

УДК 621.315.592

© 1990

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА ПРИ СИЛЬНОМ ОПТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А. А. Бережная, Ю. А. Степанов

Исследован спектр экситонной люминесценции гексагонального селенида цинка в условиях сильного возбуждения импульсами азотного лазера. При 4 К и интенсивностях $1-10^3$ кВт/см² в спектре наряду с люминесценцией свободного экситона наблюдается излучение экситонных молекул, а в тех же условиях возбуждения при 80 К — излучение при экситон-экситонных столкновениях. При интенсивностях возбуждения $2 \cdot 10^3$ кВт/см² и выше в температурном интервале 4—300 К в спектре излучения присутствует единственная полоса, имеющая характерные свойства излучения ЭДП. Оценены эффективные температуры ННЗ и LO-фононов, получены энергии связи экситонной молекулы 4 мэВ и основного экситонного состояния 20 мэВ гексагонального селенида цинка.

Селенид цинка является полупроводниковым материалом, имеющим широкое практическое применение: световоды, люминофоры, силовая оптика инфракрасного диапазона и т. д. Монокристаллы селенида цинка, как и ряда других полупроводников группы A_2B_6 , могут быть получены в одной из двух кристаллических модификаций — гексагональной или кубической. Оптический спектр гексагонального селенида цинка интенсивно исследовался и хорошо известен, чего нельзя сказать о кубической модификации.

В данной работе экспериментально исследован спектр люминесценции гексагонального селенида цинка ($W-ZnSe$) в условиях сильного оптического возбуждения импульсами азотного лазера. Кристаллы $W-ZnSe$ были выращены методом, описанным в работе [1], из паровой фазы. Рентгеноструктурный анализ и спектроскопическое исследование, описанное в предыдущей работе [2], показали, что выращенные монокристаллы относятся к гексагональной модификации.

1. Эксперимент

При $T=4$ К и небольшой интенсивности возбуждения ($I_v \approx 1$ кВт/см²) в спектре люминесценции, полученном в режиме постоянного тока,¹ наблюдается единственная линия с максимумом 431.8 и шириной 0.5 нм, резонансно совпадающая с линией в спектре отражения (рис. 1). Результаты измерений согласуются с данными ранней работы Гросса и Суслиной [3], в которой указанная линия интерпретировалась как излучение основного состояния экситона в $W-ZnSe$.

При увеличении интенсивности возбуждения наблюдается пропорциональный рост интенсивности экситонной линии E_x , а на ее длинноволновом крыле возникает максимум, отмеченный как M (рис. 1), который при

¹ Для возбуждения люминесценции использовался лазер ЛГИ-505, частота следования импульсов 1 кГц, длительность импульсов 4 нс, мощность в импульсе 30 кВт, спектральный прибор — двойной монохроматор ДФС-12.

дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения возрастает сверхлинейно и при $I_b = 20$ кВт/см² сравнивается по величине с E_x .

Обработка полученных спектров на ЭВМ позволила разделить контуры E_x и M при различных интенсивностях возбуждения и определить зависимость интенсивности каждой компоненты от I_b , а также получить аналогичные зависимости для ширины максимумов и их спектрального положения.

Характерной особенностью является квадратичный рост интенсивности M -полосы при увеличении интенсивности возбуждения в интервале

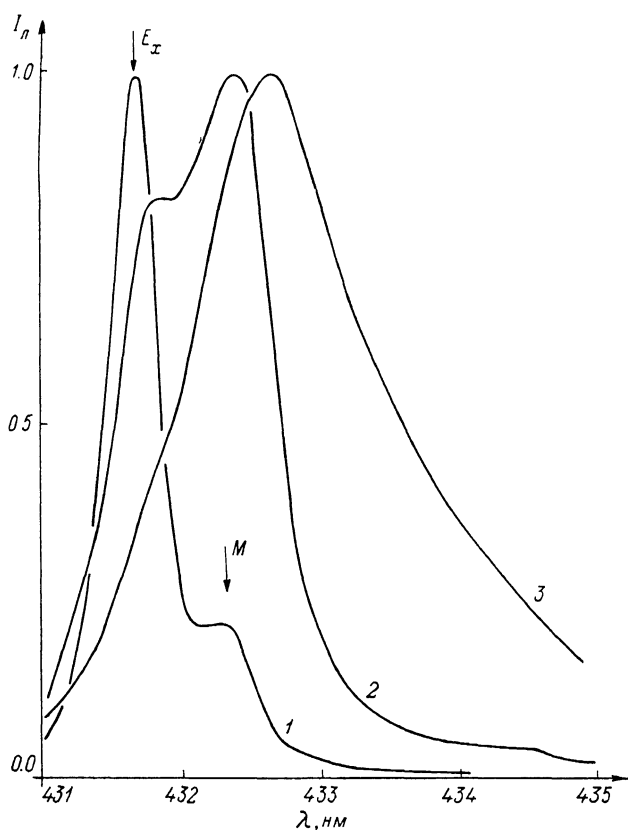


Рис. 1. Спектр люминесценции W-ZnSe при $T=4$ К, $\lambda_b=337$ нм, $I_b=0.5$ (1), 8 (2) и 120 кВт/см² (3).

Положение экситонного максимума E_x и максимума M -полосы отмечено стрелками. Спектры нормированы.

$1 < I_b < 100$ кВт/см². В области $I_b > 100$ кВт/см² длинноволновый сдвиг и уширение полос E_x и M возрастают настолько, что полосы сливаются в одну и их разделение становится невозможным. При дальнейшем увеличении интенсивности возбуждения указанная полоса (P -полоса) приобретает следующие характерные черты: люкс-интенсивная характеристика (ЛИХ) приближается к линейной, коротковолновый и длинноволновый спады приобретают вид экспоненциальной зависимости, полоса является единственной в спектре излучения.

Измерение времени затухания в пределах контуров E_x и M -полос при минимально возможной I_b позволило получить оценку $\tau < 0.5 \cdot 10^{-9}$ с.²

При $T=80$ К и слабом возбуждении максимум, наблюдаемый в спектре излучения E_x , так же как и при $T=4$ К, резонансно совпадает с ли-

² Измерения проводились с помощью стробоскопического интегратора на основе осциллографа С1-70-IV, длительность строба 0.3 нс, фотоприемник ФЭУ-100, сигнал с выхода осциллографа через устройство связи УСО-5 подавался на ЭВМ ДЗ-38.

нией в спектре отражения (рис. 2). Длинноволновый сдвиг экситонного максимума, возникающий вследствие повышения температуры, хорошо описывается формулой Варшни [2] $E_x(0) + \beta T^2/(T + \delta)$, где $\beta = 0.5$ мэВ, $\delta = 60$ К. При увеличении интенсивности возбуждения $I_b > 1$ кВт/см² на длинноволновом краю экситонной полосы возникает особенность, отмеченная на рис. 2 как *C*. Разделение контуров E_x и *C*-полос позволяет получить информацию, подобную вышеприведенной для случая $T = 4$ К. При этом оказывается, что в интервале $1 < I_b < 100$ кВт/см² интенсивность *C*-полосы растет сверхлинейно при увеличении I_b : $I_c \sim (I_b)^n$, где

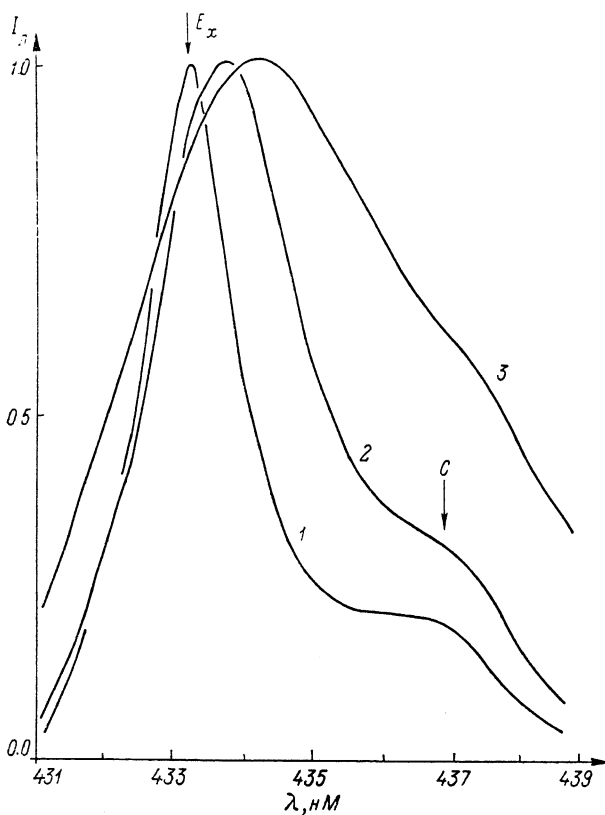


Рис. 2. Спектр люминесценции W-ZnSe при $T = 80$ К, $\lambda_b = 337$ нм, $I_b = 0.5$ (1), 15 (2) и 100 кВт/см² (3).

$1 < n < 2$, ее ширина возрастает, а максимум смещается в длинноволновую область. При дальнейшем повышении I_b спектр излучения, как и в случае $T = 4$ К, приобретает черты, аналогичные спектру $T = 4$ К в тех же условиях возбуждения. Заметим, что при $T = 80$ К и высоких интенсивностях возбуждения $I_b \geq 200$ кВт/см² контур *P*-полосы, полученный в полупологарифмическом масштабе, не позволяет провести линейной аппроксимации в отличие от случая $T = 4$ К (рис. 3).

При $T = 300$ К излучение наблюдается только при высоких интенсивностях возбуждения $I_b > 100$ кВт/см², а его спектр имеет характерные черты, аналогичные спектрам при 4 и 80 К в случае высоких I_b . Постепенное уменьшение I_b приводит к уменьшению размера светящегося пятна на образце и его исчезновению при $I_b < 100$ кВт/см². Наблюдаемое излучение не может быть интерпретировано как спектр излучения экситона, поскольку при возбуждении линией He—Cd лазера 441.6 нм (приблизительно такой же средней мощности) никакого излучения в этой области спектра не наблюдается, несмотря на то что максимум полосы при $T = 300$ К расположен в спектре при $\lambda = 452.0$ нм, т. е. приблизительно на 10.0 нм ниже линии He—Cd лазера.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что при $T=4$ К в условиях сильного оптического возбуждения W - $ZnSe$ наблюдаемая M -полоса соответствует излучательному распаду экситонных молекул. Известно, что после термализации некоторая часть экситонов может соединиться в молекулы. Обычно процесс рекомбинации экситонной молекулы состоит в излучении фотона $h\nu_M$, при этом рождается свободный экситон. Закон сохранения энергии для этого процесса имеет вид [4]: $h\nu_M = E_g - E_x - E_M + E_M^k - E_x^k$; E_M^k и E_x^k — кинетические энергии экситонной молекулы и возникающего после ее распада экситона.

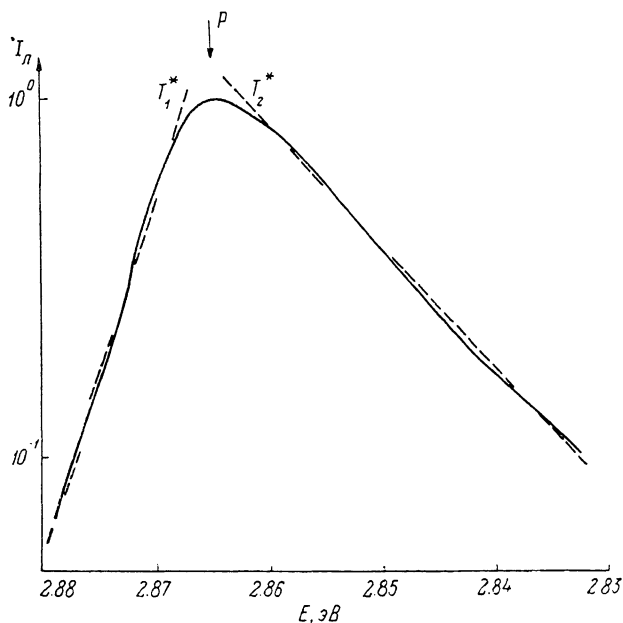


Рис. 3. Спектр люминесценции W - $ZnSe$ при $T=4$ К, $I_n=200$ кВт/см² (P -полоса) в полупологарифмическом масштабе.

T_1^* , T_2^* — эффективные температуры ННЗ и LO -фононов, формирующих коротковолновой и длинноволновой спады: $T^* := |k(\Delta E \Delta \ln I_n)|$.

Для молекул с малым k линия излучения сдвинута относительно основного состояния экситона на E_M . Для больших k энергия линии излучения $h\nu_M$ уменьшается из-за различия в крутизне дисперсионных кривых экситона и экситонной молекулы.

В первом приближении, если считать матричный элемент перехода не зависящим от k , спектральный контур M -полосы должен описываться выражением $I_M(h\nu) \sim \sqrt{E_0 - h\nu} \exp(-E_0 - h\nu/kT)$, т. е. контур должен иметь резкий коротковолновый и затянутый длинноволновый края, а его максимум должен располагаться по энергии $h\nu_{max} = E_0 - kT/2$, т. е. $E_0 = h\nu_{max} + kT/2$.

Однако в работе [5] показано, что учет столкновений экситонных молекул приводит к лоренцевой форме контура M -полосы при условии, что $\Gamma > kT$, где Γ — наблюдаемая полуширина контура. По-видимому, именно этот случай реализуется в наших условиях, так как аппроксимация экспериментально полученного спектра суммой двух лоренцианов дает хороший результат в интервале $1 < I_n < 100$ кВт/см².

Полученная в результате аппроксимации энергия связи экситонной молекулы в W - $ZnSe$ составляет $E_M=4$ мэВ, что дает возможность определить параметр $\sigma = m_e/m_h = 0.2$ [6], что довольно близко к значению дан-

ного параметра для $ZB\text{-ZnSe}$ ($m_e=0.17$, $m_h=0.7$) и представляется разумным.

Наблюдаемая ширина контура M -полосы при $I_b=1$ кВт/см² составляет 2 мэВ, что существенно превосходит kT для 4 К.

Таким образом, форма контура M -полосы должна быть лоренцевой $I_M(h\nu) = [(E_0 - h\nu)^2 + \Gamma^2]^{-1}$, причем полуширина линии как раз определяет эффективную температуру экситонных молекул [5]. Наблюдаемое возрастание полуширины контура M -полосы при увеличении I_b свидетельствует о разогреве экситонных молекул в результате столкновений, причем переход в спектре от сосуществующих E_x - и M -полос к единственной P -полосе при 4 К происходит при интенсивностях I_b , соответствующих $\Gamma \simeq E_M = 4$ мэВ. Любопытно, что именно эту эффективную температуру дает линейная аппроксимация коротковолнового крыла контура P -полосы в полудогарифмическом масштабе для указанной I_b (рис. 3). По нашему мнению, это обстоятельство можно объяснить эффективным разогревом системы экситонных молекул в результате их столкновений с горячими ННЗ. При температурах $T^* > 50$ К экситонные молекулы в $W\text{-ZnSe}$ существовать не могут, поэтому наблюдаемая в спектре при $I_b > 100$ кВт/см² P -полоса имеет иное происхождение. Этот вывод подтверждается также тем обстоятельством, что при $I_b=150$ кВт/см² происходит резкий сдвиг максимума полосы в коротковолновую сторону на величину, близкую к 3 мэВ (рис. 1, кривые 3, 4), что, по нашему мнению, соответствует достижению критической температуры в системе экситонных молекул, при которой процесс их термической диссоциации становится преобладающим.

Наблюдаемая при больших интенсивностях возбуждения P -полоса, характерные черты которой описаны в эксперименте, скорее всего соответствует излучению электронно-дырочной плазмы.

C -полоса, возникающая при 80 К и интенсивностях возбуждения, больших 1 кВт/см² (рис. 2), интерпретирована как излучательный распад при экситон-экситонных столкновениях. Известно, что последние приводят к возникновению в спектре излучения полосы, максимум которой имеет энергию $h\nu_c = E_g - 2E_x - E_{e,h}^k$, где $E_{e,h}^k$ — кинетическая энергия электронно-дырочной пары (кинетической энергией экситона здесь пренебрегается). При относительно малых интенсивностях возбуждения указанная C -полоса сдвинута на энергию E_x относительно экситонного максимума в длинноволновую сторону. При дальнейшем увеличении I_b максимум C -полосы сдвигается в сторону меньших энергий, что является следствием заполнения зон, причем величина сдвига оказывается пропорциональной $I_b^{1/2}$, а интенсивность C -полосы растет пропорционально I_b^2 . В отличие от $T=4$ К при $T=80$ К оказалось существенным неоднородное распределение температуры в пределах лазерного пятна.³ Это обстоятельство, по-видимому, вызывает неоднородное уширение экситонного контура, который плохо аппроксимируется лоренцианом. Оказалось, что аппроксимация спектра излучения $W\text{-ZnSe}$ суммой двух гауссовых контуров в интервале $1 < I_b < 100$ кВт/см² дает хороший результат.

В отличие от случая гелиевых температур, когда интенсивность M -полосы в зависимости от величины I_b может быть как больше, так и меньше, чем интенсивность экситонной линии, при $T=80$ К интенсивность C -полосы существенно меньше E_x при любых I_b , использованных в эксперименте. По-видимому, это связано с относительно быстрым насыщением C -полосы при увеличении I_b , что может объяснить несколько меньшую величину показателя степени $n=1.5$ у ЛИХ C -полосы, чем ожидаемое значение $n=2$ для экситон-экситонных столкновений. Положение максимума C -полосы, полученное для минимально возможной I_b , дает энергию связи экситона в $W\text{-ZnSe}$ $E_{n=1} = 20 \pm 2$ мэВ, что совпадает с энергией связи экситона в кубическом селениде цинка.

³ Эксперимент проводился в парах азота, поэтому тепловод с поверхности кристалла был значительно меньшим, чем в жидком гелии.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Казеннов Б. А., Чернышева В. Ф. // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 2. С. 409—441.
- [2] Бережная А. А., Занадворов П. Н., Степанов Ю. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 185—188.
- [3] Гросс Е. Ф., Суслина Л. Г. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 12. С. 3677—3680.
- [4] Levy R., Grune J. B. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 22. P. 11—24.
- [5] Shionoya S., Saito H., Hanamura E., Akimoto O. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 3. P. 223—226.
- [6] Балтрамеюнас Р., Тамулайтис Г. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 5. С. 1909—1919.

Ленинградский государственный университет

Поступило в Редакцию
10 января 1990 г.
В окончательной редакции
17 мая 1990 г.