

## ПРИПОВЕРХНОСТНОЕ И ОБЪЕМНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ЭКСИТОНОВ В СПЕКТРАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ CdS

В.В.Травников

Детально исследовано проявление полосы  $I_s$  (486,3 – 486,5 нм) кристаллов CdS в образцах, отличающихся характером кинетики свободных экситонов. Продемонстрирована связь  $I_s$  со слоем объемного пространственного заряда (ОПЗ). Показано, что затягивание свободных экситонов в слой ОПЗ влияет на их время жизни.

Вблизи поверхности полупроводников обычно имеются области ОПЗ, где величина электрического поля достигает довольно больших значений. Наличие этого поля может привести, с одной стороны, к затягиванию экситонов в приповерхностную область <sup>1</sup>, с другой – к возникновению локализованных вблизи поверхностей состояний, так называемых механических поверхностных экситонов (МПЭ) <sup>2</sup>. В работах <sup>3,4</sup> в спектрах люминесценции кристаллов CdSe и CdS в области непосредственно ниже основного экситонного состояния (в дальнейшем для краткости будем называть эту область форспектром <sup>5</sup>) наблюдалась полоса  $I_s$ . Вследствие высокой чувствительности к облучению низкоэнергетическими электронами она приписывалась излучению МПЭ. В данной работе исследуются кинетические свойства полосы  $I_s$  в кристаллах CdS.

В работе исследованы спектры люминесценции большого числа образцов (около 70) кристаллов CdS при  $T = 2$  К. Использовались как пластинчатые, так и объемные образцы с разным временем жизни ( $\tau$ ) экситонов (значения  $\tau$  оценивались по работе <sup>6</sup>). Спектры регистрировались в геометрии  $k \perp c, E \perp c$ . Интенсивность возбуждения не превышала  $\sim 10^{19}$  фот/см<sup>2</sup> · с.

В форспектре люминесценции фактически всех образцов наряду с узкими линиями, соответствующими люминесценции экситонно-примесных комплексов (ЭПК), в области 486,3 – 486,5 нм наблюдались полосы  $I_s$ . На рис. 1 представлены наиболее характерные из полученных спектров. Стрелками  $E_L$  и  $E_T$  указаны энергии, соответствующие дну зон продольных и поперечных экситонов. Указаны также участки, в которых находится поляритонная люминесценция (ПЛ) свободных экситонов и люминесценция экситонов, связанных на нейтральных донорах ( $I_2$ ) <sup>7</sup>. Положение и количество линий  $I_2$ , а также других узких линий ЭПК менялось от образца к образцу. В объемных образцах с малым  $\tau$  при общей слабой интенсивности полоса  $I_s$  является самой интенсивной составляющей форспектра, а линия  $I_2$  фактически отсутствует (рис. 1, а). По мере увеличения  $\tau$  с ростом общей интенсивности относительная интенсивность  $I_s$  уменьшается (рис. 1, б). В толстых (5 ÷ 40 мкм) пластинчатых об-

разцах высокого качества относительная интенсивность  $I_2$  мала (рис. 1, а). С уменьшением толщины  $d$  пластинчатых образцов относительная интенсивность  $I_2$  возрастает. В наиболее тонких образцах полоса  $I_2$  является самой интенсивной составляющей флуоресценции (рис. 1, з) (см. также <sup>8,9</sup>).

Из рис. 1 видно, что во всех случаях уменьшение интенсивности  $I_2$  ведет к росту интенсивности  $I_3$  и наоборот (т.е., интенсивности  $I_2$  и  $I_3$  антикоррелируют). Такая ситуация характерна для соотношения экситонов, связанных на нейтральных и ионизованных донорах <sup>7,9</sup>. В ряде работ это послужило основанием для интерпретации  $I_3$  как ЭПК на ионизованном доноре. Основным возражением против отождествления  $I_3$  с излучением обычного (объемного) ЭПК является большая полуширина полосы  $I_3$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  нм). Она намного превышает полуширину всех наблюдаемых линий ЭПК, в том числе и полуширину ( $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  нм) линии  $I_3$  (486,17 нм), интерпретация которой как экситона, связанного на ионизованном доноре, хорошо обоснована <sup>7</sup>.

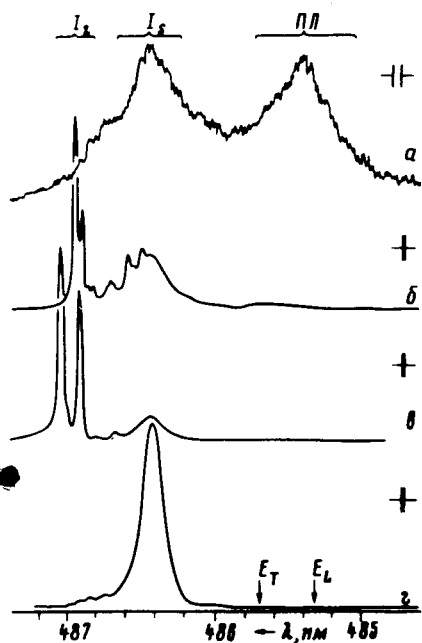


Рис. 1. Экситонная люминесценция двух объемных образцов с разным ( $a - \tau \sim 5 \cdot 10^{-11}$  с), ( $b - \tau \sim 10^{-9}$  с) и двух пластинчатых образцов высокого качества разной толщины ( $c - d = 6$  мкм), ( $d - d = 0,25$  мкм)

Анализ наблюдаемой антикорреляции  $I_2$  и  $I_3$  указывает на поверхностное происхождение  $I_3$  и ее связь со слоем ОПЗ. В образцах с малым  $\tau$  экситоны не успевают изменить возникающего при поглощении света пространственного распределения. Энергетическая релаксация приводит к заполнению состояний только вблизи поверхности. Большая относительная интенсивность  $I_3$  как поверхностного состояния в этом случае вполне естественна. Фактическое отсутствие линии  $I_2$  указывает на то, что излучение происходит из обедненного слоя ОПЗ, где нейтральные доноры отсутствуют. В образцах с большим  $\tau$  экситоны диффундируют на значительные расстояния ( $5 \div 7$  мкм <sup>10</sup>), добираются до областей, где доноры нейтральны, захватываются на них, в результате чего  $I_2$  является самой интенсивной составляющей флуоресценции. При уменьшении  $d$  относительная величина объема, где влияние поверхностного загиба не сказывается, уменьшается. Вследствие этого в тонких образцах уменьшается доля излучения  $I_2$ , пропорциональная размеру области вне пределов ОПЗ и возрастает доля приповерхностного излучения  $I_3$ .

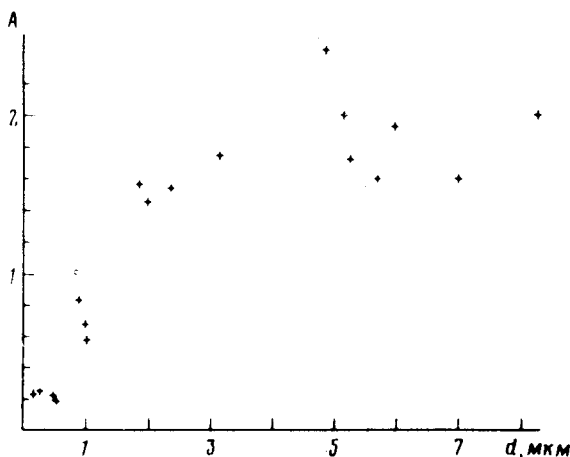


Рис. 2. Зависимость отношения  $A$  от толщины пластинчатых образцов, измеренная по спектрам, полученным при одинаковых условиях возбуждения и регистрации

Как уже отмечалось приповерхностное поле может вытягивать экситоны на поверхность, что должно сказываться на величине эффективного  $\tau$  свободных экситонов<sup>1</sup>. Нам удалось продемонстрировать уменьшение  $\tau$  за счет захвата экситонов на приповерхностные состояния, соответствующие полосе  $I_s$ . Уменьшение  $\tau$  проявляется в зависимости относительной интенсивности объемного и приповерхностного излучения совершенных пластинчатых образцов от их толщины в области спектра, смещенной относительно резонанса на энергию двух  $LO$ -фононов. Измерено отношение  $A$  интегральных интенсивностей полос ПЛ- $2LO$  к интенсивностям полос  $I_s$ - $2LO$ . Эти полосы возникают в результате излучения из соответствующих состояний с одновременным рождением двух  $LO$ -фононов. В отличие от области резонанса, где на относительную интенсивность ПЛ существенное влияние оказывает пленение поляритонов<sup>11</sup>, интенсивность полосы ПЛ- $2LO$  пропорциональна полному числу экситонов во всем объеме. Поэтому величина  $A$  характеризует отношение полного числа свободных экситонов к числу экситонов, захваченных поверхностью. Рис. 2 указывает на увеличение с уменьшением  $d$  относительного числа экситонов, захваченных приповерхностными состояниями, и соответственно, уменьшение числа свободных экситонов. Происходит это, очевидно, за счет уменьшения области, в которой влияние приповерхностного затягивающего поля ОПЗ не сказывается. Описанный механизм является, по-видимому, одной из причин наблюдавшегося в<sup>10</sup> уменьшения  $\tau$  для тонких образцов. Отношение начинает уменьшаться при значениях  $d \sim 1,5 \div 2$  мкм. Эти значения можно использовать для верхней оценки толщины слоя ОПЗ, возникающего в пластинчатых образцах CdS ( $d_{\text{опз}} \sim d/2 \sim 0,7 \div 1$  мкм).

Какова природа  $I_s$ ? Антикорреляция  $I_2$  и  $I_s$ , как уже указывалось, совпадает с поведением  $I_s$ , как экситона, связанного на ионизованном доноре. Однако, если и рассматривать  $I_s$  как экситон на ионизованном доноре, то, учитывая показанную выше связь с поверхностью,  $I_s$  следует рассматривать как приповерхностный ЭПК в слое ОПЗ. В этом случае большую полуширину  $I_s$  можно объяснить различием величины электрического поля, действующего на уровень ЭПК в разных точках ОПЗ. Другой возможностью является сопоставление  $I_s$  с излучением МПЭ<sup>2-4</sup>. Сделать окончательный вывод о природе  $I_s$  в настоящее время трудно. Возможно, что и тот и другой вид возбуждений дает вклад в наблюдаемое излучение.

Автор выражает благодарность И.Н.Уральцеву, О.Н.Таленскому, С.А.Пендюру, П.В.Шапкину за предоставленные для исследования образцы; В.А.Киселеву и С.А.Пермогорову за полезные обсуждения и критические замечания.

#### Литература

1. Грибников З.С., Рашба Э.И. ЖТФ, 1958, 28, 1948.
2. Киселев В.А. ФТТ, 1978, 20, 1191; 1978, 20, 2173.
3. Батырев А.С., Новиков Б.В., Чердниченко А.Е. Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 459.
4. Киселев В.А. и др. Материалы VI Всесоюзного совещания "Физика и техническое применение полупроводников  $A_{II}B_{VI}$ ", Вильнюс 1983, т. I, стр. 167.
5. Рашба Э.И. ФТП, 1974, 8, 1241.
6. Пермогоров С.А., Травников В.В. ФТТ, 1980, 22, 2651.
7. Thomas D.G., Hopfield J.J. Phys. Rev., 1962, 128, 2135.
8. Voigt J., Mir F., Kehrberg C. Phys. Stat. Sol. (b), 1975, 70, 625.
9. Лысенко В.Г., Тимофеев В.Б. ФТТ, 1976, 18, 1030.
10. Травников В.В., Криволапчук В.В. Письма в ЖЭТФ, 1983, 38, 287.
11. Травников В.В., Криволапчук В.В. Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 419.