Письма в ЖЭТФ, том 18, вып. 9, стр. 579 – 583 *5 ноября 1973 г.*

БИЭКСИТОН В СПЕКТРЕ CdS, ИНДУЦИРОВАННЫЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ РАСПАД ЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А. Ф. Дите, В. И. Ревенко, В. Б. Тимофеев, П. Д. Алтухов

Показано, что возникающие в кристаллах CdS при низких температурах и мощном оптическом возбуждении полосы излучения, приписываемые некоторыми авторами биэкситонам и соударениям между ними, в действительности связаны с индуцированным излучательным распадом экситонно-примесных комплексов (ЭПК) с испусканием длинноволновых акустических фононов.

Недавно появился ряд работ, в которых сообщается об экспериментальном обнаружении биэкситона в спектрах рекомбинационного излучения CdS и CdSe [1–3]. При интенсивном лазерном возбуждении и достаточно низких температурах в этих кристаллах возникают несколько интенсивных полос излучения, две из которых, названные M и P_M, связываются аторами с излучательным распадом биэкситонов [1] и неупругими соударениями между ними [2]. Основная аргументация в пользу биэкситонной концепции основывалась на сверхлинейной зависимости интенсивности соответствующих полос от величины лазерной накачки, а также на анализе их формы. Следует, однако, иметь в виду, что существенная перестройка спектра излучательной рекомбинации не есть еще однозначное следствие бимолекулярного процесса в системе взаимодействующих экситонов, а может возникать в силу более тривиальной причины – индуцированных излучательных процессов.

Цель настоящего сообщения – показать, что особенности в спектре CdS, связываемые с биэкситоном, обусловлены индуцированным излучательным распадом ЭПК на нейтральных донорах и акцепторах с испусканием длинноволновых акустических фононов.

Нами исследовались различные кристаллы CdS, среди которых имелись высокочистые образцы с содержанием донорных и акцепторных примесей, ответственных за линии ЭПК I_2 и I_1, не более $(1 \div 5) \cdot 10^{15}$ *см*$^{-3}$, а также ряд кристаллов с различной степенью компенсации акцепторных примесей, в зависимости от которой отношение интенсивностей I_2 и I_1 отличалось на порядок и более.

Люминесценция возбуждалась импульсным азотным лазером (пиковая мощность $\sim 1,6$ *квт*, частота следования 100 *гц*). Разрешение по спектру было не хуже 0,2 Å (10^{-4} *эв*).

На рис. 1 приведено поведение спектра люминесценции высокочистого образца CdS при $T = 1,3$°K с ростом накачки (наблюдение под углом 45° к возбуждаемой поверхности, размер лазерного пятна на кристалле $\sim 0,2$ *мм*). Здесь M и P_M – полосы, для которых мы сохранили обозначения, использованные в [1] и [2], A и A-LO – полосы прямой излучательной аннигиляции экситона и с испусканием LO-фонона, I_2 и I_1 – бесфононные линии ЭПК, P – полоса излучения, обя-

занная неупругим соударениям двух свободных экситонов [4, 5]. В дальнейшем сконцентрируем внимание на свойствах полос M и P_M.

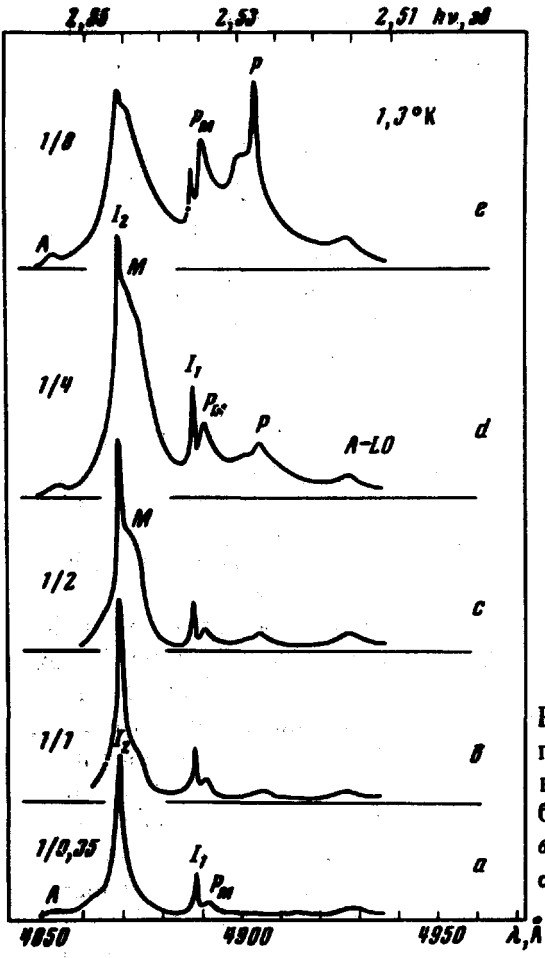

Рис. 1. Спектр люминесценции CdS при $T = 1{,}3°K$ и различных плотностях мощности оптического возбуждения: a — $3{,}5 \cdot 10^3$ вт $\cdot$ см$^{-2}$; b — $1{,}4 \cdot 10^4$ вт $\cdot$ см$^{-2}$; c — $4{,}2 \cdot 10^4$ вт $\cdot$ см$^{-2}$; d — $2{,}1 \cdot 10^5$ вт $\cdot$ см$^{-2}$; e — $5{,}4 \cdot 10^5$ вт $\cdot$ см$^{-2}$

1. В нескомпенсированных кристаллах полоса P_M отчетливо наблюдается уже в спектрах спонтанной люминесценции при низких уровнях возбуждения (рис. 1, спектры a, b) и представляет собой стоксово акустическое крыло бесфононной линии I_1 (переходы с испусканием длинноволновых акустических TA-фононов) [6, 7]. Максимум этого крыла совпадает с позицией линии P_M, приводимой в [2]. Сверхлинейный рост интенсивности P_M начинается при накачках $\sim 5 \cdot 10^4$ вт $\cdot$ см$^{-2}$. При определенных геометрии возбуждения и величине накачек (см. ниже) в нескомпенсированных кристаллах полоса P_M может оказаться преобладающей по интенсивности в спектре. В кристаллах с компенсированными (примерно на порядок) акцепторами полоса P_M возникает и сверхлинейно растет только при высоких уровнях возбуждения ($> 10^5$ вт $\cdot$ см^2). В сильно скомпенсированных кристаллах полоса P_M отсутствует вплоть до уровней возбуждения, разрушающих кристалл.

2. Полоса M, в противоположность P_M, практически отсутствует в спектрах спонтанной люминесценции (рис. 1, спектр a). Ее появление в спектре, сопровождающееся сверхлинейным ростом интенсивности,

происходит в узком динамическом диапазоне накачек ($10^3 - 10^4$) *вт·см*$^{-2}$. При дальнейшем росте накачки интенсивность линии *M* ведет себя линейно, подобно I_2 и I_1, вплоть до полного насыщения интенсивности (насыщения концентрации ЭПК).

Прежде всего укажем на тесную связь между линиями I_2 и *M*. Они обладают (подобно линиям I_1 и P_M) одинаковой степенью поляризации ~95% (переходы дипольно-разрешенные с $E \perp C$). В магнитном поле $H \perp C$ величины расщеплений полос I_2 и *M* практически совпадают (при $H = 40$ *кэ* величина расщепления $\delta E \sim 0{,}4$ *мэв*).

Далее, что наиболее существенно, для полос I_2 и *M* наблюдается одинаковый "химический" сдвиг положения в спектре (в пределах 1,5 *мэв*), обусловленный различной природой мелких доноров (например, J, Cl, и AL), ответственных за ЭПК I_2 [8].

С увеличением температуры при фиксированной накачке полоса *M* не затухает, как это следовало бы ожидать вследствие термодиссоциации биэкситонов. Вплоть до 20°К ее максимальная интенсивность сохраняется практически неизменной и лишь растет ее ширина (см. рис. 2).

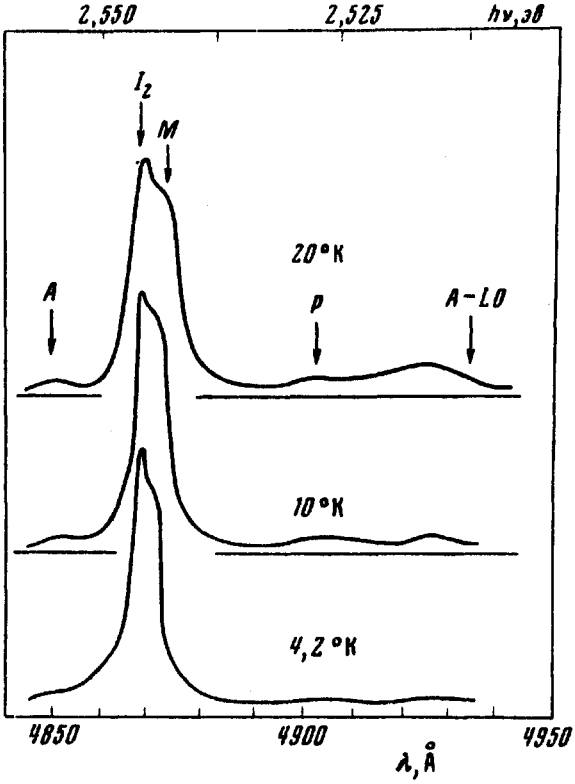

Рис. 2. Спектр люминесценции CdS в области структуры I_2–*M* при фиксированной накачке ~10^4 *вт·см*$^{-2}$ и различных температурах. Кристалл с скомпенсированными акцепторами

Наконец, отметим, что форма полосы *M* изменяется от образца к образцу, а зависимость ее интенсивности от накачки не является квадратичной функцией концентрации свободных экситонов, как это следовало бы из представлений о бимолекулярном процессе.

Таким образом, перечисленные выше свойства полосы *M* противоречат концепции биэкситона, либо сложного поли-ЭПК (два или несколько экситонов, связанных с центром). Мы полагаем, что полоса *M*,

так же как и P_M, имеет электронно-колебательное происхождение и возникает вследствие излучательного распада ЭПК I_2 с испусканием длинноволновых акустических фононов.

3. В заключение покажем, что наблюдающиеся сверхлинейные зависимости интенсивности полос M и P_M от величины накачки являются следствием индуцированных процессов излучательного распада ЭПК I_2 и I_1 с испусканием длинноволновых акустических фононов. На рис. 3

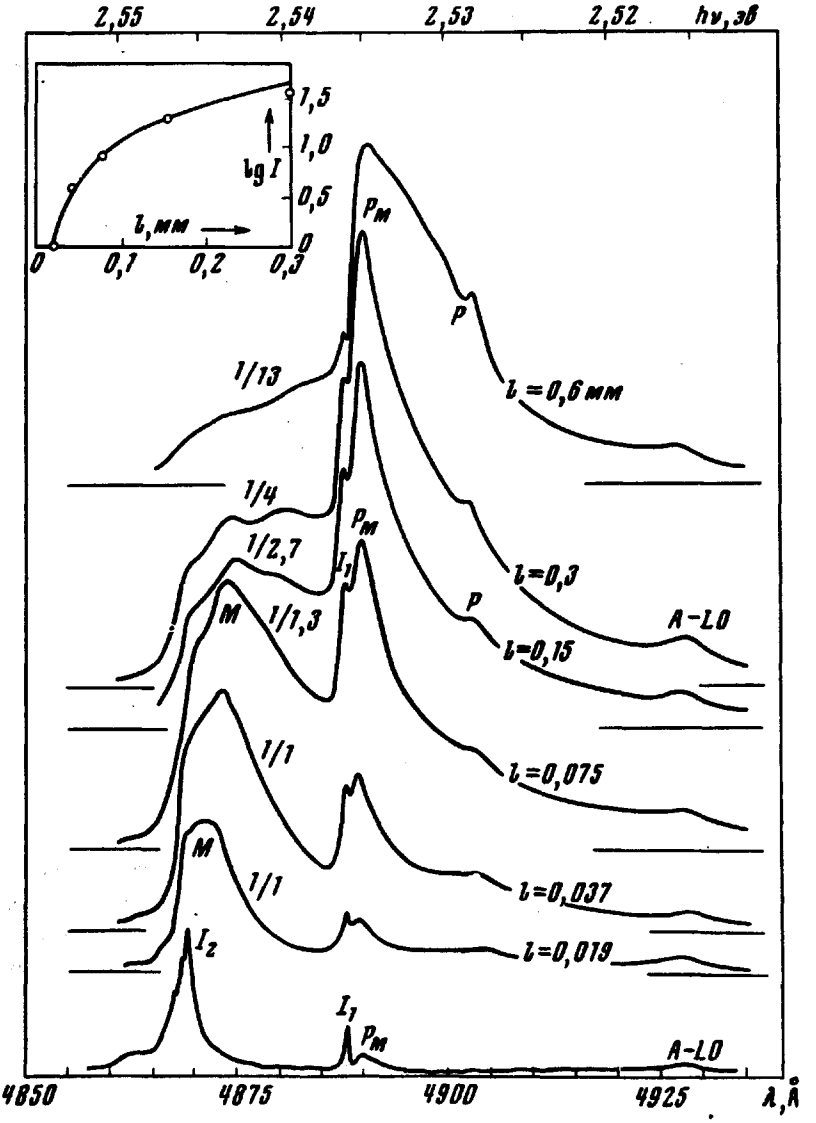

Рис. 3. Распределение в спектре люминесценции CdS при T = = 1,3°K и фиксированной накачке $\sim 2 \cdot 10^5$ *вт·см*$^{-2}$ в зависимости от длины l прокачиваемой области кристалла. Внизу спектр спонтанной люминесценции при возбуждении ртутной лампой

представлена трансформация спектра люминесценции при фиксированной накачке ($G \sim 2 \cdot 10^5$ *вт·см*$^{-2}$) и изменении лишь длины l полоски (шириной ~ 20 *мкм*), в которую цилиндрической линзой фокусируется

возбуждающее излучение. Наблюдение при этом ведется вдоль направления изменяемой длины ℓ и нормально возбуждающему пучку ($\ell \parallel c$, c – ось кристалла). При изменении ℓ интенсивности полос M и P_M ведут себя сверхлинейно. Наиболее отчетливо это видно при сравнении полосы P_M с бесфононной линией I_1, которая растет линейно с ℓ и не испытывает реабсорбции вплоть до $\ell \sim 200$ *мкм*. Заметим, что в этих условиях линия I_2 сильно реабсорбирована уже начиная с $\ell \sim 75$ *мкм*. При накачках вплоть до $G \sim 2 \cdot 10^5$ *вт* $\cdot$ *см*$^{-2}$ мы не наблюдали индуцированной люминесценции для бесфононных линий I_2 и I_1 (т. е. инверсная населенность в двухуровневой системе ЭПК – нейтральный донор или акцептор еще отсутствует).

На вставке к рис. 3 представлена зависимость интенсивности в максимуме P_M ($\lambda = 4889{,}9$ Å) в координатах $\lg I - \ell$, из которой легко определяется коэффициент усиления [9, 10]. Сплошная кривая – результат аппроксимации при значении коэффициента усиления $\alpha = 240$ *см*$^{-1}$. В области M-полосы (для $\lambda = 4875$ Å) коэффициент усиления достигает величины $\alpha \sim 300$ *см*$^{-1}$. Столь большие коэффициенты усиления в полосах M и P_M – следствие гигантских вероятностей излучательного распада ЭПК (порядка $w_R \gtrsim 10^9$ *сек*$^{-1}$) [11, 12]. Низкий порог индуцированной люминесценции в полосах M и P_M связан с тем, что соответствующие им оптические переходы имеют электронно-колебательное происхождение и соответствуют известной в лазерной физике четырехуровневой системе.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4 октября 1973 г.

Литература

[1] S.Shionoya, H.Saito, E.Hanamura, O.Akimoto. Solid State Commun., 12, 223, 1973.

[2] H.Saito, S.Shionoya, E.Hanamura. Solid State Commun., 12, 227, 1973.

[3] H.Kuroda, S.Shionoya. H.Saito, E.Hanamura. Solid State Commun., 12, 53 533, 1973.

[4] Claude Benoit a la Guillaume, J.-M. Debever, F.Salvan. Phys. Rev., 177, 567, 1969.

[5] D.Magde, H.Mahr. Phys. Rev. Lett., 24, 890, 1970.

[6] J.J.Nopfield. Report of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Exeter, 1962. Institute of Physics and the Physical Society, London, 1962, p. 75.

[7] Е.Ф.Гросс, С.А.Пермогоров, Б.С.Разбирин. ДАН СССР, 154, 1306, 1964.

[8] D.G.Thomas, R.Dingle, J.D.Cuthbert, II–VI Semiconducting Compounds 1967. Int. Conf. (W.A.Benjamin 1967), p.863.

[9] K.L.Shaklee, R.F.Leheny. Appl. Phys. Lett., 18, 475, 1971.

[10] П.Д.Алтухов, А.Ф.Дите, В.И.Ревенко, В.Б.Тимофеев, В.М.Файн. Письма в ЖЭТФ, 16, 291, 1972.

[11] C.H.Henry, K.Nassau. Phys. Rev., B1, 1628, 1970.

[12] В.Б.Тимофеев, Т.Н.Яловец. ФТТ, 14, 481, 1972.