

ОСОБЕННОСТИ

ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ
ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$

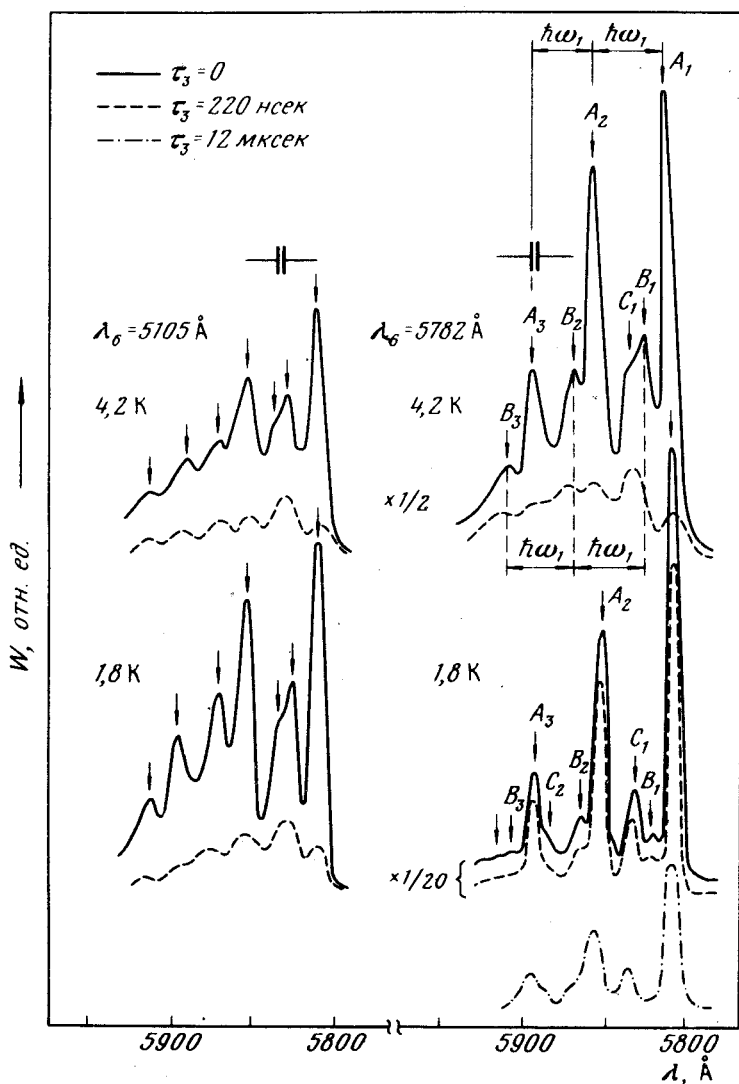
*В.С.Багаев, Г.Л.Беленький, М.О.Годжаев,
В.В.Зайцев, Э.Ю.Салаев, В.Б.Стопачинский*

Исследованы спектры люминесценции $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x \leq 0,6$) при $T \geq 1,8\text{K}$ при импульсном возбуждении ОКГ на парах меди. ($\lambda_1 = 5105\text{\AA}$, $\lambda_2 = 5782\text{\AA}$). Обнаружено возрастание в 1000 раз квантового выхода излучения для $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ при изменении температуры от 4,2 до 1,8K при возбуждении желтой линией лазера (λ_2). Предполагается, что при таком возбуждении при 1,8K образуется экситон на ионизированном дефекте с очень слабо связанной дыркой, которая открывается до комплекса за счет термической диссоциации при $T \geq 4,2\text{K}$.

Низкотемпературная (4,2K) люминесценция кристаллов изучалась в [1 - 3]. Спектры всех соединений были практически идентичны и обладали похожими свойствами. В данной работе исследовалось излучение составов $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ с $0 < x \leq 0,6$ при импульсном возбуждении ОКГ на парах меди. Длины волн возбуждения были $\lambda_1 = 5105\text{\AA}$ - зеленая линия ($h\nu_1 = 2,428$ эВ) и $\lambda_2 = 5782\text{\AA}$ - желтая линия ($h\nu_2 = 2,144$ эВ), длительность импульса 10 нсек, частота повторения 4,5 кГц, мощность импульса без фокусировки 3 кВт. Экспериментальная установка подробно описана в [4]. Измерения проводились при температурах $T \geq 1,8\text{K}$.

Как известно [2], ширина запрещенной зоны в составах $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ возрастает с увеличением содержания серы. Поэтому спектры излучения при возбуждении как зеленой линией, так и желтой удалось полу-

читать лишь на составах с $x = 0,1; 0,3; 0,5$. Были обнаружены существенные особенности в поведении излучения в зависимости от температуры для разных квантов возбуждения в кристалле $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$.



Спектры люминесценции кристаллов $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ при зона-зонном возбуждении ($\lambda_1 = 5105\text{\AA}$) и примесном возбуждении ($\lambda_2 = 5782\text{\AA}$) при 4,2 и 1,8 К, при различных задержках относительно импульса возбуждения

Согласно [2, 5] для этого кристалла возбуждения с $h\nu_1 = 2,428$ эВ зона-зонное, а с $h\nu_2 = 2,144$ эВ носит примесный характер (энергия кванта меньше ширины запрещенной зоны). При 4,2 К вне зависимости от характера накачки (λ_1 или λ_2) спектр состоял из ряда узких линий (рисунок), характеризующихся полным временем затухания свечения $\tau \sim 100 - 300$ нсек. При дальнейшем охлаждении до 1,8 К при зона-зон-

ном возбуждении интенсивность люминесценции несколько увеличивалась без изменения времени затухания свечения. Понижение температуры от 4,2 до 1,8К при примесном возбуждении сопровождалось ростом интенсивности люминесценции (интенсивность всех линий возрастала примерно в 10 раз!), с одновременным резким возрастанием времени затухания (времена увеличивались в 100 раз!). Таким образом квантовый выход излучения возрастал почти на три порядка. При этом в спектре не появлялись и не исчезали линии. Такое аномально большое увеличение интенсивности излучения при изменении температуры всего лишь на 2К является необычным и требует специального обсуждения.

Прежде чем обсуждать природу наблюдаемых изменений сделаем несколько замечаний относительно спектра люминесценции $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$. Линии излучения (см. рисунок) A_1 , A_2 и A_3 так же как и B_1 , B_2 и B_3 разделены одной и той же энергией. Естественно предположить, что $A_2(B_2)$, $A_3(B_3)$ являются фоновыми повторениями $A_1(B_1)$ с испусканием одного и двух фононов соответственно. Энергия фонона $\hbar\omega_1 \approx 15,5$ мэВ близка к энергиям фононов 15 и 16 мэВ в точке M зоны Бриллюэна в $\epsilon\text{-GaSe}$ [6]. Обсудим сначала природу излучения при $T \geq 4,2\text{К}$. Поскольку вид спектров и времена затухания не зависят от возбуждения (λ_1 и λ_2) можно полагать одинаковую природу излучения. В [2] было показано, что спектры излучения соединений $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ для $x \geq 0,1$ обусловлены непрямыми переходами. При этом в качестве механизма излучательной рекомбинации в [2] предположили излучательный переход основного носителя (дырки) на примесный центр, роль которого играет донор, связанный с непрямой зоной. В исследованных кристаллах $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ поведение линий A при $T \geq 4,2\text{К}$ полностью соответствует такому механизму. Действительно, при примесном механизме рекомбинации энергия излучаемого кванта света удовлетворяет соотношению: $h\nu = E_G - E_D - \sum \hbar\omega_i + E$, где E_G — ширина запрещенной зоны, E_D — энергия ионизации донора, $\hbar\omega_i$ — энергии участвующих в переходе фононов (в случае бесфононного перехода следует положить $\hbar\omega_i = 0$), E — кинетическая энергия дырки. На эксперименте наблюдался сдвиг линий A на 9Å в коротковолновую сторону при увеличении T от 4,2 до 40К. Поскольку при этих температурах E_G практически не меняется [7], то коротковолновый сдвиг на $3,5$ мэВ (9Å) соответствует кинетической энергии дырки $E \sim kT \approx 3,5$ мэВ (при 40К). Дальнейшее длинноволновое смещение A линий с увеличением температуры объясняется уменьшением E . Время спада излучения линий $A \sim 100 - 300$ нсек определяется безызлучательным захватом свободных дырок. Линии B , вероятно, обусловлены другим донорным центром.

Чтобы понять резкое изменение интенсивности излучения в интервале температур 4,2 — 1,8К при возбуждении желтой линией попытаемся выяснить, в чем состоит основное отличие двух способов возбуждения (λ_1 ; λ_2). Квант света зеленой линии $h\nu_1 > E_G^\Gamma$ — ширины запрещенной зоны в точке Γ . Таким светом в кристалле создаются свободные электронно-дырочные пары. Электроны захватываются ионизированными положительно заряженными донорными центрами и затем рекомбинируют со свободными дырками. При примесном возбуждении ($h\nu_2 = 2,144$ эВ) электрон и дырка создаются непосредственно около заряженного донор-

ного центра. При этом электрон забрасывается в связанное состояние донора. Для того, чтобы объяснить рост интенсивности излучения и увеличение времени спада, необходимо предположить, что дырка тоже локализуется около донорного центра, при этом уменьшается вероятность ее безызлучательной рекомбинации. Чтобы такая локализация имела место, требуется, чтобы дырка имела конечную энергию сродства $E_{\text{ср}}$ к нейтральному донорному центру [8]. В то же время, поскольку эффект полностью пропадает при увеличении температуры от 1,8 до 4,2К, то $E_{\text{ср}}$ должна быть очень мала: $E_{\text{ср}}$ порядка kT при 4,2К, т. е. $E_{\text{ср}}$ 0,3 – 0,4 мэВ. После того как дырка локализовалась около нейтрального донора, образовавшееся таким образом возбуждение можно называть экситоном, локализованным на ионизированном доноре. Как известно, [8, 9] такие возбуждения устойчивы только при определенном соотношении масс между электроном и дыркой. По-видимому, не существует надежного критерия устойчивости экситона на заряженном центре для произвольного закона дисперсии. К тому же значения эффективных масс в данном соединении не известны, поэтому нельзя проверить устойчивость такого образования теоретическим расчетом. Однако, вся совокупность приведенных выше данных говорит в пользу того, что при $T = 1,8\text{К}$ возбуждение желтой линией приводит к образованию в $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ экситона, локализованного на заряженном центре.

В заключение отметим, что уровень устойчивого экситонно-примесного комплекса (ЭПК) должен лежать ниже уровня свободного экситона. Согласно результатам настоящей работы положение одного из ЭПК в $\text{GaS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ определяется при низких температурах ($T \leq 4,2\text{К}$) энергией кванта $h\nu$, соответствующего линии A_1 . В то же время энергия свободного экситона (непрямого) в этом соединении, определенная в [5] из данных по поглощению, меньше (примерно на 10 мэВ) энергии этого ЭПК. Мы полагаем, что значения энергии непрямой экситонной зоны $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$, приведенное в [5], при небольших x является заниженным.

Авторы благодарны Л.В.Келдышу за полезное обсуждение результатов работы.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 ноября 1978 г.

Литература

- [1] J.P.Voitchovsky, A.Mercier. J. Phys. Chem. Sol., 36, 1411, 1975.
- [2] G.I.Belenkii, R. Rh. Nani, E.Yu. Salaev, R.A.Suleimanov. Phys. Stat. Sol., (a) 31, 707, 1975.
- [3] N.Kuroda. Y.Nishina. Phys. Stat. Sol., (b), 72, 81, 1975.
- [4] В.Б.Стопачинский. ЖЭТФ, 2, 592, 1977.
- [5] Depeursinge C., Le Chi Thanh. Proc. 13th Intern. Conf. Phys. Semicond. Rome. 1976.
- [6] S.Jandle, J.L.Brebner, B.M.Powell. Phys. Rev., B13, 686, 1976.

[7] J.P.Voitchovsky, A.Mercier. Nuovo. Sim., 22B, 273, 1974.

[8] Е.Джонсон. Оптические свойства полупроводников, М., изд. Мир, 1970, стр. 166.

[9] Э.И.Рашба. ФТП, 8, №7, 1974.
