УДК 539:89-539.376

Н.Т.Клименкова

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛЕГИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова
270100, г.Одесса, ул.П.Великого, 2

Статья поступила в редакцию 2 октября 1996 года

Представлены результаты исследований влияния условий возбуждения на яркость электролюминесценции синтетических монокристальных алмазов, легированных в процессе роста под действием высоких давлений и температур. Приведены экспериментальные характеристики выхода ионизации и светового выхода излучения. Проанализированы механизмы возбуждения и рекомбинации для алмазов с различным легированием. Установлен предпробойный характер электролюминесценции с участием потенциальных барьеров внутри кристаллов. Показана роль примеси мышьяка в излучательной рекомбинации, который может служить ловушкой для связанных экситонов, обнаруженных в этих алмазах ранее.

Электролюминесценция отличается от других видов люминесценции прежде всего способом подведения энергии к веществу. В связи с этим при ее изучении первой стадии процесса – возбуждению следует уделять особое внимание.

Одной из важнейших характеристик электролюминесцентного излучения является яркость, величина которой характеризует не только зрительное восприятие. Зависимость яркости от природы электролюминофора, способа и условий возбуждения излучения позволяет делать заключение о внутренних процессах и механизме возбужденных состояний в кристаллофосфорах, к которым относится и синтетический легированный алмаз.

Исследование влияния условий возбуждения на интенсивность электролюминесценции проводилось на монокристаллах электролюминесцирующих алмазов, кристаллизованных из растворов углерода в расплаве металлов в системе Ni–Mn под действием высоких давлений и температур по способу [1].

Для легирования в качестве активной примеси использовались элементы пятой группы мышьяк и фосфор, в качестве сопутствующих примесей – индий и галлий. Как геттер азота вводился титан.

Анализ вольт-амперных зависимостей исследованных образцов, которые были разделены на группы согласно таблице, показал, что токоперенос в этих кристаллах связан с явлением лавинного пробоя и с примесной проводимостью. Оказалось, что излучение возникает в начальной стадии развития пробоя. Этот вид электролюминесценции наиболее характерен для широкозонных материалов. В отличие от пробоя для возникновения электролюминесценции достаточно, чтобы сильное электрическое поле существовало в небольшом объеме кристалла. Остальной объем служит балластным сопротивлением, не

дающим развиться пробою, разрушающему кристалл. Возбуждение такой электролюминесценции постоянным напряжением осуществляется только при сквозном прохождении тока через кристалл, когда некоторые барьеры в кристалле оказываются включенными в запорном направлении (например, *p–n*-переход, контактный барьер). Если каким-то образом удалить барьер, вместе с ним исчезает и способность к электролюминесценции [2].

При возбуждении постоянным напряжением синтезированных электролюминесцентных алмазов оказывалось, что излучение наблюдается в виде неярких вспышек в момент включения и выключения поля. Как показали микроскопические исследования, при перемене полярности вспышки происходят из других участков образца. Причем эти области, за редким исключением, не связаны с контактными электродами и находятся внутри кристалла. Все это свидетельствует о наличии внутренних потенциальных барьеров, ориентированных различным образом, поскольку сопротивление симметричных омических контактов Ti + Ni было почти на два порядка ниже сопротивления объема образца. При переменном возбуждении и низких уровнях напряженности поля (не выше 10^3 В/см) наблюдались флуктуации тока не только в электролюминесцентных, но и в специально не легированных образцах ($\rho \approx 10^8$ Ом·см). Флуктуации тока также говорят в пользу внутренних барьеров, способных нарушаться и восстанавливаться. Подобные флуктуации наблюдались и для природного электролюминесцентного алмаза [3]. Наличие внутри кристалла таких областей, где возможно усиление поля до возникновения лавинного пробоя, приводит к интенсивной предпробойной электролюминесценции изучаемых алмазов при синусоидальном возбуждении, которое и было использовано в дальнейшем для исследований.

В зависимости от приложенного напряжения изучались как интегральная, так и спектральная яркости образцов из 1, 2, 5, 6-й групп (таблица).

Таблица

№ группы	Состав		Концентрация примеси в % вес.
	примеси	добавки	
1	As	Ti In	1
2	As	Ti Ga	1
3	As	Ti In Ga	0,8
4	As	Ti In Ga	0,4
5	As P	Ti In	0,5 0,5
6	As p	Ti In Ga	0,5 0,5

Как показал эксперимент, зависимость интегральной яркости от напряжения практически для всех образцов следует экспоненциальному закону. На рис. 1 представлены зависимости для образцов из указанных групп. Как видно, все характеристики достаточно удовлетворительно спрямляются в полулогарифмических координатах $\lg B$ и $U^{-1/2}$. Таким образом, изменение яркости с изменением напряжения может быть описано выражением

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{b}{U^{-1/2}}\right), \qquad (1)$$

где B – яркость; U – приложенное напряжение; B_0, b – коэффициенты, не зависящие от напряжения, но характеризующие образцы.

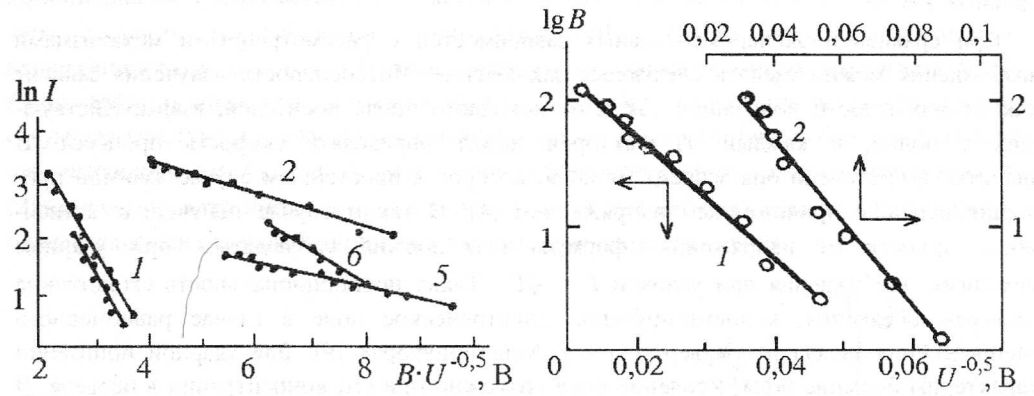

Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности от напряжения для образцов 1, 2, 5, 6-й групп

Рис. 2. Характерные зависимости от напряжения интегральной и спектральной яркости (образец легирован мышьяком с добавкой галлия): *1* – интегральная характеристика; *2* – спектральная.

Оказалось, что для многих образцов группы 2 при условии использования однотипных контактов коэффициент b имеет значения, превышающие его значения для образцов группы 1 больше, чем в 5 раз. Но закон изменения яркости, как видно, остается одним и тем же.

Излучение исследуемых алмазов обычно имеет максимумы интенсивности в сине-голубой, желто-зеленой и оранжево-красной областях спектра.

На рис. 2 представлены зависимости интегральной и спектральной (для голубого максимума) интенсивностей от приложенного напряжения для образцов группы 2. Обе эти зависимости подчиняются характерному для всех рассмотренных случаев экспоненциальному закону, описываемому формулой (1).

По характеру процесса возбуждения следует различать инжекционную электролюминесценцию и электролюминесценцию пробойного типа. Последняя может наблюдаться как при лавинном, так и при зинеровском [4] пробое. Поскольку алмаз относится к полупроводникам с непрямыми переходами [5], в случае ионизации полем (зинеровский пробой) вероятность ионизации с учетом фононного вклада согласно [6] должна описываться формулой

$$W_{\text{п}}^{\text{т}} = a\exp\left[-\frac{\Delta}{kT} - \frac{1}{24m^*}\frac{e\hbar E}{(kT)^3}\right], \qquad (2)$$

где Δ – ширина запрещенной зоны; a – величина, слабо зависящая от температуры; E – величина электрического поля; e и m^* – соответственно заряд и эффективная масса электрона.

В случае же ударной ионизации (лавинный пробой) зависимость вероятности от поля будет иная. В общем виде для ковалентных и ионных кристаллов она может быть выражена формулой [7]

$$W_{\text{уд}}^{\text{общ}} \sim \exp\left(\frac{-\text{const}}{E^{\gamma(E)}}\right). \qquad (3)$$

В ковалентных кристаллах $\gamma = 1$ в слабых полях, когда выполняется условие $\hbar\omega_0 \geq eEl > kT$ (где $\hbar\omega_0$ – энергия фонона, а l – длина свободного пробега), а в сильных $\gamma = 2$.

При сравнении экспериментальных зависимостей с рассмотренными механизмами возбуждения можно сделать следующее заключение. Интенсивность излучения зависит как от вероятности ионизации, так и от исходного числа носителей, взаимодействующих с полем, и каждый из факторов может определять скорость процесса. В значительной степени она зависит от поля, которое в простейшем случае взаимно пропорционально с приложенным напряжением [4]. В таком случае полученная зависимость яркости от напряжения (формула (1)) должна наблюдаться при ударном механизме возбуждения при условии $E \sim \sqrt{U}$. Такая пропорциональность свойственна барьерам обеднения, концентрирующим электрическое поле в случае равномерного распределения заряда по барьеру [8] в ZnS-люминофорах [9]. Для ударной ионизации характерны большие поля. Усиление поля возможно при его концентрации в барьере. В таком случае оценить его величину можно из соотношения $eEl \geq \hbar\omega_0$.

Длину свободного пробега l можно определить, пользуясь формулой подвижности

$$\mu = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{e}{m^*} \frac{l}{V_0}, \qquad (4)$$

где m^* – эффективная масса электрона, равная массе свободного электрона; V_0 – средняя скорость теплового движения электрона при комнатной температуре ($V_{270} = 6{,}7 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{T} = 1{,}16 \cdot 10^7$ см/с).

Если принять подвижность электронов ~ 1800 см^2/(В·с) [10], а энергию оптического фонона ~ 0,16 эВ [11], получим $l \cong 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ см. Тогда из соотношения $eEl \geq \hbar\omega_0$ напряженность поля $E > 10^4$ В/см. Так как внешнее, приложенное ко всему кристаллу поле $\cong 10^2 - 10^3$ В/см, ниже, то необходимым условием возникновения электролюминесценции является наличие локальных участков, образующих потенциальные барьеры.

Полученная экспериментальная зависимость противоречит выводам [12], сделанным относительно электролюминесценции природного полупроводникового алмаза как инжекционной. Как показано выше, она не согласуется ни с предложенным [6] механизмом ионизации полем, ни с туннельной уинжекцией [13]. Наиболее близкими являются результаты, полученные [14] по электролюминесценции *El* и электротермолюминесценции *EEEl*, которые возбуждаются на границе раздела полупроводниковый природный алмаз – неформованный отрицательный электрод. В работе показана существенная роль барьера на границе раздела в возбуждении излучения.

Следует отметить, что рассмотренные вольт-яркостные характеристики соответствуют послепробойному участку ВАХ (вольт-амперных характеристик) этих образцов. Как видно из рис. 3, участки, соответствующие более низким уровням возбуждения и лавинному увеличению тока, характеризуются иными наклонами.

Наиболее яркими из исследованных были образцы из группы 3. Вольт-яркостные зависимости этих образцов отличались наличием характерных ступенек и максимумов на фоне экспоненциальной зависимости. Оказалось, что все эти особенности хорошо соответствуют особенностям вольт-амперной зависимости, снятой одновременно с яркостной. Так, участок нарастания яркости после свечения в нескольких точках внутри кристалла АБ (рис. 4, кривая *2*) соответствует предпробойному участку ВАХ *bc* (рис. 4, кривая *1*) или моменту образования объемного заряда и усиления поля перед развитием

лавинного процесса. Нарастание яркости продолжается до точки В. Хотя в этот момент уже идет лавинное умножение носителей тока, лавинного нарастания числа актов рекомбинации не наблюдается. Оно наступает позже – лишь на участке (В–Г–Д), после чего скорость рекомбинации уменьшается (ДЕ). После этого с увеличением напряженности поля с точки Е появляются три рекомбинационных максимума P_1, P_2, P_3, соответствующих трем подъемам тока l_1, l_2, l_3 . Как видно, интенсивность, соответствующая участку *cd* и участку насыщения тока *de*, невелика. Она почти в 4 раза меньше интенсивности P_1 и в 3 раза – интенсивности самого низкого максимума P_3. Минимумы яркости нигде не достигают нуля. Эти три наблюдаемые вспышки являются определяющими в рекомбинации при данных уровнях возбуждения.

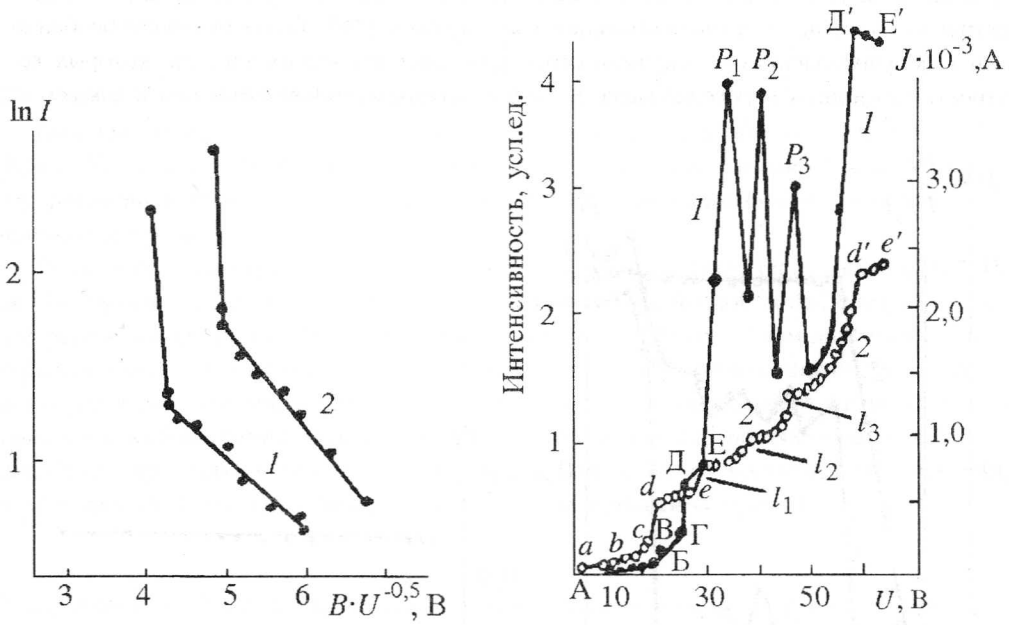

Рис. 3. Зависимость интенсивности электролюминесценции от прикладываемого напряжения для кристаллов с оранжево-красным излучением (*1*) и лавинным увеличением тока на ВАХ (*2*)

Рис. 4 . Зависимость от напряжения интенсивности излучения (*1*) и тока через образец (*2*), характерная для образцов 3-й и 4-й групп

Как видно из рисунка, число актов рекомбинации в каждом из рекомбинационных уровней различно. Наибольший вклад в излучение вносят максимумы P_1 и P_2, наблюдающиеся при более низких уровнях возбуждения. Анализ зависимости изменения концентрации дополнительных носителей Δn и выхода ионизации N от напряженности поля (кривые *1* и *2*, рис. 5) показал, что на участке лавинного умножения носителей выход ионизации достигает своего максимального значения. Он близок к единице и практически не зависит от тока (рис. 6), что еще раз подтверждает неинжекционный характер возбуждения электролюминесценции. На фоне постоянства выхода ионизации N после резкого возрастания при лавинном умножении наблюдается нелинейный спад концентрации дополнительных носителей (рис. 5) примерно на 13–14%. Спад сменяется резким увеличением Δn с увеличением напряженности поля E до некоторого значения. При этом значении E начинается нарастание первого рекомбинационного максимума. Как видно (рис. 5), такое же соотношение N, Δn и E характерно и для второго

рекомбинационного максимума P_2. Наблюдаемое изменение Δn при постоянстве N может объясняться захватом носителей на локальные уровни с последующим освобождением и рекомбинацией их при более высоких полях. Как следует из полученных экспериментальных данных для алмазов группы 3 наблюдаются три уровня. На ВАХ исследуемых образцов этой группы также наблюдаются три характерных участка. Им соответствуют уровни с энергией активации 0,105; 0,26; 0,57 эВ, которые, как установлено для исследуемых кристаллов, образуются при возможном вхождении мышьяка при легировании им в процессе роста кристаллов. Если считать, что мышьяку принадлежат все три уровня, то он в таком случае, возможно, образует трехзарядный центр. При существенном отличии по электроотрицательности и ковалентным радиусам As и C [15] мышьяк может сыграть роль ловушки для связанных экситонов, обнаруженных в спектрах поглощения электролюминесцентных образцов [16]. Такой механизм особенно важен в полупроводниках с непрямой структурой энергетических зон, для которых вероятность межзонных переходов мала. К таким полупроводникам относится и алмаз.

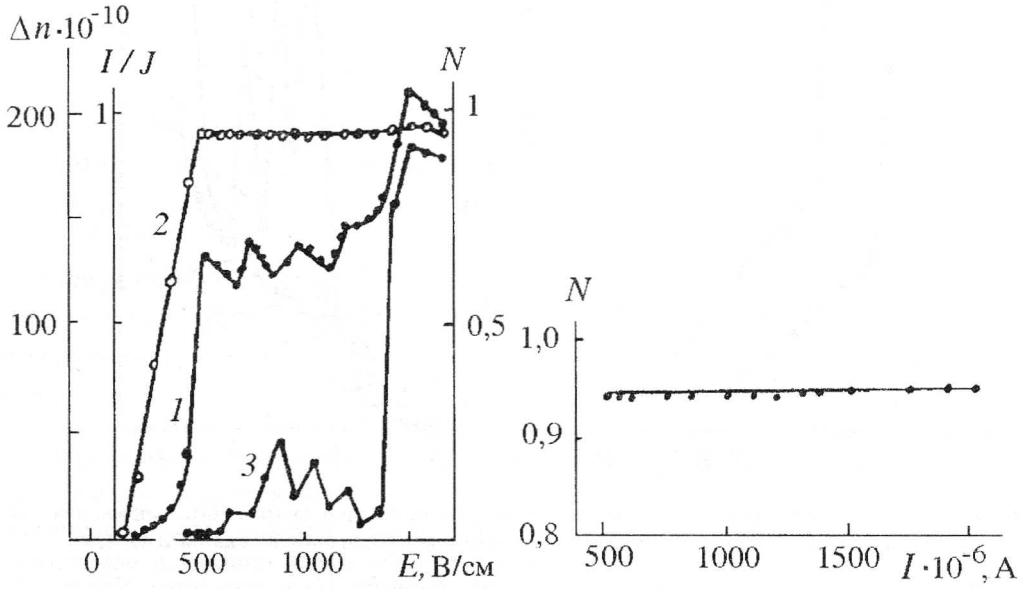

Рис. 5. Изменение прироста концентрации дополнительных носителей (*1*), выхода ионизации (*2*) и светового выхода (*3*) с изменением напряженности поля

Рис. 6. Зависимость выхода ионизации N от тока I

Для характеристики рекомбинации использовалась зависимость от поля величины отношения тока фотокатода ФЭУ к току через кристалл. Как видно из рис. 5 (кривые *2* и *3*), после высвобождения самого глубокого уровня концентрация дополнительных носителей остается постоянной до некоторого значения E, после чего наблюдается ее экспоненциальный рост. При этом постоянному участку соответствует уменьшение рекомбинации, а при росте числа носителей количество числа актов рекомбинации резко увеличивается и достигает максимальной величины, превышающей P_1. Все это говорит о том, что при высоком уровне возбуждения в рекомбинации участвуют также носители, освобожденные путем термической ионизации, а их вклад очень значителен. Однако наряду с этим возрастает доля безызлучательных переходов и при достижении внешним полем значений ~ $1{,}5 \cdot 10^3$ В/см (для 3-й группы) начинается спад интенсивности. Таким

образом, возбуждение электролюминесценции в исследуемых алмазах определяется не только наличием областей локального усиления поля, но также ловушками, образованными при введении As, и термической ионизацией носителей.

Люмен-амперные характеристики исследуемых групп кристаллов измерялись одновременно с зависимостями яркости от тока (напряжение, прикладываемое к кристаллу). В логарифмических координатах для большинства образцов такая характеристика хорошо спрямляется и представлена двумя прямолинейными участками. Первый участок наблюдается при малых значениях тока, когда начальное свечение в кристалле возникает в отдельных точках. Второй участок соответствует интенсивному режиму свечения с плотностями тока на порядок-два выше. Оба участка хорошо описываются функцией вида

$$B \sim I^n . \tag{5}$$

Для малых плотностей тока $n \cong 0{,}5$–$0{,}86$ А, а для больших $n \cong 1{,}8$–27 А.

Полученные результаты согласно [2] характерны для широкозонных кристаллофосфоров. Если исходить из оценки токовой характеристики, данной И.К.Верещагиным [9], рекомбинация в настоящем случае может быть либо межзонной, либо идти через примесные уровни.

Поскольку в спектрах исследуемых электролюминесцентных синтетических алмазов не обнаружены энергии переходов свыше ширины запрещенной зоны, следует считать, что рекомбинация происходит через локальные уровни. Вместе с тем два участка характеристики дают два разных закона [2]. Таким образом, при малых плотностях тока скорость рекомбинации определяется переходами, число которых зависит от числа уровней примеси и концентрации дырок в валентной зоне, а при плотностях тока, когда $n = 2$, она будет определяться еще числом переходов, зависящих от концентрации электронов в зоне проводимости, и концентрацией свободных примесных уровней.

1. *А.с. 790563* СССР, МКИ 3 EI, Способ получения полупроводникового алмаза, Н.Т.Клименкова, В.А.Лаптев, Е.О.Прокопчук, Ю.М.Ротнер.
2. *О.Н.Казанкин, И.Я.Лямичев, Ю.Н.Николаев, И.Н.Орлов, Ф.В.Сорокин, Н.И.Таборко, М.В.Фок*, Прикладная электролюминесценция, Сов. радио, Москва (1974).
3. *В.В.Пологрудов, Ю.Г.Пензин, Э.Э.Пензина*, Оптика и спектроскопия **17**, вып. 2, 230 (1964).
4. *Г.Хениш*, Электролюминесценция, Мир, Москва (1964).
5. *Г.С.Буберман*, УФЖ **103**, вып. 4, 675.
6. *Л.В.Келдыш*, ЖЭТФ **37**, 713 (1959).
7. *Л.В.Келдыш*, ЖЭТФ **48**, 1692 (1965).
8. *Ю.В.Бочков, А.Н.Георгобиани, Г.С.Чилая*, в сб.: Труды ФИАН им.П.Н.Лебедева, Москва, **50**, 60 (1970).
9. *И.К.Верещагин*, Электролюминесценция, Наука, Москва (1974).
10. *Е.А.Конорова, С.А.Шевченко*, ФТП **1**, 364 (1967).
11. *В.С.Вавилов, Е.А.Конорова*, УФН **118**, вып. 4, 611 (1976).
12. *R.Wolfand, J. Woods*, Phys. Rev. **105**, N 3, 921 (1957).
13. *A.Lepek, A.Halperin and J.Levinson*, Journal of Luminescence **12/13**, 897 (1976).
14. *J.Levinson and A.Halperin*, Journal of Luminescence **18/19**, N 2, 749 (1979).
15. *Г.Б.Бокий*, Кристаллохимия, Наука, Москва (1971).
16. *Е.О.Прокопчук, Н.Т.Клименкова*, Алмазы и сверхтвердые материалы вып. 9, 1 (1981).

N.T.Klimenkova

INFLUENCE OF EXCITATION CONDITIONS ON INTENSITY OF SYNTHETIC DOPED DIAMOND ELECTROLUMINESCENCE

The results are given of the investigation of exitation conditions effect on electroluminescence brightness for synthetic single-crystal diamonds doped during the growth under high-pressure and high-temperature conditions. Experimental characteristics of ionization yield and luminous radiation yield are given. Mechanisms of excitation and recombination for diamonds of different doping are analysed. The electroluminescence was found to be of prebreak-down character with the participation of potential barriers inside the crystal. The role of arsenic in radiative recombination is revealed, it can be a trap for the bound excitons found in these diamonds earlier.

Fig. 1. Stress dependence of the integrated intensity for samples of the 1, 2, 5, 6-th groups

Fig. 2. Typical stress dependences of integrated and spectral brightness (sample is doped with arsenic with gallium addition): *1* -- integrated and *2* – spectral characteristics

Fig. 3. Dependence of electroluminescence intensity on the applied stress for crystals of red-orange radiation (*1*) and avalanche type of current increase at CVC (*2*)

Fig. 4. Stress dependence of radiation intensity (*1*) and current through the sample (*2*) typical of the samples 3-rd and 4-th groups

Fig. 5. Change in the increase of additional carrier concentration (*1*), ionization yield (*2*) and luminous yield (*3*) with that of field stress

Fig. 6. Current dependence of ionization yield