

## ОБНАРУЖЕНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ АННИГИЛЯЦИИ ДОНОРНОГО ЭКСИТОНА В CdS : Ni

*В.И.Соколов, А.Н.Мамедов*

Впервые обнаружен активационный характер температурной зависимости ширины линии донорного экситона  $[d^7 e]$  в CdS : Ni.

Примеси  $3d$ -переходных металлов в соединениях  $A^2B^6$  являются изоэлектронными и могут связывать экситоны донорного и акцепторного типа <sup>1</sup>. В CdS : Ni связанный с Ni экс-

тон впервые наблюдался при  $T = 4,2$  К в работе <sup>2</sup>. Недавно в работе <sup>3</sup> по результатам изучения электропоглощения CdS : Ni при  $T = 4,2$  К был сделан вывод, что в этом материале на краю полосы фотоионизации Ni наблюдается донорный экситон согласно схеме  $d^8(^3T_1) + \hbar\omega_d \rightarrow [d^7(^4A_2)e]$ ;  $^3T_1$  – основное состояние  $d^8$ -конфигурации,  $^4A_2$  – основное состояние  $d^7$ -конфигурации, квадратные скобки символизируют кулоновское взаимодействие электрона  $e$  и положительно заряженного относительно решетки центра с  $d^7$ -конфигурацией. В работе <sup>2</sup> отмечалось, что линия поглощения связанного экситона уширяется и становится ненаблюдаемой к 30 К. Сильная температурная зависимость отмечалась для акцепторного экситона  $[d^{10}h]$  в ZnO : Cu <sup>4</sup>, для донорного экситона  $[d^7e]$  в ZnSe : Ni <sup>1,5</sup>, для акцепторного  $[d^9h]$  и донорного  $[d^7e]$  экситонов в ZnO : Ni <sup>3</sup>. Сильная температурная зависимость оставалась непонятной, так как энергии связи водородоподобных носителей равняются приблизительно 30 мэВ для CdS : Ni и ZnSe : Ni и 400 мэВ для ZnO : Cu.

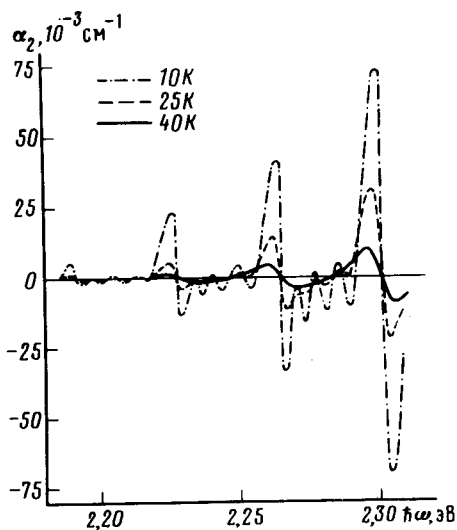


Рис. 1

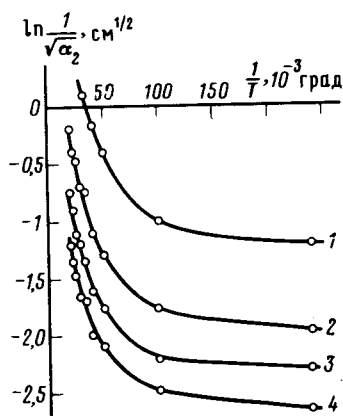


Рис. 2

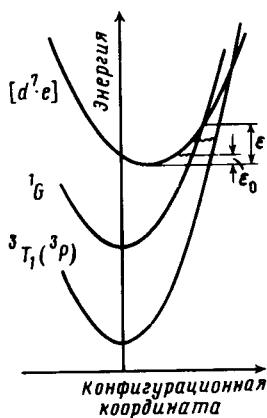


Рис. 3

Рис. 1. Спектральная зависимость пиков ЭП  $\alpha_2$  для разных температур. Амплитуда переменного электрического поля  $F = F_M \cos \Omega t$  во всех случаях равняется 20 кВ/см

Рис. 2. Зависимость величины пиков  $1/\sqrt{\alpha_2}$  от обратной температуры

Рис. 3. Схема энергетических состояний донорного экситона  $[d^7e]$  и возбужденных  $(d^8)^*$  конфигураций, поясняющая возможные варианты туннельной аннигиляции донорного экситона  $[d^7e] \rightarrow (d^8)^*$

В данной работе изучалось влияние температуры на линию донорного экситона  $[d^7e]$  в CdS : Ni в диапазоне температур 4,2 – 77 К методом электропоглощения (ЭП). Измерения ЭП проводились аналогично <sup>3,5</sup>. На рис. 1 приведен спектр амплитуды в второй гармонике ЭП  $\alpha_2$  для трех температур. Спектр состоит из головной линии при  $\hbar\omega_d = 2,191$  эВ и слабых  $L_{\text{фонон}}$ -вторений с энергиями акустических фононов и интенсивных повторений с энергиями LO-фононов. Подробно спектр описан в <sup>3</sup>.

С ростом температуры пики ЭП уширяются, но по форме спектра ЭП видно, что основным механизмом влияния электрического поля является сдвиг линий поглощения в сторону меньших энергий (эффект Штарка). Будем аппроксимировать линию поглощения лоренцевской формой

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \frac{\gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + \gamma^2/4},$$

где  $\hbar\omega_0$  — положение центра линии,  $\gamma$  — полуширина линии, обратно пропорциональная времени жизни  $\tau$  возбужденного состояния. Считая, что происходит только сдвиг линии в электрическом поле, получаем изменение коэффициента поглощения  $\Delta\alpha \sim 1/\gamma^2$ . Поскольку величина пиков амплитуды второй гармоники ЭП  $\alpha_2 \sim \Delta\alpha$ , то  $\gamma \sim 1/\sqrt{\alpha_2}$ . На рис. 2 приведена зависимость величины  $1/\sqrt{\alpha_2}$  от обратной температуры. Видно, что при низких температурах ширина линии слабо меняется с температурой, а в области температур 20 — 50 К экспериментальные точки можно аппроксимировать активационной зависимостью  $\gamma \sim \exp(-T_0/T)$ , где величина  $T_0$  составляет 35 — 40°. Величину  $\gamma$  можно определить как разность энергий положительного и отрицательного пиков  $\alpha_2$  <sup>6</sup>. Определенная таким образом величина  $\gamma$  в зависимости от обратной температуры тоже имеет активационный характер в области температур 20 — 50 К, причем  $T_0$  составляет тоже  $\sim 40^\circ$ .

Такая сильная зависимость  $\gamma$  от температуры не может быть объяснена ионизацией донорного экситона, но качественно может быть понята с точки зрения теории безызлучательного захвата электрона на глубокий примесный центр, развитой недавно в <sup>7</sup>. Обычно захват на глубокий примесный центр описывается в терминах конфигурационных кривых. Точка пересечения кривой основного и возбужденного состояний удалена на величину  $\epsilon$  от равновесного положения возбужденного состояния (рис. 3). Величина  $\epsilon$  сравнима с расстоянием между термами в равновесных положениях. При высоких практически недостижимых температурах захват должен носить активационный характер с энергией активации  $\epsilon$ . Авторы <sup>7</sup> показали, что в области актуальных температур захват носит сложный характер термостимулированного туннелирования и происходит при некоторой "перевальной" энергии  $\epsilon_0$ , значительно меньшей  $\epsilon$ .

В случае безызлучательной аннигиляции связанного экситона туннелирование может происходить в различные возбужденные состояния  $d^8$ -конфигурации. Существование таких переходов подтверждается тем, что в спектре возбуждения внутрицентральной люминесценции имеются пики, совпадающие с линиями поглощения донорного экситона  $[d^7e]$  в CdS : Ni <sup>8</sup> и акцепторного экситона  $[d^9h]$  в ZnSe : Ni <sup>9</sup>. На рис. 3 показаны для примера термы  $^3T_1(^3P)$  и  $^1G$ . Последний под влиянием кристаллического поля расщепляется на состояния  $^1A_1$ ,  $^1E$ ,  $^1T_1$ ,  $^1T_2$ . Эффективность туннелирования зависит не только от ширины барьера и температуры, но, возможно, от симметрии и спиновой мультиплетности конечного состояния. Существование параллельных каналов туннельной аннигиляции делает этот процесс эффективным и более вероятным по сравнению с излучательной рекомбинацией, которая не наблюдается для связанных с Ni экситонов в соединениях  $A^2B^6$ .

Полученное низкое значение перевальной активационной энергии  $\epsilon_0 = kT_0 \approx 3,5$  мэВ качественно хорошо объясняет очень сильную температурную зависимость в интервале температур 20 — 50 К ширины линии донорного экситона, связанного с Ni в CdS. В принципе этот же механизм можно использовать для объяснения температурной зависимости линий экситонов связанных с 3d-примесями в других соединениях  $A^2B^6$ . Однако для более ясного понимания количественного описания туннельной аннигиляции донорных или акцепторных экситонов, необходимо построить теорию этого явления.

Авторы выражают благодарность И.А.Меркулову и К.А.Кикоину за полезное обсуждение экспериментальных результатов.

## Литература

1. Кикоин К.А., Соколов В.И., Флеров В.Н., Черняев В.В. ЖЭТФ, 1982, 83, 2335.
2. Пермогоров С.А., Резницкий А.Н., Казенов Б.А. Оптика и спектроскопия, 1972, 32, 744.
3. Соколов В.И., Мамедов А.Н., Резницкий А.Н., Емельченко Г.А., Колинова Л.Г. ФТТ, 1985, 27, 3319.
4. Broser I.J., Germer R.K.F., Schulz H.J., Wiszniewski K.P. Solid State Electronics, 1978, 21, 1597.
5. Соколов В.И., Никифоров А.Е., Черняев В.В., Шашкин С.Ю. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 189.
6. Lange H., Gutshe E. Phys. Stat. Sol., 1969, 32, 293.
7. Абакумов В.Н., Меркулов И.А., Перель В.И., Ясиевич И.Н. Тезисы X Всесоюзной конференции по физике полупроводников, Минск, 1985, ч. 1, 32; ЖЭТФ, 1985, 89, 1472.
8. Broser I.J., Hoffmann A., Broser R. Abstr. Fourth Lund. Intern. Conf. Deep Level Impurities in Semiconductors, Eger, Hungary, 1983, p. 150.
9. Bishop S.D., Robbins D.J., Dean P.J. Solid State Comm., 1980, 33, 119.

Институт физики металлов УНЦ  
Академии наук СССР  
Сибирское отделение

Поступила в редакцию  
26 декабря 1985 г.