

УДК 535.37;537.311.33

## ОСОБЕННОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{GeSe}_2$ И $\text{As}_2\text{Se}_3$

В. А. Васильев

Исследованы спектры излучения и возбуждения ФЛ, кинетика затухания, температурная зависимость интенсивности ФЛ и времени жизни, степень поляризации ФЛ и ее температурная зависимость в области низких температур. Наблюдаемые особенности ФЛ при низких температурах обсуждаются в предположении, что полоса ФЛ в кристаллах  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  обусловлена излучательной рекомбинацией автолокализованного экситона.

В слоистых кристаллах  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , как ранее было показано [1-4], имеет место одна полоса фотолюминесценции (ФЛ), расположенная при энергиях  $\hbar\omega \leq E_g/2$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны) с квантовой эффективностью  $\eta \sim 0.2 \div 0.5$  и большим сдвигом Стокса  $W, \geq 1$  эВ. Изучение ряда характеристик полосы ФЛ позволило получить важную информацию как о глубоких локализованных состояниях, так и о механизме излучательных переходов носителей заряда в этих кристаллах. Однако в основном исследовании ФЛ были проведены с целью сравнения характера излучательной рекомбинации в кристаллах и в соответствующих стеклах [1-8], т. е. для выяснения влияния неупорядоченности структуры материалов на электронные процессы и локализованные состояния, образованные структурными дефектами.

В последнее время применение ряда новых методов для ФЛ в кристалле  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , таких как оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) [9, 10], фотоиндуцированное поглощение и кинетика затухания [11], влияние электрического поля на интенсивность ФЛ и фотопроводимость [12-14], выявили ряд особенностей в механизме излучательных переходов. Было показано, что экситоны, сильно взаимодействующие с решеткой, играют основную роль в ФЛ  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , а структурные дефекты являются центрами безызлучательной рекомбинации.

С целью получения информации об особенностях механизма излучательной рекомбинации носителей заряда и природы центров рекомбинации в  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  были проведены детальные исследования основных характеристик ФЛ. Выбор объектов был обусловлен тем, что вопрос о природе центров и механизме излучательных переходов в этих кристаллах является открытым и дискуссионным. Кроме этого, слоистые кристаллы являются естественными сверхрешетками в направлении оси  $b$  с периодом  $a \sim 5 \div 8 \text{ \AA}$  и изучение особенностей неравновесных электронных процессов в них представляет самостоятельный интерес.

В данной статье приводятся результаты исследований спектров излучения и возбуждения ФЛ, кинетики затухания, температурной зависимости интенсивности ФЛ  $I(T)$  и времен жизни  $\tau_0(T)$ , степени поляризации и ее температурной зависимости  $\sigma(T)$  в области низких температур. На основе полученных результатов обсуждается механизм излучательных переходов в предположении, что полоса ФЛ обусловлена излучательной рекомбинацией автолокализованного экситона (АЛЭ).

## 1. Методика эксперимента

Слоистые кристаллы  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  были выращены из жидкой фазы в градиентной печи из исходных материалов Ge (50 Ом), As и Se (99.9999 %). Кристаллы  $\text{GeSe}_2$  представляли собой пластины золотисто-желтого цвета, т. е.  $\beta$ -модификацию диселенида германия, которая характеризуется удельным сопротивлением  $\rho = 10^{11} \div 10^{12}$  Ом·см при  $T = 300$  К. Кристаллы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  были темного цвета с  $\rho = 10^{10} \div 10^{11}$  Ом·см. Типичные размеры кристаллов составляли  $8 \times 3$  мм в плоскости осей  $a$ ,  $c$  и толщиной 0.1—0.2 мм вдоль оси  $b$ .

Спектры излучения и возбуждения ФЛ исследовались на установке, описанной в [15], где в качестве источника возбуждения ФЛ использовался монохроматический свет от ксеноновой лампы мощностью 1000 Вт. Кинетические характеристики затухания ФЛ исследовались по методике,

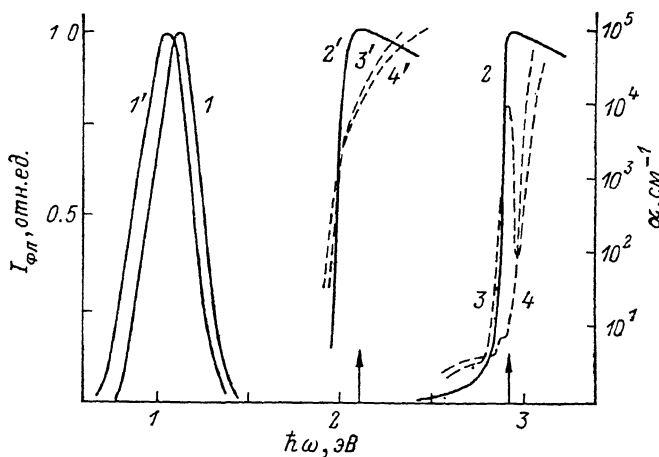


Рис. 1.

описанной в [6]. В этом случае ФЛ возбуждалась импульсами света длительностью 3 мкс с энергиями квантов, соответствующими краю фундаментального поглощения кристаллов. Для изучения степени поляризации ФЛ нами был использован инфракрасный поляризатор для диапазона энергий 0.7—1.6 эВ, который помещался между образцом и детектором и мог быть ориентирован согласно осям кристаллов, образующих плоскость  $ac$ .

Для исследования температурных зависимостей характеристик ФЛ образцы помещались в криостат с жидким гелием, где температура могла быть изменена в диапазоне  $T = 2 \div 300$  К. Все измерения характеристик ФЛ проведены в геометрии на просвет. В качестве детектора излучения использовался германиевый фотодиод с постоянной времени  $\sim 10^{-8}$  с.

## 2. Результаты

Спектры излучения и возбуждения ФЛ кристаллов  $\text{GeSe}_2$  (1, 2) и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (1', 2') при  $T = 4.2$  К, полученные при стационарном режиме возбуждения, показаны на рис. 1. Штриховые кривые — спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  для двух поляризаций проходящего света  $\mathcal{E} \parallel a$  (3, 3') и  $\mathcal{E} \parallel c$  (4, 4'), согласно [16, 17]. Спектры излучения характеризуются следующими параметрами: энергетическое положение максимумов  $E_R = 1.125$  эВ в  $\text{GeSe}_2$  и 1.05 эВ в  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , полуширина  $\Delta \approx 0.3$  эВ. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [2, 3, 6, 14, 18]. Величины  $E_R$  и  $\Delta$  слабо зависят от температуры, энергии квантов и интенсивности возбуждающего света — изменения  $E_R$  и  $\Delta$  составляют не более 10—15 мэВ. Анализ энергетического положения спектров возбуждения ФЛ ( $E_{ex}$ ) показывает, что  $E_{ex}$

лежат в области энергий, соответствующих ширине запрещенной зоны  $E_g$ , которая определялась из измерений  $\alpha$  ( $\hbar\omega$ ) при  $\alpha=10^4$  см $^{-1}$ . Величины  $E_g$  (рис. 1) для соответствующих кристаллов составляют 2.85 эВ в GeSe $_2$  и 2.15 эВ в As $_2$ Se $_3$  при  $T=4.2$  К. В GeSe $_2$   $E_{cx}$  совпадает с энергией экситонного поглощения в области  $\hbar\omega=2.8\div 2.9$  эВ. Видно, что в исследуемых кристаллах имеет место большой сдвиг Стокса  $W_S=E_{cx}-E_g$ , который равен 1.7 эВ в GeSe $_2$  и 1.1 эВ в As $_2$ Se $_3$ .

На рис. 2 представлена кинетика затухания интенсивности ФЛ кристаллов после выключения возбуждения при  $T=2$  К. Кинетика затухания ФЛ хорошо описывается экспоненциальным спадом в широком временном интервале, т. е.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (1)$$

постоянная времени затухания  $\tau_0 = 330$  мкс в GeSe $_2$  и 200 мкс в As $_2$ Se $_3$ . Величины  $\tau_0$  не зависят от интенсивности возбуждающего света и энергии квантов люминесцентного излучения. Полученные данные по кинетике затухания ФЛ согласуются с ранее по-

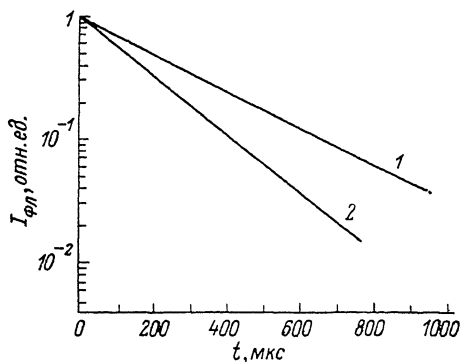


Рис. 2. Кинетика затухания ФЛ в кристаллах GeSe $_2$  (1) и As $_2$ Se $_3$  (2) при  $T=2$  К.

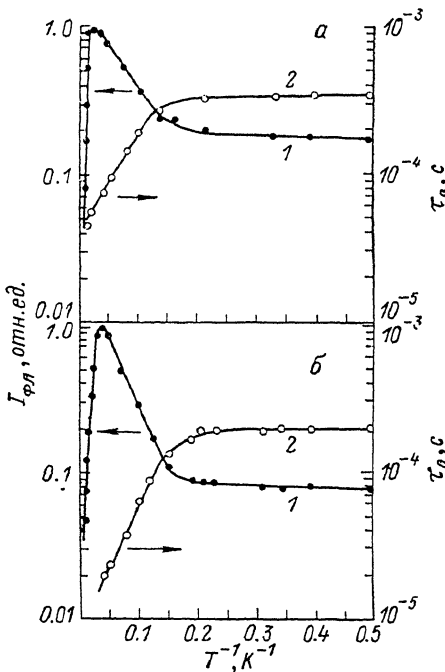


Рис. 3.

лученными с точностью не хуже 20 %. Разброс  $\tau_0$  от образца к образцу для исследуемых кристаллов составлял 15–20 %.

На рис. 3 представлены температурные зависимости  $I(T)$  (1) и  $\tau_0(T)$  (2) в кристаллах GeSe $_2$  (а) и As $_2$ Se $_3$  (б) в интервале  $T=2\div 200$  К, построенные в координатах  $\lg I$  и  $\lg \tau_0$  от  $T^{-1}$ . Видно, что в изученных кристаллах имеет место сложная температурная зависимость  $I(T)$ . В области низких  $T$  величины  $I(T)$  и  $\tau_0(T)$  постоянны, т. е. не зависят от  $T$ . В области  $T=8\div 40$  К для GeSe $_2$  и  $T=6\div 30$  К для As $_2$ Se $_3$   $I(T)$  увеличивается по экспоненциальному закону, т. е.

$$I(T) = I_0 \exp(-\epsilon_0/kT), \quad (2)$$

где  $\epsilon_0=4$  мэВ для GeSe $_2$  и 6 мэВ для As $_2$ Se $_3$ . Аналогичные зависимости и  $\epsilon_0$  наблюдаются для скорости рекомбинации  $\nu(T)=\tau_0^{-1}(T)$ . Точность определения  $\epsilon_0$  составляла  $\pm 1$  мэВ. Данные, полученные для As $_2$ Se $_3$ , в пределах ошибки измерений и с учетом различий в технологии приготовления кристаллов совпадают с результатами работы [11], где  $\epsilon_0=4$  мэВ. В области  $T=70\div 60$  К  $I(T)$  уменьшается с энергией активации  $E_a=0.3$  эВ в GeSe $_2$  и 0.18 эВ в As $_2$ Se $_3$ . Данные для высокотемпературного тушения ФЛ были получены ранее только для As $_2$ Se $_3$  с  $E_a=0.23$  [18] и 0.14 эВ [14].

Изучение степени поляризации ФЛ  $\sigma=(I_{\parallel}-I_{\perp})/(I_{\parallel}+I_{\perp})$  показало, что ФЛ линейно поляризована как при возбуждении линейно-поляризо-

важным светом, так и деполяризованным. При импульсном возбуждении ФЛ деполяризованным светом наблюдаемая степень поляризации ФЛ при  $T < 6$  К параллельна оси с кристаллов и  $\sigma \sim 0.25 \div 0.35$ . При  $T > 20$  К  $\sigma \sim 0.3$ , а интенсивность поляризованной ФЛ параллельна оси а, т. е. при изменении температуры происходит вращение плоскости поляризации ФЛ. На рис. 4 представлено изменение степени поляризации ФЛ  $\sigma(T)$  для  $\text{GeSe}_2$  (1) и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (2) при допущении, что  $\sigma > 0$ , когда интенсивность поляризованной ФЛ параллельна оси а, т. е.  $T > 20$  К. Следует заметить, что  $\sigma = 0$  в интервале  $T = 10 \div 16$  К, т. е. в области  $T$ , где  $I(T)$  увеличивается согласно (2) и  $\tau_0(T)$  уменьшается по экспоненциальному закону. Полученный результат по вращению поляризации ФЛ излучения от температуры в  $\text{As}_2\text{Se}_3$  хорошо согласуется с данными, полученными ранее в работе [11].

### 3. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют рассмотреть особенности механизма излучательной рекомбинации носителей заряда в исследуемых кристаллах. Согласно данным по ФЛ, полученным ранее как нами на  $\text{GeSe}_2$  [2, 6, 19, 20], так и другими авторами на  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [4, 5, 7, 11], в этих кристаллах

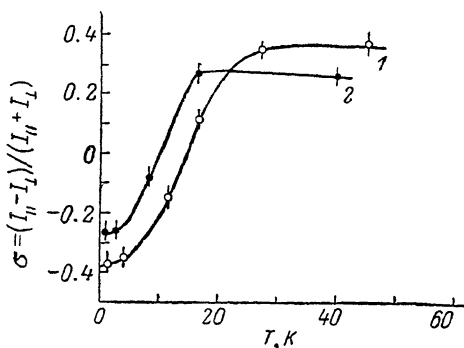


Рис. 4.

имеет место следующее: а) мономолекулярная излучательная рекомбинация с  $\eta \sim 0.2 \div 0.5$ ; б) отсутствие сигнала ЭПР и фото-ЭПР на уровне  $10^{14} - 10^{15}$   $\text{см}^{-3}$ , характерный для собственных дефектов; в) интенсивность ФЛ пропорциональна интенсивности возбуждающего света до концентраций фотонов  $N \sim 10^{20}$   $\text{см}^{-3}$ ; г) изучение ОДМР показывает наличие триплетных ( $S=1$ ) и синглетных ( $S=1/2$ ) переходов [9]; д) фотопоглощение, кинетика затухания которого аналогична кинетике затухания ФЛ [11]; е) интенсивность ФЛ уменьшается после облучения кристаллов  $\gamma$ -излучением [21]. Эти данные, а также зависимость ФЛ от электрического поля [12-14] свидетельствуют, что излучательные переходы в изученных кристаллах не определяются собственными дефектами структуры, как в соответствующих стеклах, а полоса ФЛ, вероятно, определяется экситонами, сильно взаимодействующими с решеткой, т. е. автолокализованными экситонами (АЛЭ). На это указывает анализ результатов (рис. 1), т. е. большой сдвиг Стокса и полуширина спектра ФЛ. Времена жизни  $\tau_0 > 10^{-4}$  с показывают, что при низких температурах имеет место фосфоресценция. Большие  $\tau_0$  свидетельствуют о запрещенных излучательных переходах. Это согласуется с результатами по ОДМР, где было показано, что имеют место триплетные и синглетные излучательные переходы в  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [9, 10].

Для понимания особенностей на зависимостях  $I(T)$ ,  $\tau_0(T)$  и  $\sigma(T)$  рассмотрим схему переходов (рис. 5). Переходы 1, 2 — возбуждение ФЛ; переход 3 — релаксация неравновесного носителя к дну зоны проводимости и захват его на экситонное состояние. Затем происходит формирование АЛЭ (переход 4) в результате сильного взаимодействия с решеткой кристалла; при этом образуются два состояния АЛЭ: низколежащее триплетное состояние  $T_3$  и высоколежащее синглетное  $S_1$ . При  $T < 6$  К излучательные переходы имеют место между  $T_3 \rightarrow S_0$ , которые характеризуются  $\tau_0 > 10^{-4}$  с и малой интенсивностью ФЛ, так как переход запрещен. При повышении температуры происходит заселение состояния  $S_1$  из  $T_3$  путем термоактивированного механизма с  $\epsilon_0 \sim 4 \div 6$  мэВ,

что приводит к увеличению интенсивности ФЛ при увеличении  $T$ , согласно (2), и уменьшению времен жизни  $\tau_0$  примерно в 10 раз. Излучательный переход  $S_1 \rightarrow S_0$  разрешен, и при  $T > 60$  К эти переходы являются доминирующими. Таким образом, увеличение  $I(T)$  и уменьшение  $\tau_0(T)$  в интервале  $T = 6 \div 40$  К обусловлено термическим перебросом носителей из долгоживущего триплетного состояния  $T_3$  в синглетное состояние  $S_1$ . Переход  $T_3 \rightarrow S_1$  является ответственным и за вращение плоскости поляризации ФЛ от температуры (рис. 4). При  $T < 6$  К ФЛ излучения поляризовано перпендикулярно оси  $a$  кристаллов. В области  $T = 10 \div 16$  К  $\sigma = 0$ , при увеличении температуры ФЛ излучение поляризовано параллельно оси  $a$ . Эти данные подтверждают, что в зависимости от температуры имеет место перераспределение носителей заряда перед актом излучательной рекомбинации, причем степень поляризации ФЛ зависит от ориентации состояний  $T_3$  и  $S_1$  относительно осей кристаллов. Так, состояние  $T_3$  образовано орбиталями, составляющими ось  $c$ , а состояние  $S_1$  — орбиталями, образующими ось  $a$ . Причины расщепления АЛЭ, возможно, связаны с тем, что в исследуемых кристаллах зона проводимости образована антисвязанными орбиталями ковалентных связей, а дно валентной зоны — слабыми связями неподеленных пар электронов Se [22, 23].

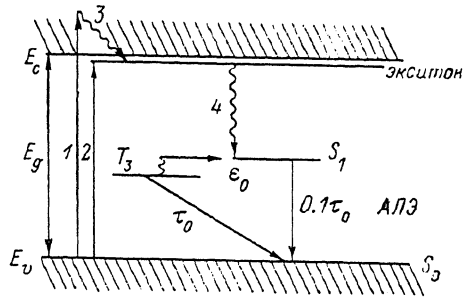


Рис. 5.

Отметим, что аналогичные качественные зависимости  $I(T)$  и  $\sigma(T)$  наблюдаются в щелочно-галлоидных кристаллах; эти зависимости интерпретируются согласно модели АЛЭ с уровнями  $S_1$  и  $T_3$  [24–26], однако величина расщепления  $\epsilon_0$  в них больше, чем в нашем случае, и составляет 10–40 мэВ.

На основании проведенного исследования показано, что излучательные переходы в слоистых кристаллах  $\text{GeSe}_2$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при энергиях  $\hbar\omega \leq E_g/2$  обусловлены излучательной рекомбинацией АЛЭ. Состояние АЛЭ расщеплено на синглетный  $S_1$  и триплетный  $T_3$  уровни, разделенные энергией  $\epsilon_0$ . Наблюдаемые особенности в температурной зависимости  $I$ ,  $\tau_0$  и  $\sigma$  обусловлены перераспределением неравновесных носителей заряда между уровнями  $S_1$  и  $T_3$ . Уровни АЛЭ имеют преимущественное направление, связанное с кристаллографическими осями кристаллов; так,  $S_1$  параллельно оси  $a$ , а  $T_3$  параллельно оси  $c$ . При рассмотрении излучательной рекомбинации в соответствующих стеклах следует принимать во внимание формирование АЛЭ и его взаимодействие с локализованными состояниями, образованными структурными дефектами.

Автор выражает благодарность участникам семинара отдела В. И. Иванова-Омского за полезное обсуждение результатов и критические замечания.

#### Список литературы

- [1] Vassilyev V. A., Koos M., Kosa Somogyi I. // Sol. St. Comm. 1977. V. 22. N 6 P. 633–637.
- [2] Vassilyev V. A., Koos M., Kosa Somogyi I. // Phil. Mag. B. 1979. V. 39. N 4. P. 333–348.
- [3] Kolomiets B. T., Mamontova T. N., Babaev A. A. // J. Non-Cryst. Solids. 1970. V. 4. P. 289–295.
- [4] Street R. A. // Adv. Phys. 1976. V. 24. N 4. P. 397–453.
- [5] Ivanshchenko Yu. N., Kolomiets B. T., Mamontova T. N. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 24. P. 401–407.
- [6] Васильев В. А., Мамонтова Т. Н., Чернышев А. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1769–1775.
- [7] Higashi G. S., Kastner M. A. // Phil. Mag. B. 1982. V. 47. N 1. P. 83–95.
- [8] Rolins L. H., Kastner M. A. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. V. 59–60. P. 991–995.
- [9] Depinna S. P., Cavenett B. C. // Phil. Mag. B. 1982. V. 46. N 1. P. 71–76.

- [10] Depinna S. P., Cavenett B. C., Lamb W. E. // *Phil. Mag. B.* 1983. V. 47. N 1. P. 99—107.
- [11] Rolins L. H., Kastner M. A. // *Phil. Mag. B.* 1984. V. 50. N 1. P. 29—51.
- [12] Ristein J., Weiser G. // *Sol. St. Comm.* 1986. V. 57. N 8. P. 639—642.
- [13] Ristein J., Weiser G. // *Phil. Mag. B.* 1986. V. 54. N 6. P. 533—542.
- [14] Ristein J., Weiser G. // *Phil. Mag. B.* 1987. V. 56. N 1. P. 51—62.
- [15] Васильев В. А., Коломиец Б. Т. // *Физ. и хим. стекла*, 1984. Т. 10. № 4. С. 400—446.
- [16] Boiko S. A., Bletskan D. I., Terekhova S. F. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1978. V. 90. N 1. P. K49—K52.
- [17] Althaus H. L., Weiser G. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1980. V. 99. N 1. P. 277—285.
- [18] Street R. A., Austin I. G., Searle T. M., Smith B. A. // *J. Phys. C*. 1974. V. 7. N 12. P. 4185—4200.
- [19] Koos M., Kosa Somogyi I., Vassilyev V. A. // *Proc. Int. Conf. «Amorphous Semiconductors-78»*. Prague. 1978. P. 468—472.
- [20] Kosa Somogyi I., Koos M., Vassilyev V. A. // *Lecture Notes in Physics*, Springer—Verlag. 1980. V. 122. P. 189—212.
- [21] Kolomiets B. T., Mamontova T. N., Domoryad I. A., Babaev A. A. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1971. V. 7. N 1. P. K29—K31.
- [22] Lanno M., Bensoussan M. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. N 8. P. 3546—3555.
- [23] Tarnow E., Antonelli A., Joannopoulos J. D. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. N 6. P. 4059—4073.
- [24] Каск П. А., Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Соовик Т. А. // *Опт. и спектр.* 1974. Т. 37. № 3. С. 942—949.
- [25] Луцик Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. // *УФН*. 1977. Т. 122. № 2. С. 223—251.
- [26] Purdy A. E., Murray R. B., Song K. S., Stoneham A. M. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 15. N 5. P. 2170—2179.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
12 июля 1988 г.  
В окончательной редакции  
23 ноября 1988 г.