. 4 в работе [18]. Эти спектры — результат двух способов наблюдения. В первом случае измерения проводились на конце ОВ длиной 300 м, так что приходилось учитывать трансмиссионные потери (e -измерение). В другом спектр регистрировался непосредственно сбоку волокна (s -измерение). Из графиков на рис. 4 в работе [18] видно, что, приводя в целом к идентичным кривым, указанные способы измерения обнаруживают небольшое, но визуально заметное различие как раз в области низких частот. Кривые функций $\xi(\hbar\omega)$ и $\eta(\hbar\omega)$, полученные на базе данных рис. 4 из работы [18] и заимствованные из [11], показаны соответственно на рис. 4, 5. Видно, что различие низкочастотных участков КС проявляется в том, что линейные участки функций $\eta(\hbar\omega)$, определяемых согласно (30), (31), оказываются по-разному расположенными и ориентированными в пространстве. И тем не менее, как указывалось, в обоих случаях имеют место закономерности (5), (6). Данный пример указывает на надежность метода обнаружения ЗД, который оказывается нечувствительным к небольшим вариациям вида низкочастотного участка спектра ФЛ.

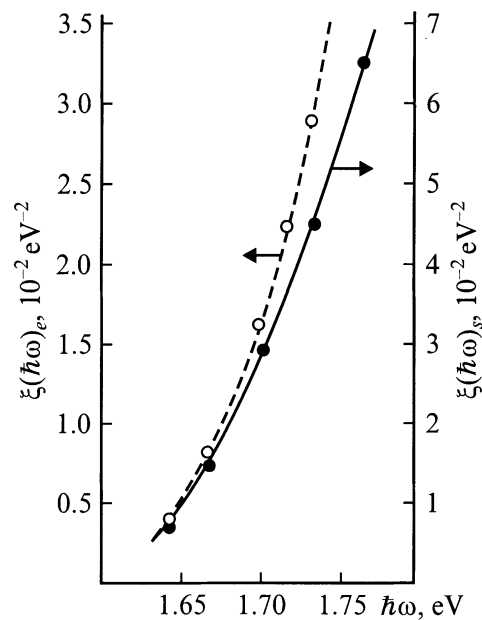


Рис. 4. Функции $\xi(\hbar\omega)$. Опорные точки получены по данным [18, рис. 4]. Кривые заимствованы из [11].

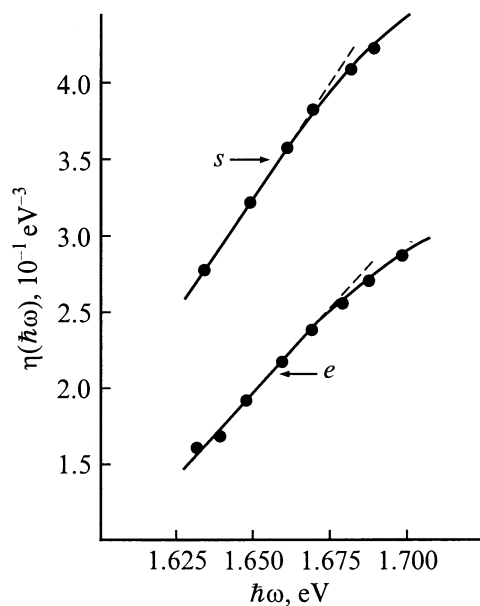


Рис. 5. Функции $\eta(\hbar\omega)$, построенные с помощью касательных линий, примененных к кривым на рис. 4. Кривые заимствованы из [11].

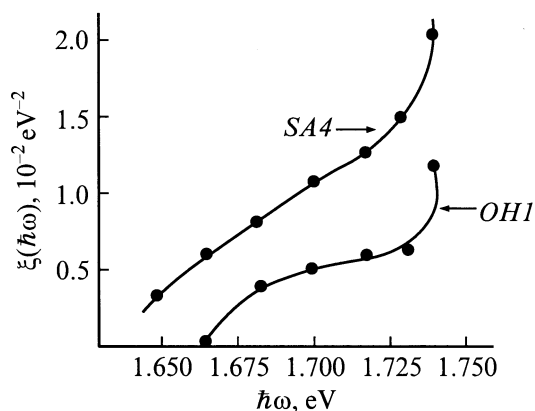
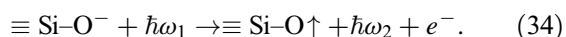
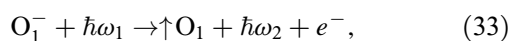


Рис. 6. Функции $\xi(\hbar\omega)$. Опорные точки получены по данным [19, рис. 12]. SA4, OH1 — обозначения образцов с малым содержанием ОН.

На рис. 6 показаны функции $\xi(\hbar\omega)$, которые следуют из спектров КС, приведенных на рис. 12 в [19]. Видно, что в этом случае кривые заметно отклоняются от закона (5). На первый взгляд это обстоятельство может показаться странным, так как речь идет о таких же обезвоженных образцах ОВ, как и в [17,18]. Но в [19] последние подвергались γ -облучению. Известно, что такое облучение сопровождается появлением комптоновских электронов. Поэтому вполне могут иметь место процессы типа



Оба написанных процесса порождают НАК. При этом процесс (34) разрушает КЩ, образуемую заряженными комплексами.

в) Трибололюминесценция. Трибололюминесценцией (ТЛ) называется свечение, порождаемое механическим воздействием. До настоящего времени этот эффект не имеет однозначного объяснения. Нас ТЛ заинтересовала по следующей причине. Как отмечалось, в [11] было установлено, что КС в необлученных ОВ связано с переходами между ЗД. Но в отличие, например, от U^- -центров в ХСП это свечение не сопровождается заметным стоксовым сдвигом. Поэтому напрашивается предположение о возможной связи между процессом (32), который является результатом вытягивания волокна, и ТЛ, порождаемой разломом ОВ. Тем более, что

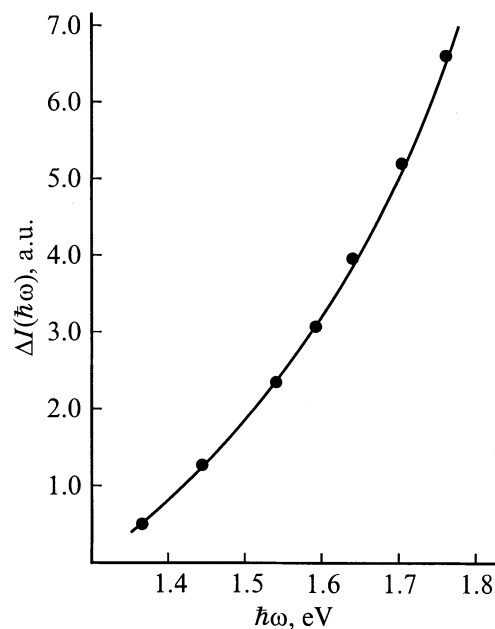


Рис. 7. Усредненная низкочастотная зависимость $\Delta I(\hbar\omega)$ по данным [20].

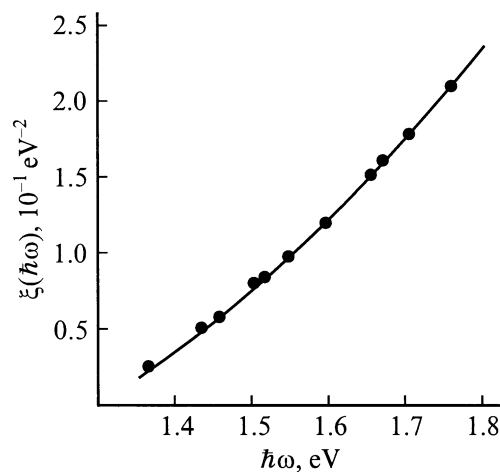


Рис. 8. Функция $\xi(\hbar\omega)$. Опорные точки получены с помощью рис. 7.

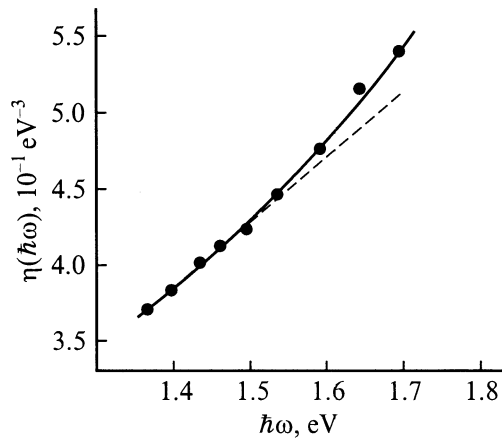


Рис. 9. Функция $\eta(\hbar\omega)$, построенная с помощью касательных линий, примененных к кривой на рис. 8.

последняя центрирована вблизи 1.97 eV [20]. Трудность, которая возникает при анализе спектра ТЛ, представленного в [20, рис. 2, b], состоит в том, что он описывается ломаной линией с разбросом значений $\Delta I(\hbar\omega)$, который сравним с самой величиной $\Delta I(\hbar\omega)$ в области низких частот. Однако визуально можно заметить, что указанный разброс очень симметричен относительно некоторой средней линии. Поэтому, опираясь на эту линию и применяя к ней описанную методику обнаружения КЩ, можно ожидать, что полученный результат будет достоверным. Низкочастотный участок указанной линии показан на рис. 7. Полученная с его помощью зависимость $\xi(\hbar\omega)$ показана на рис. 8, а соответствующая функция $\eta(\hbar\omega)$ — на рис. 9. На первый взгляд может показаться, что признаки КЩ присутствуют. На это указывают и форма кривой на рис. 8, и наличие линейного участка на рис. 9 (вариация первых разностей первых пяти точек, полученных с помощью касательных, примененных к рис. 8, составила 9.2%). Однако применение (5), (31) к рис. 8, 9 приводит к таким значениям коэффициентов: $b = 0.21 \text{ eV}^{-3}$, $C = 0.21 (\text{eV})^{-4}$, $A \simeq -0.08 (\text{eV})^{-2}$. Написанные значения условию (6) не удовлетворяют, следовательно, исследуемая ТЛ с КЩ не связана. Заметим, что полученный результат вполне укладывается в известную закономерность, которая состоит в том, что весьма часто максимумы ТЛ и ФЛ совпадают, но их низкочастотные участки заметно различаются [21].

Список литературы

- [1] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979. 426 с.
- [2] Hartstein A., Weinberg Z.A., DiMaria D.Y. Physics of SiO₂ and its Interfaces. / Ed. S.T. Pantelides. New York: Pergamon Press, 1978. P. 51.
- [3] Ginzburg L.P. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 171. P. 164–171.
- [4] Гинзбург Л.П. // ФТП. 1989. Т. 23. Вып. 9. С. 1629–1634.
- [5] Lukovsky G. // Phill. Mag. B. 1979. Vol. 39. N 6. P. 531–540.

- [6] Цэндин К.Д. // Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цэндина. СПб.: Наука, 1996. 485 с.
- [7] Ginzburg L.P. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 171. P. 172–181.
- [8] Chicon R., Ortuño M., Pollak M. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. N 18. P. 10 520–10 525.
- [9] Kastner M., Fritsche H. // Phill. Mag. B. 1978. Vol. 37. N 2. P. 199–215.
- [10] Lukovsky G. // Phill. Mag. B. 1980. Vol. 41. P. 457–467.
- [11] Гинзбург Л.П. // ФХС. 1999. Т. 25. № 2. С. 47–56.
- [12] Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 591 с.
- [13] Davies J.H., Lee P.A., Rice T.M. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 8. P. 4260–4271.
- [14] Molloy F., Chernogora J., Benoit à la Gillaume C. // Phys. Stat. Sol. (a) 1974. Vol. 21. N 1. P. 281–289.
- [15] Austin I.G., Nashashibi T.S., Searle T.M., Spear W.E. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. Vol. 32. P. 373–389.
- [16] Гельфанд Б.Л., Шкловский Б.И. // Физика сложных полупроводниковых соединений. Материалы IX Зимней школы по физике полупроводников. Л., 1979. С. 5.
- [17] Kaiser P. // J. Opt. Soc. Amer. 1974. Vol. 64. N 4. P. 475–481.
- [18] Hibino Y., Hanafusa H., Sakaguchi S. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. N 1. P. 157–159.
- [19] Munekuni S., Yamanaka T., Shimogauchi Y. et al. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 63. N 3. P. 1212–1217.
- [20] Smiel A.J., Fisher T.A. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 41. N 4. P. 324–326.
- [21] Zink J.I. // Acc. Chem. Res. 1978. Vol. 11. N 8. P. 289–295.