

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

Мозоль П. Е., Скубенко Н. А., Скубенко П. А., Гнатенко Ю. П.,
Сальков Е. А., Ковалюк З. Д.

Анализируются особенности спектров фотолюминесценции (ФЛ) и фотопроводимости (ФП), снятых при 4.2—60 К, кристаллов GaSe стехиометрического состава, выращенных с избытком и недостатком атомов Ga. Изучено влияние импульсного излучения многомодового рубинового лазера на спектры ФЛ и ФП таких кристаллов. Показано, что наличие в матрице кристаллов GaSe избыточных атомов Se приводит к образованию центров, на которых связываются триплетные экситоны. Избыточные атомы Ga, образующиеся в кристалле как в процессе его роста, так и под действием лазерного облучения, создают области с другим политипным составом (γ -модификацию). В спектрах ФЛ и ФП таких кристаллов проявляются свободные экситоны, соответствующие данной модификации. Показано, что наличие таких областей (γ -политипа) создает дефекты упаковки, на которых происходит локализация возбужденных экситонных состояний ($n > 1$).

Воздействие лазерного излучения на слоистые полупроводники приводит к заметному изменению их кристаллической структуры. Так, в случае кристаллов RbJ_2 облучение импульсным лазерным излучением приводит к превращению одной политипной модификации в другую [1]. Для кристаллов GaSe, как отмечено в [2], облучение рубиновым лазером наряду с образованием другой политипной модификации вызывает также возникновение значительного количества точечных и протяженных дефектов. Наличие таких дефектов приводит к образованию в кристаллах локализованных экситонов [3, 4], которые могут быть обнаружены при исследовании низкотемпературных спектров ФЛ и ФП.

В настоящей работе на основании результатов исследования низкотемпературных спектров ФЛ и ФП проведено изучение влияния излучения рубинового лазера на образование структурных дефектов в слоистых кристаллах селенида галлия и возникновение в них локализованных экситонных состояний.

Результаты эксперимента. Кристаллы GaSe были выращены методом Бриджмена. Методика облучения кристаллов и измерения их спектров низкотемпературной ФЛ описана в работе [2]. Спектры ФП записывались на автоматизированной спектральной установке КСВУ-6 с накоплением полезного сигнала, что позволило выделить слабые полосы ФП, проявляющиеся в экситонной области спектра. Измерения проводились в области температур 4.2—50 К. Исследованные кристаллы были трех типов: стехиометрические, выращенные с избытком и недостатком атомов Ga ($Ga_{1.05}Se_{0.95}$ и $Ga_{0.95}Se_{1.05}$).

Характерные спектры ФП стехиометрических кристаллов GaSe, измеренные при температурах 4.2—50 К, представлены на рис. 1, а. При $T=4.2$ К в области прямого свободного экситона (кривая 2) наблюдаются три полосы — d , f , m (положение максимумов полос приведено в таблице). Полоса f с максимумом 5878 Å совпадает с положением линии триплетного свободного экситона, проявляющегося в спектрах ФЛ и поглощения, и, следовательно, обусловлена диссо-

циацией свободными триплетного экситона (рис. 1, *a*, кривая 1). С повышением температуры интенсивность полосы *f* уменьшается и в спектре ФП остается только полоса *d* с максимумом при $\lambda = 5874 \text{ \AA}$ (рис. 1, *a*, кривые 2—4). При этом величина ФП возрастает: для зона-зонных переходов при $T \leq 20 \text{ K}$, для экситонных — при $T \leq 32 \text{ K}$ (см. вставку на рис. 1, *a*). Такое поведение спектра ФП может быть связано с освобождением носителей с мелких ловушек. Поскольку кристаллы GaSe имеют *p*-тип проводимости, такими ловушками могут быть мелкие акцепторные состояния. Энергия таких акцепторов, определенная из на-

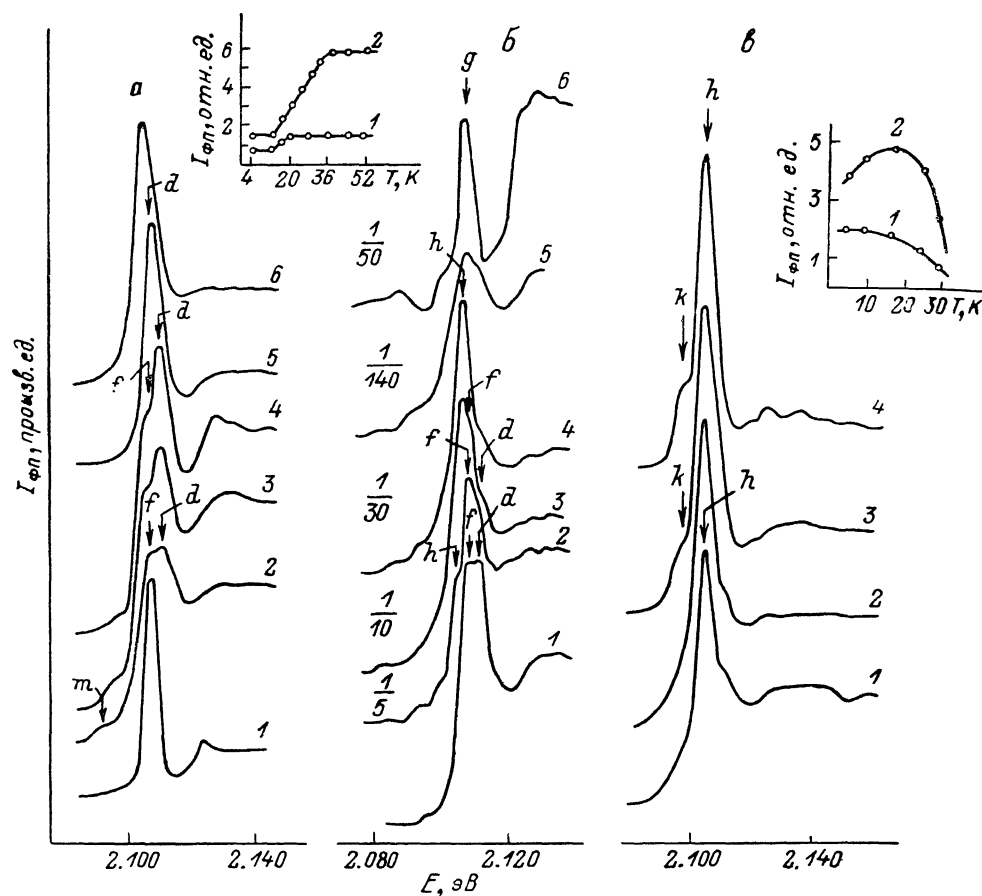


Рис. 1. Спектры фотопроводимости кристаллов GaSe.

a) $T, \text{ K}$: 2 — 4.2, 3 — 8, 4 — 12, 5 — 20, 6 — 36. 1 — спектр поглощения при 4.2 K; на вставке — зависимости собственной (1) и экситонной (2) фотопроводимости от температуры; *b*) до (1) и после (2—6) облучения импульсами рубинового лазера; $T = 4.2 \text{ K}$; *в*) после облучения дозой, соответствующей кривой 4 рис. 1, *b* при $T, \text{ K}$: 1 — 4.5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30; на вставке — зависимости собственной (1) и экситонной (2) фотопроводимости облученного образца от температуры.

клона зависимостей зона-зонной и экситонной ФП от температуры, равна $E_{v+} = 2.0$ и 3.0 мэВ , что хорошо согласуется с энергиями термической активации этих уровней.

В кристаллах с избытком атомов селена максимум (*g*) экситонной полосы ФП смещен в длинноволновую область по сравнению со спектром ФП кристаллов стехиометрического состава (рис. 2, кривая 1). Спектры ФП $\text{Ga}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$ отличаются от стехиометрических кристаллов смещением максимума (*d*) экситонной ФП в коротковолновую область (рис. 2, кривая 4).

Приведенные выше спектры ФП стехиометрического GaSe, а также кристаллов, выращенных с избытком и недостатком атомов Ga или Se, показывают, что дефекты кристаллической решетки (избыток или недостаток атомов Ga и Se) сильно влияют на структуру экситонной полосы.

№ п. п.	Обозначение полос	Энергетическое положение		№ п. п.	Обозначение полос	Энергетическое положение	
		Å	эВ			Å	эВ
1	<i>a</i>	5852	2.1186	7	<i>g</i>	5881	2.1082
2	<i>b</i>	5862	2.1150	8	<i>h</i>	5886	2.1065
3	<i>c</i>	5868	2.1128	9	<i>i</i>	5898	2.1021
4	<i>d</i>	5874	2.1107	10	<i>k</i>	5902	2.1007
5	<i>e</i>	5876	2.1099	11	<i>l</i>	5906	2.0990
6	<i>f</i>	5878	2.1092	12	<i>m</i>	5926	2.0921

Как было показано ранее (см., например, [5]), краевое излучение кристаллов GaSe в области энергий > 2.04 эВ представляет собой излучательный распад прямых свободных ($\lambda=5878$ Å) и связанных (с энергией связи 1—9 мэВ) экситонов и их фоновых повторений с участием фонона 14.5 мэВ. Широкие

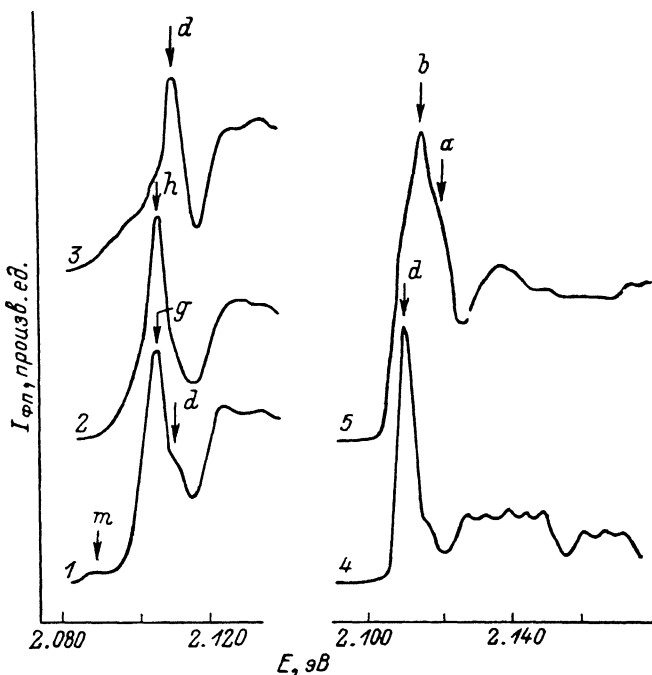


Рис. 2. Спектры фотопроводимости кристаллов $Ga_{0.95}Se_{1.05}$ (1—3) и $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ (4, 5).

полосы излучения, находящиеся в области энергий < 2.04 эВ, обусловлены излучением непрямых свободных и локализованных экситонов [5, 6] и их фоновых повторений. В [3] показано, что дефекты кристаллической структуры (примеси, вакансии, дислокации и др.) значительно влияют на структуру свободного триплетного экситона и образование связанных экситонов в кристаллах GaSe.

Спектр ФЛ кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ характеризуется интенсивной линией свободного экситона (*e*) и четко выраженными линиями связанных экситонов *i*, *l* (рис. 3, *a*, кривые 1, 2). Для кристаллов $Ga_{0.95}Se_{1.05}$ в спектре ФЛ преобладает люминесценция связанных экситонов (рис. 3, *a*, кривая 3) — линии, расположенные с длинноволновой стороны от линии свободного экситона. Для исходных кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ в спектрах ФЛ (рис. 3, *б*) с повышением температуры в области свободного экситона с коротковолновой стороны проявляются три линии (*c*, *d*, *f* при $T=15$ K), смещающиеся в длинноволновую сторону.

При облучении кристаллов импульсами излучения многомодового рубинового лазера спектр ФП претерпевает изменения. На рис. 1, б представлены спектры ФП исходного (кривая 1) и облученного (кривые 2—6) кристаллов GaSe дозой ItN , где I , t — плотность мощности и длительность импульса излучения лазера, N — количество импульсов. Даже при небольших дозах облучения (10^{-2} Дж/см²) сигнал ФП увеличивается на порядок (рис. 1, б, кривая 3). Последующие дозы облучения приводят к дальнейшему увеличению сигнала ФП и возрастанию интенсивности полосы h , которая при дозе облучения 10^{-1} Дж/см², не приводящей к разрушению поверхности образца, становится преобладающей в области экситонной ФП (рис. 1, б, кривая 4). На длинноволновом крае полосы экситонной ФП облученных кристаллов проявляется допод-

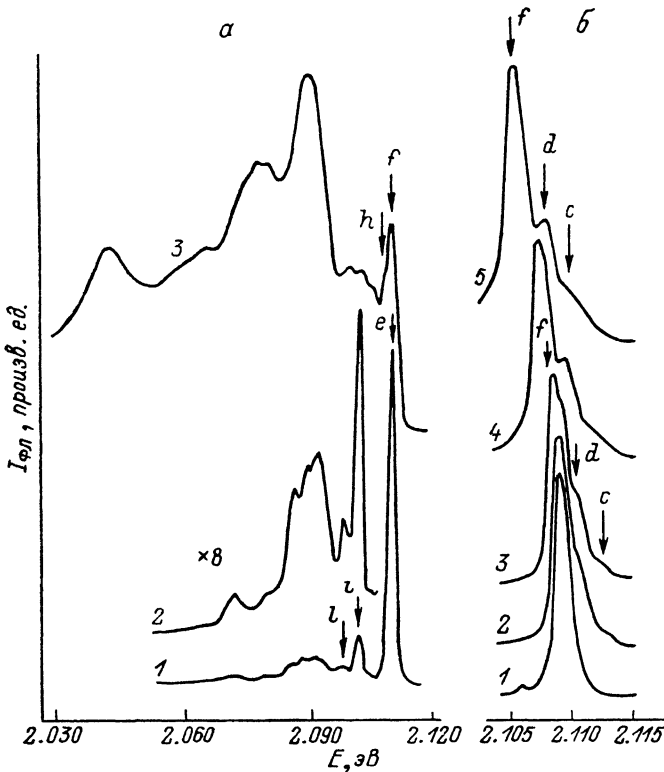


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ (1, 2), $Ga_{0.95}Se_{1.05}$ (3) (а) и $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ (б).

T , К: а) 1—3 — 4.2, б) 1—4.5, 2—15, 3—20, 4—30, 5—40.

нительная структура, обусловленная, по-видимому, примесной ФП. Последующее увеличение дозы облучения приводит к значительному возрастанию ФП в области фундаментального поглощения, что может привести к смещению экситонной ФП в коротковолновую сторону (g ; рис. 1, б, кривые 5, 6).

Характер зависимости интенсивности ФП от температуры для облученных кристаллов изменился. Если до облучения величина зона-зонной ФП с повышением температуры до 20 К возрастала, то после облучения наблюдается незначительное ее возрастание (до 10 К), а затем — резкое уменьшение (см. вставку на рис. 1, в). При этом увеличилась интенсивность полосы k (рис. 1, в), которая слабо проявлялась в исходном образце при 4.5 К и может быть связана с примесным уровнем. Такие уровни, возможно, образуются атомами Se, находящимися в межатомном пространстве.

Облучение кристаллов $Ga_{0.95}Se_{1.05}$ приводит к возрастанию интенсивности полосы h (рис. 2, кривая 2), а при максимальной дозе, не приводящей к разрушению поверхности кристалла, в спектре ФП становится определяющей полоса d (рис. 2, кривая 3). Облучение высокоомных ($\rho \sim 10^9$ Ом·см) образцов

того же состава практически не изменяет вида спектра ФП, однако приводит к возрастанию сигнала ФП более чем в 10^2 раз. Фоточувствительность кристаллов $\text{Ga}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$ после облучения импульсами излучения рубинового лазера практически не изменяется, наблюдается лишь увеличение интенсивности полос a и b в коротковолновой области от экситонной полосы d (рис. 2, кривая 5).

Влияние лазерного облучения на спектры ФЛ «чистых» кристаллов GaSe изучалось в работе [2], в которой было обнаружено перераспределение интенсивностей полос, заключающееся в уменьшении интенсивности полосы свободного экситона и возрастании интенсивностей полос связанных экситонов. Аналогичные изменения в спектрах ФЛ происходят при облучении кристаллов $\text{Ga}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$, в то время как спектры ФЛ кристаллов $\text{Ga}_{0.95}\text{Se}_{1.05}$ после облучения изменяются незначительно, что объясняется большой концентрацией собственных дефектов в исходных образцах и преобладанием люминесценции связанных экситонов (рис. 3, a , кривая 3).

Обсуждение результатов. До настоящего времени структура экситонной линии в спектрах ФП не наблюдалась, хотя в спектрах поглощения и ФЛ она хорошо известна [3, 5, 7, 8]. Как было показано в последних работах [3], проявление такой структуры можно объяснить с учетом специфики кристаллической структуры слоистых полупроводников наличием дефектов упаковки. Можно предположить, что и в спектрах ФП проявление структуры экситонной линии также обусловлено наличием таких дефектов в кристаллической решетке. Различие в энергетическом положении компонент экситонной линии в спектрах ФЛ (5878 и 5881 Å) [5] и ФП (5874 и 5878 Å) может быть связано с особенностями процессов ФЛ и ФП в кристаллах GaSe. Изменение интенсивности дублета с ростом температуры носит одинаковый характер как для ФЛ, так и для ФП.

При облучении кристаллов GaSe импульсами излучения рубинового лазера изменяются концентрация и природа собственных дефектов: изменился ход температурной зависимости интенсивности экситонной линии ФП (см. вставки a и b на рис. 1), возросла интенсивность линии h (5886 Å). Увеличение интенсивности линии h связано с тем, что под действием лазерного облучения в кристалле могут создаваться мелкие акцепторные уровни, на которых связываются экситоны. Об этом свидетельствуют результаты исследования спектров ФЛ облученных кристаллов GaSe, проведенного в [2], ход температурной зависимости интенсивности экситонной линии ФП (см. вставку b на рис. 1), а также возникновение полосы примесной ФП (рис. 1, b , кривые 3—5).

Поскольку в кристаллах GaSe энергия связи между соседними атомами Se меньше, чем между атомами Ga, то под действием лазерного излучения атомы Se вначале могут перемещаться в междоузельное, а при больших дозах и в межслоевое пространство, вследствие чего будут создаваться дефекты — междоузельный и межслоевой Se, а также вакансии Se. Так как в спектрах ФЛ и ФП кристаллов GaSe, выращенных с избытком атомов Ga, линия h (5886 Å) не проявляется, а в кристаллах, выращенных с избытком атомов Se, проявляется в спектрах как ФЛ, так и ФП, можно предположить, что она обусловлена экситонами, связанными на акцепторных центрах, возникающих в кристалле из-за присутствия в межатомном пространстве атомов Se. В пользу этого предположения свидетельствуют появление в спектрах ФП облученных кристаллов линии k примесной природы ($\lambda = 5902$ Å) и изменение хода температурной зависимости интенсивности экситонной ФП после облучения, что объясняется захватом свободных носителей образовавшимися акцепторными центрами, при этом интенсивность экситонной линии ФП с ростом температуры уменьшается.

Образование мелких уровней в запрещенной зоне кристалла проявляется в наличии эффекта фотоочувствления. Такой эффект наблюдается после облучения лазерным излучением для кристаллов GaSe стехиометрического состава (рис. 1, b), и особенно для кристаллов, выращенных с избытком атомов Se, тогда как для кристаллов, выращенных с избытком атомов Ga, он не проявляется. Аналогичный механизм фотоочувствления после облучения импульсами излучения рубинового лазера наблюдался ранее для монокристаллов CdS [9].

В спектрах ФЛ исходных кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ проявляются линии i, l , которых нет в спектрах ФЛ кристаллов $Ga_{0.95}Se_{1.05}$ и интенсивность которых значительно изменялась после облучения при исследовании спектров ФЛ «чистых» кристаллов GaSe, проведенном в [2]. Следовательно, можно заключить, что природа полос i, l (рис. 3, *a*, кривые 1, 2) связана с избыточными атомами Ga. В отличие от стехиометрических кристаллов линия свободного экситона e в спектрах ФЛ кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ смещена в коротковолновую сторону на 2 \AA (рис. 3, *a*, кривая 1). Этот факт может быть обусловлен сильной экранировкой галлием кулоновского взаимодействия внутри экситона. Теоретически такая возможность рассмотрена в [10], где показано, что экранировка кулоновского взаимодействия приводит к уменьшению энергии связи экситонных состояний.

С повышением температуры в спектре ФЛ кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ появляется дополнительная структура (линии c, d ; рис. 3, *b*, кривые 2—5), которая сохраняется во всем исследуемом температурном диапазоне (до 60 К) и смещается по энергии в длинноволновую сторону, т. е. имеет экситонную природу [5]. При облучении таких кристаллов в спектрах ФЛ также возникает дополнительная структура (линии a, b ; рис. 2, кривые 4, 5). В процессе роста кристаллов с избытком атомов Ga, а также при их облучении импульсами излучения рубинового лазера в силу специфики структуры слоистых полупроводников в последних могут образовываться дефекты кристаллической структуры (дефекты упаковки и области, содержащие другую кристаллическую фазу [1]). Дефекты упаковки из-за малого радиуса свободного экситона ($\sim 30 \text{ \AA}$) в кристаллах GaSe могут быть центрами локализации как основного [4], так и возбужденного экситонного состояния ($n > 1$), что может приводить к возникновению дополнительных линий в спектрах ФЛ и ФП с коротковолновой стороны от линии свободного экситона [11]. В нашем случае линии, проявляющиеся в спектрах ФЛ с максимумом при $\lambda=5874 \text{ \AA}$ и в спектрах ФП при $\lambda=5852$ и 5862 \AA , можно отнести к локализованным возбужденным ($n > 1$) экситонным состояниям. Такая возможность рассмотрена в [11], где при исследовании спектров ФЛ кристаллов GaSe для отдельных образцов обнаружена широкая бесструктурная полоса с коротковолновой стороны от линии свободного экситона. Линию c (рис. 3, *b*, кривые 2—5) с $\lambda=5868 \text{ \AA}$, появляющуюся в спектре ФЛ кристаллов $Ga_{1.05}Se_{0.95}$ с повышением температуры, можно отнести к излучению свободного экситона для кристаллов γ -модификации. Появление этой линии в спектре ФЛ с ростом температуры обусловлено тем, что энергия связи экситона для γ -модификации больше, чем для ϵ -модификации [7]. Сопоставление этой линии с линией рекомбинации свободного экситона для кристаллов GaSe γ -модификации кажется нам правоперным, поскольку ее энергетическое положение в спектре ФЛ совпадает с энергетическим положением свободного экситона для данной модификации, определенным в [7] по спектрам отражения и ФЛ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Бибиц В. А., Блонский И. В., Бродин М. С., Давыдова И. А. — Письма ЖЭТФ, 1984, т. 40, в. 3, с. 106—108.
- [2] Мозоль П. Е., Сальков Е. А., Скубенко Н. А., Скубенко П. А., Ковалюк З. Д. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 12, с. 3696—3699.
- [3] Гнатенко Ю. П., Скубенко П. А., Ковалюк З. Д., Каминский В. М., Гаврилюк С. В. — ФТТ, 1987, т. 29, в. 7, с. 2163—2165.
- [4] Sasaki Y., Nishina Yu. — Sel. Repts. Inst. Tohoki Univ., 1979, v. A27 (Suppl. 1), p. 22—24.
- [5] Гнатенко Ю. П., Ковалюк З. Д., Скубенко П. А., Жирко Ю. И. — ФТТ, 1983, т. 25, в. 2, с. 445—449.
- [6] Фиалковская О. В., Скубенко П. А., Гнатенко Ю. П., Ковалюк З. Д. — УФЖ, 1983, т. 28, в. 9, с. 1351—1354.
- [7] Балицкий А. И., Крочук А. С., Франив А. В., Стахира И. М. — ФТТ, 1982, т. 24, в. 1, с. 76—80.
- [8] Forney Y. S., Maschke K., Mosser E. — Nuovo Cimento, 1977, v. 38B, N 2, p. 418—422.
- [9] Бродин М. С., Городецкий И. Я., Корсунская Н. Е., Шаблий И. Ю. — УФЖ, 1979, т. 24, в. 10, с. 1539—1544.
- [10] Colbow K., Dunn D. — Phil. Mag., 1970, v. 22, N 2, p. 2217—2220.
- [11] Sasaki Y., Nishina Yu. — Physika, 1981, v. 105B, p. 45—49.