

УДК 621.315

© 1990

МЕЖПРИМЕСНАЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ PbI_2

М. С. Бродин, В. А. Бибих, И. В. Блонский, Н. А. Давыдова

На основании анализа спектров излучения донорно-акцепторных пар в слоистых кристаллах PbI_2 сделан вывод о наличии по крайней мере двух мелких донорных уровней с глубинами залегания $E_{d1} \sim 0.020$ и $E_{d2} \sim 0.028$ эВ от дна зоны проводимости и двух акцепторных уровней с глубинами залегания $E_{a1} \sim 0.072$ и $E_{a3} \sim 0.130$ эВ от дна валентной зоны.

Интерес к исследованию спектров межпримесного излучения полупроводниковых кристаллов связан с тем, что такое исследование позволяет получать данные о мелких донорных и акцепторных состояниях, расположенных у краев соответствующих зон. Что же касается кристаллов PbI_2 , то, несмотря на большое количество работ (см., например, [1, 2]), посвященных исследованию люминесценции этих кристаллов, полосы краевого излучения с этой точки зрения специально не анализировались. В связи с этим мы провели исследование температурного поведения полос межпримесной рекомбинации, зависимости энергетического положения полос от интенсивности накачки, а также воздействия на них излучения ионами аргона.

Исследовались кристаллы PbI_2 , относящиеся к 2H-политипу. Источником межзонного возбуждения служило излучение ртутной лампы ДРШ-500 либо импульсное излучение азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 3371 \text{ \AA}$, интенсивность возбуждения $I_0 = 5 \cdot 10^{23} \text{ фот} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Люминесценция исследовалась в диапазоне температур 4.5—60 К.

Типичный спектр излучения кристаллов 2H- PbI_2 , снятый при возбуждении ртутной лампой при 4.5 К, представлен на рис. 1, 1.

В спектре люминесценции, кроме полос свободных экситонов (A), их фононных повторений ($A-A_g$) и полос экситонов, связанных на нейтральных донорах (I) [3], наблюдаются полосы межпримесной рекомбинации, соответствующие электронным переходам между донором и акцептором. Для простоты дальнейшего употребления в тексте мы обозначим максимумы наиболее характерных полос в спектре краевого излучения DA_1 ($\lambda_m = 5090 \text{ \AA}$), DA_2 ($\lambda_m = 5106 \text{ \AA}$) и DA_3 ($\lambda_m = 5215 \text{ \AA}$). Как видно из рис. 1, каждая из этих полос является структурной. Интенсивность излучения DA -полос меняется от образца к образцу, однако полосы DA_1 и DA_2 всегда присутствуют в спектре, в то время как полоса DA_3 чаще всего бывает очень слабой или вовсе отсутствует. Спектры люминесценции с доминирующей DA_3 -полосой (кривые 2, 3) в кристаллах PbI_2 встречаются крайне редко.

Наиболее характерным проявлением донорно-акцепторной природы DA -полос является сильное частотное смещение их в коротковолновую сторону в зависимости от интенсивности возбуждения. Такое смещение связано с тем, что энергия излучаемого кванта [4]

$$h\nu = E_g - (E_d + E_A) + \Delta \quad (1)$$

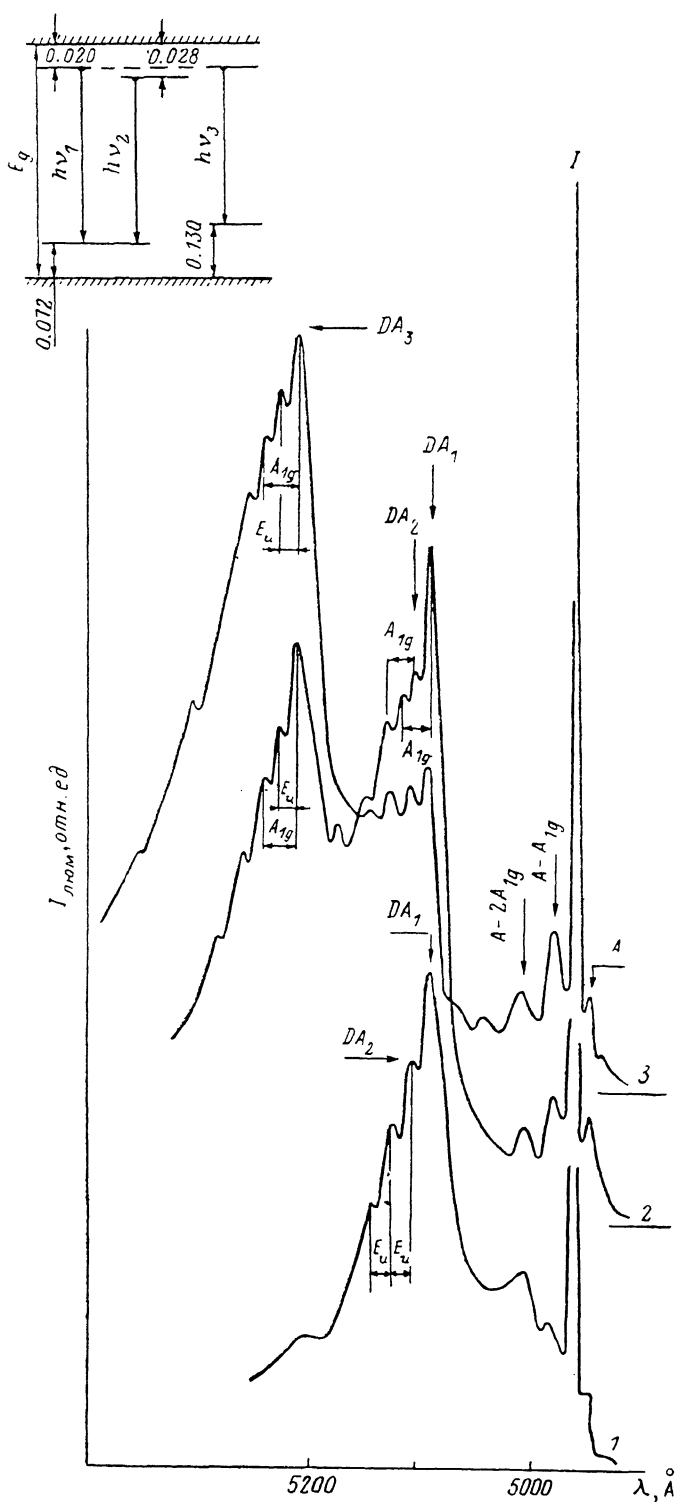


Рис. 1. Спектры излучения кристалла PbI_2 при возбуждении ртутной лампы. $T = 4.5$ К.

На вст авке — возможная схема расположения донорных и акцепторных уровней, вызывающая излучение DA пар.

определяется не только значениями ширины запрещенной зоны E_g и глубинами залегания донора E_d и акцептора E_A , но и энергией электростатического взаимодействия заряженного донора и акцептора Δ ($\Delta = e^2/\epsilon r$, где ϵ — диэлектрическая постоянная, e — заряд электрона, r — расстояние в донорно-акцепторной паре). При малой плотности возбуждения $\Delta \sim 0$, и лишь с увеличением уровня возбуждения повышается вероятность рекомбинации из близко расположенных центров. Это приводит к включению энергии электростатического взаимодействия $e^2/\epsilon r$, что и обуславливает сдвиг DA -полос с ростом интенсивности возбуждения в коротковолновую сторону.

Снятые нами спектры люминесценции в зависимости от интенсивности возбуждения приведены на рис. 2. Видно, что увеличение интенсивности в 8 раз приводит к смещению DA_1 -полосы на 17 \AA (кривая 2) относительно ее положения при исходном уровне возбуждения (кривая 1). Если бы излучение соответствовало электронному переходу зона—акцептор, то мы бы не наблюдали такого сильного смещения от интенсивности возбуждения из-за того, что рекомбинация в этом случае была бы значительно быстрее и почти не зависела от расстояния. По сдвигу максимума DA_1 -полосы от значения $h\nu_1 = 2.4352$ до $h\nu_2 = 2.4457$ эВ можно оценить среднее расстояние между донорно-акцепторными парами, участвующими в рекомбинации.

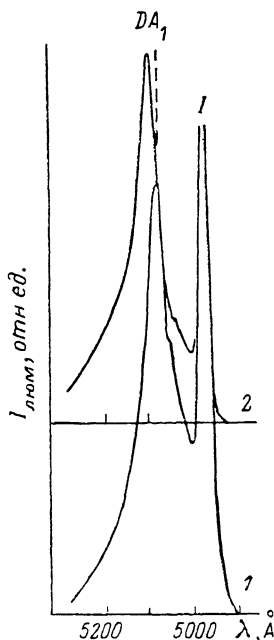


Рис. 2. Спектры излучения кристалла PbI_2 при 4.5 К при возбуждении импульсным азотным лазером в зависимости от интенсивности возбуждения I_0 .

1 — $I_0 = I_0$, 2 — $I_1 = 8I_0$.

Используя соотношение $h\nu_2 - h\nu_1 = e^2/\epsilon r$ ($\epsilon = 13.03$ [5]), получаем $r = 136 \text{ \AA}$. Оцененная из соотношения $4/3 \pi r^3 N = 1$, справедливого в случае хаотического распределения пар, концентрация пар N оказывается равной $9.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Для анализа температурного поведения DA -полос мы выбрали кристаллы, в которых интересующие нас полосы были наиболее интенсивными. На рис. 3 анализируется температурное поведение DA_1 - и DA_2 -полос (а) и DA_3 -полосы (б). Как видно из рис. 3, а, полоса DA_1 имеет довольно резкую зависимость от температуры и уже при температуре 30 К практически не наблюдается в спектре (кривая 5). Это говорит о том, что переходы происходят с мелких водородоподобных центров донорного типа, расположенных у дна зоны проводимости. Аналогичную температурную зависимость имеет и полоса связанного экситона. Это позволяет предположить, что донорный центр, на котором связывается экситон и который принимает участие в донорно-акцепторной рекомбинации, один и тот же. Глубину залегания донора, на котором связывается экситон, грубо можно оценить из соотношения

$$E_d = 13.6 \frac{m_e^*}{m \epsilon^2} \text{ (эВ)},$$

ϵ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость, m_e^*/m — отношение эффективной массы электрона к массе свободного электрона. Подставив значения параметров $m_e^* = 0.25$ и $\epsilon = 13.03$, соответствующие кристаллу PbI_2 , получаем $E_d = 0.020$ эВ. Вообще говоря, полученное значение энергии связи несколько занижено, так как в используемом соотношении прене-

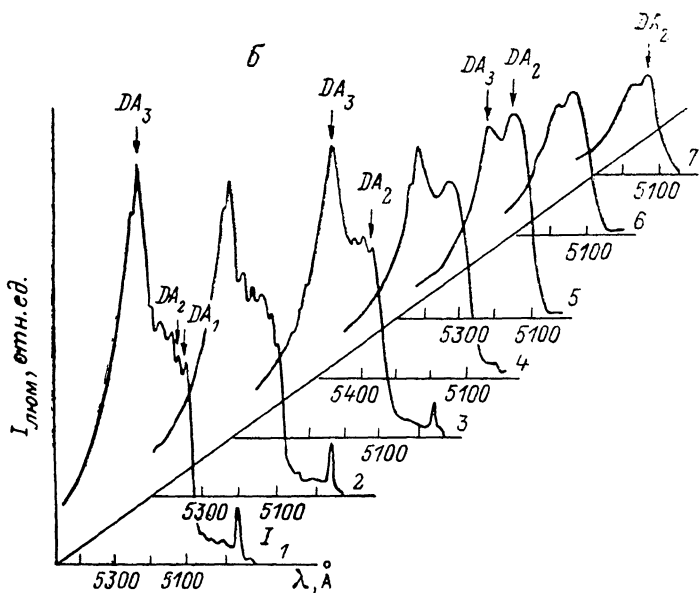
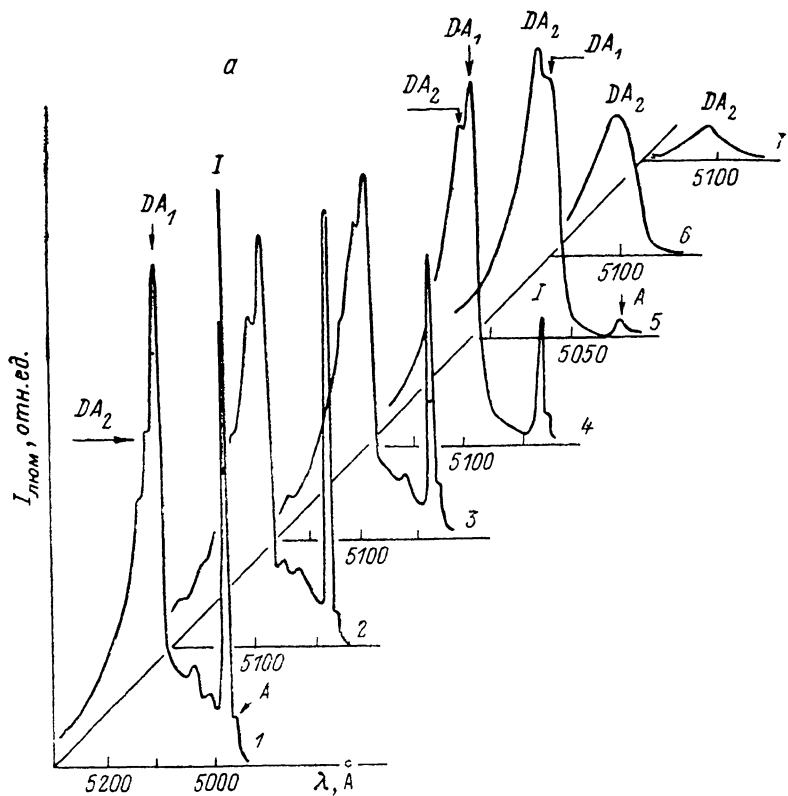


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности излучения кристалла PbI_2 при возбуждении ртутной лампой.

а: $T=4.5$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 30 (6), 50 (7); б: 4.5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5), 35 (6), 40 (7).

брегалося поправками, связанными с поляронными эффектами и центральной ячейкой. В предположении, что этот же донор принимает участие в донорно-акцепторной рекомбинации, обуславливающей DA_1 -полосу излучения, из соотношения (1), используя значения $E_d = 2.52725$ эВ, можно определить энергетическое положение акцептора E_a . Оно оказывается равным 0.072 эВ.

Проанализируем температурное поведение DA_2 -полосы. Из рис. 3, а видно, что в температурной области резкого гашения полосы DA_1 интенсивность полосы DA_2 практически не изменяется, а начиная с температуры ~ 30 К она становится доминирующей в спектре. В некоторых случаях наблюдается даже некоторое усиление интенсивности DA_2 -полосы в температурном интервале до 30 К. Разное поведение DA_1 - и DA_2 -полос свидетельствует о разных мелких донорных центрах, участвующих в донорно-акцепторной рекомбинации, незначительно отличающихся по глубине друг от друга. В том случае, если бы один и тот же донор принимал участие в DA_1 и DA_2 рекомбинациях, но акцепторы были бы разными, температурное поведение полос DA_1 и DA_2 было бы одинаковым из-за более глубокого расположения акцепторов. Таким образом, в предположении, что $E_{a_1} = E_{a_2}$, оцененное из соотношения (1) энергетическое положение донорного уровня оказывается равным $E_{d_2} = 0.028$ эВ. Постоянство интенсивности полосы DA_2 в температурном интервале гашения интенсивности полосы DA_1 свидетельствует о перекачке интенсивности излучения из одного канала рекомбинации (за счет термического опустошения более мелкого донорного уровня E_{d_1}) в другой. Перекачку интенсивности подтверждает и тот факт, что в тех кристаллах, в которых интенсивность полосы DA_1 была исходно малой, температурное затухание полосы DA_2 начиналось практически сразу.

При анализе температурного поведения полосы DA_3 (рис. 3, б) сразу бросается в глаза тот факт, что она имеет практически такую же резкую зависимость от температуры, как и полоса DA_1 . При температуре 25 К и выше доминирующей остается DA_2 -полоса (рис. 3, б, кривые 5–7). Одинаковые температурные гашения полос DA_1 и DA_3 позволяют предположить, что донор, участвующий в обеих рекомбинациях, один и тот же, т. е. $E_{d_1} = E_{d_3} = 0.020$ эВ. Глубина залегания акцептора E_{a_3} , определенная из (1), оказывается равной 0.130 эВ.

Итак, анализ спектров краевого излучения позволяет сделать вывод о наличии по крайней мере двух мелких донорных и двух акцепторных уровней с глубинами залегания $E_{d_1} \sim 0.020$ и $E_{d_2} \sim 0.028$ эВ от дна зоны проводимости и $E_{a_1} \sim 0.072$ и $E_{a_3} \sim 0.130$ эВ от дна валентной зоны. Полученные результаты суммированы на вставке к рис. 1.

Наличие полосы DA_1 и DA_2 практически во всех без исключения кристаллах PbI_2 и неизменность их энергетического положения свидетельствуют о собственном характере центров, участвующих в DA рекомбинации. Вероятнее всего, что мелкий донорный центр, входящий в DA_1 -пару и являющийся центром связывания экситона, есть вакансия иода V_I , всегда присутствующая в кристаллах вследствие сильной летучести иода. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что при слабом лазерном облучении кристаллов PbI_2 резко усиливается интенсивность излучения связанного экситона, что, по нашему мнению, обусловлено вылетом иода с поверхности кристалла при облучении [6]. В качестве акцептора могут выступать два собственных дефекта: либо вакансия V_{Pb} , либо иод в междоузлии. Последняя возможность, однако, менее вероятна, так как вхождение иода в междоузлие из-за его большого ионного радиуса затруднительно. В качестве второго донорного центра, входящего в DA_2 -пару, может выступать междоузельный Pb_i , который, как и вакансия иода, всегда присутствует в кристаллах PbI_2 в связи с фотохимическим разложением кристалла со временем. Что же касается природы акцептора, ответственного за DA_3 -полосу излучения, то вероятнее всего — это примесный центр, что следует из нестабильности наблюдения полосы DA_3 в спектрах краевого излучения и обычно малой ее интенсивности.

Подтверждением примесного характера DA_3 -полосы излучения служат эксперименты по облучению кристаллов PbI_2 ионами аргона (рис. 4). Действительно, в результате облучения практически исчезла из спектра крайнего излучения полоса DA_3 и резко упала по интенсивности полоса DA_1 (рис. 4, 2), что может быть объяснено уходом из зоны облучения примесных атомов, участвующих в DA_3 рекомбинации, а также межузельного Pb_i , обуславливающего DA_2 -полосу излучения.

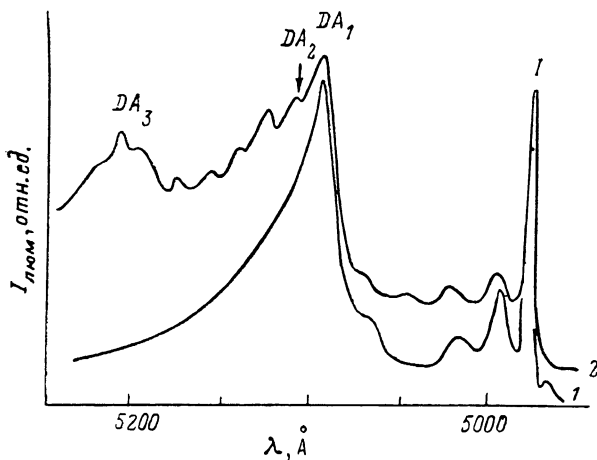


Рис. 4. Спектры излучения кристаллов PbI_2 при 4.5 К до (1) и после (2) облучения ионами аргона дозой $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Структурность DA -полос, четко наблюдаемая при низких температурах, обусловлена взаимодействием электронного перехода в донорно-акцепторной паре с колебаниями решетки. Анализ энергетического положения фоновых повторений полос DA_1 , DA_2 и DA_3 (рис. 1) указывает на то, что в излучательной рекомбинации принимают участие как фононы симметрии A_{1g} (0.0125 эВ; колебание, перпендикулярное плоскости слоев), так и фононы симметрии E_u (0.0096 эВ) с вектором смещения атомов, направленным вдоль слоя.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Levy F., Mercier M., Voitechovsky I. P. // Sol. St. Com. 1974. V. 15. N 9. P. 815—822.
- [2] Блонский И. В., Горбань И. С., Лютер Я. А., Губанов В. А., Поперенко Л. В., Страшнюкова М. И. // ФТТ. 1973, Т. 15. N 12. С. 3664—3668.
- [3] Skolnic M. S., Vimbeg D. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 12. P. 7080—7088.
- [4] Van Doorn C. Z. // J. Phys. Chem. Sol. 1968. V. 29. N 4. P. 599—608.
- [5] Goto T. // J. Phys. Soc. Jap. 1982. V. 51. N 1. P. 3—4.
- [6] Бродин М. С., Бибик В. А., Давыдова Н. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 117—122.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
3 июля 1989 г.