

УДК 535.343

ПИКОСЕКУНДНАЯ КИНЕТИКА СВЕЧЕНИЯ ЭКСИТОНОВ В CdS

Я. Ю. Аавиккоо, Я. Э. Липпмаа, А. М. Фрейберг, С. Ф. Савихин

С пикосекундным временным разрешением исследована люминесценция свободных и локализованных экситонов в кристаллах CdS при гелиевых температурах. Определены времена затухания A_2 и B_1 экситонов ($\tau = 40$ и 12 пс соответственно). При внутризонном возбуждении около дна экситонной зоны A_1 образуется квазиравновесное распределение экситонов (время формирования 100 пс). Экспериментально обнаружен быстрый канал заселения экситонных состояний в области дна зоны. Затухание квазиравновеского распределения при длинных временах ($\tau = 0.6$ пс) определяется переходами в локализованные состояния, спад которых имеет радиационный характер ($\tau = 1$ пс для I_1 и $\tau = 0.58$ пс для I_2). В случае мелких, локализованных на нейтральных донорах экситонов существует радиационный перенос энергии между отдельными центрами. Локализованные на нейтральных акцепторах экситонные состояния заселяются через промежуточные состояния I_{1B} .

Исследованный в данной работе кристалл CdS является модельным представителем прямозонных полупроводников типа A_2B_6 , оптические свойства которого в экситонной области спектра хорошо изучены. Наряду со спектральными характеристиками исследовалась также кинетика свечения CdS с субнаносекундным временным разрешением. В [1] впервые измерены времена радиационного распада локализованных экситонных (ЛЭ) состояний. Авторы [2] видели неэкспоненциальную кинетику свечения свободного A_1 экситона (СЭ) и установили зависимость времен затухания от длины волны свечения. Результаты интерпретировались в рамках поляритонной модели, предложенной в [3]; экспериментально установлено существование «бутылочного горла» для релаксации поляритонов. В работе [4] кинетика поляритонной люминесценции исследована с большим временным разрешением и на основе модельных кинетических расчетов объяснены неэкспоненциальность и температурная зависимость его затухания. Ограничено временное разрешение, однако, не позволяло до последнего времени следить за релаксацией первоначальных зонных возбуждений и исследовать динамику формирования квазистационарного распределения поляритонов около дна нижайшей экситонной зоны, а также следить за процессами заселения локализованных состояний.

Эффективным методом исследования этих процессов является сочетание высокого спектрального разрешения с пикосекундным временным разрешением — пикосекундная спектрохронография [5]. С помощью этого метода ранее изучены сверхбыстрая динамика экситонных поляритонов в кристалле антрацена [6, 7] и кинетика свечения ЛЭ в твердом растворе $CdS_{1-x}Se_x$ [8].

В данной работе с пикосекундным временным разрешением исследована кинетика свечения свободных и локализованных на нейтральных донорах и акцепторах экситонов в чистом кристалле CdS при гелиевых температурах. Установлены времена жизни высоколежащих экситонных состояний и характерные времена и каналы релаксации зонных возбуждений, обсуждается роль пространственного распределения экситонов на кинетические свойства свечения.

1. Экспериментальные результаты

Исследовались чистые, нелегированные пластинчатые ($d \simeq 0.1$ мм) кристаллы CdS. Образцы помещались в иммерсионный гелиевый криостат с откачкой паров и находились при температуре 2 К. Наблюдения проводились в неполяризованном свете, под углом 90° к возбуждению

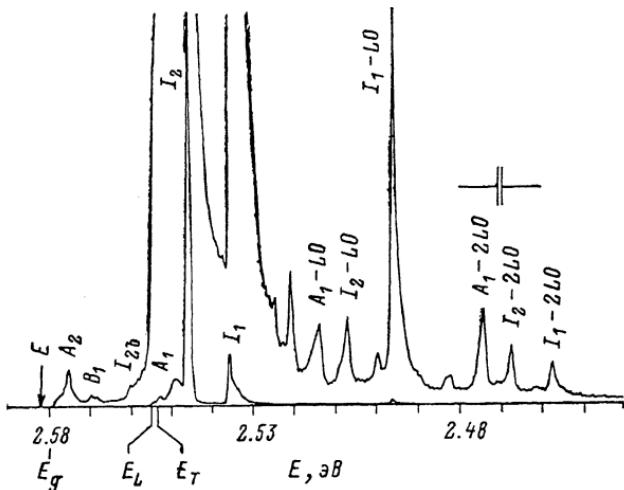


Рис. 1. Стационарный спектр люминесценции CdS при $T=2$ К и $E_B=2.5837$ эВ.
Интенсивность верхнего спектра умножена на 100.

($E \perp c$, k , $c \simeq 30^\circ$). Источником возбуждения являлся перестраивающийся квазинепрерывный лазер на красителе кумарин-102, синхронно накачиваемый пучком импульсов криptonового лазера. Длительность импульсов лазера на красителе 3 пс, частота следования около 80 МГц, энергия в импульсе не превышала 0.1 нДж. Кинетика свечения изучалась через двойной монохроматор с вычитанием дисперсии [8] с помощью электронно-оптической камеры. Временная развертка сигнала осуществлялась с частотой следования импульсов (динамический диапазон не менее 2 порядков, временная аппаратная функция 10 пс). Свободный интервал развертки позволяет уверенно анализировать форму кривых затухания длительностью ≤ 2 нс. Стационарные спектры регистрировались на той же установке методом счета фотонов.

Таблица 1

Параметры кривых затухания люминесценции свободных экситонов в CdS ($T=2$ К, $E_B=2.5837$ эВ, $\Delta E=0.4$ мэВ)

E , мэВ	τ_1 , пс	τ_2 , пс	τ_m , пс	τ , нс
$E_T + 10$	7	(45)*	—	—
$E_T + 5$	25	(80)*	—	—
$E_T + 3$	60	—	—	—
$E_T + 2$	86	—	60	0.08
$E_T + 1$	120	—	90	0.1
E_T	215	540	200	0.4

Примечание. E — частота регистрации; τ_1 — время затухания; τ_2 — время затухания, определенное по хвосту кривой затухания (значения в скобках определены по слабому хвосту кинетики при широких щелях $\Delta E = 2$ мэВ); τ_m — оценка времени достижения максимума медленной компоненты затухания.

* Использованное временное разрешение не позволяет уверенно определить длины времена затухания (рис. 2).

Спектр стационарной люминесценции кристалла при возбуждении около дна зоны проводимости приведен на рис. 1. В спектре наблюдаются линии, соответствующие свободным A_2 , B_1 и A_1 экситонам. Линия B_1 бесструктурная, линия A_2 имеет коротковолновое плечо. Люминесценция свободных A_1 экситонов имеет характерную дублетную структуру, приписываемую излучению нижней и верхней поляритонным ветвям [10].

В спектре наблюдаются также линии, соответствующие одновременному испусканию одного или двух LO фононов и имеющие характерную асимметричную форму [11]. Наряду с линиями свободных экситонов видны

интенсивные линии свечения экситонов, локализованных на нейтральных донорах I_2 и нейтральных акцепторах I_1 с соответствующими фононными повторениями [12, 13]. У линии I_1 отчетливо видно длинноволновое акустическое фононное крыло. Как известно, форма спектров люминесценции сильно зависит от чистоты образцов [10], что определяет время жизни СЭ. Оценка по спектру исследованного образца дает $\tau \approx 1$ нс.

В первую очередь мы исследовали зависимость кинетики затухания от частоты регистрации около и выше дна зоны A_1 экситона ($E_T = 2.5524$ эВ; рис. 2) при возбуждении на $E_B = 2.5837$ эВ. При кинетических энергиях $E_T + 10$ мэВ кинетику затухания можно описывать одной экспонентой

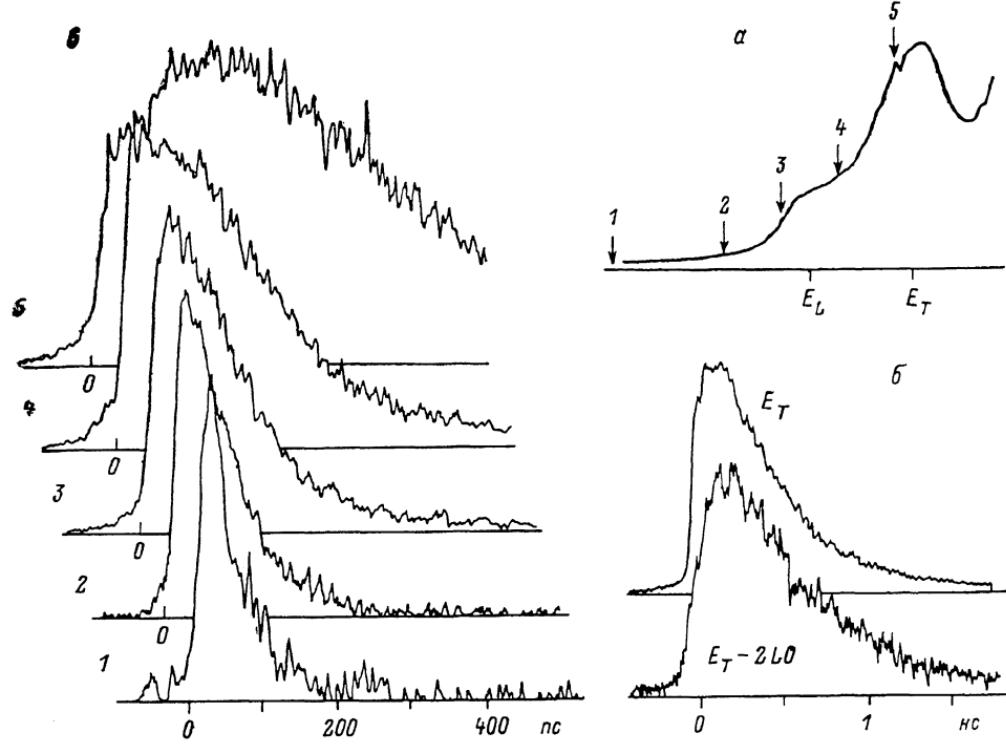


Рис. 2. Кинетика свечения около дна зоны A_1 экситона.

α — спектр люминесценции, β — кинетика свечения максимума линий $E_T - 2LO$ и E_T , γ — кривые затухания люминесценции на указанных цифрами энергиях.

(≤ 10 пс). В указанном временном разрешении аппаратуры время нарастания не наблюдается. При уменьшении частоты регистрации время затухания и интенсивность свечения монотонно растут (табл. 1). Постепенно в кривой затухания появляется слабый, более медленный хвост. Начиная от энергии $E_T + 2$ мэВ, наряду с компонентой с мгновенным нарастанием, в кинетике четко появляется более медленная компонента, которая имеет отчетливое время нарастания. Затухание при этом можно описать суммой двух экспонент [4]. Около E_T быстрая компонента видна как выброс на начальном участке кривой затухания. Основные параметры кривых затухания приведены в табл. 1. При перестройке частоты регистрации кинетика свечения меняется плавно, т. е. ни частота продольных экситонов E_L , ни дно зоны E_T в кинетике свечения явно не проявляются.

Кроме чистоэкситонного свечения СЭ нами исследованы фононные повторения $A_1 - LO$ и $A_1 - 2LO$ с характерными коротковолновыми хвостами. Кинетику свечения в максимуме $1LO$ линии можно удовлетворительно описывать двухэкспоненциальным законом с временем нарастания 88 пс и временем затухания 250 пс. Максимум линии (смещенный на частоту LO фона $E_{LO} = 37.7$ мэВ) попадает на ≈ 1 мэВ выше E_T , и его кинетика заметно длиннее (≈ 250 пс) кинетики свечения на частоте

E_T+1 мэВ ($\simeq 120$ пс). Важно, что наблюдаемая в кинетике E_T+1 мэВ компонента с мгновенным нарастанием отсутствует в кинетике A_1-1LO . Кинетику свечения в максимуме линии A_1-2LO можно также описывать

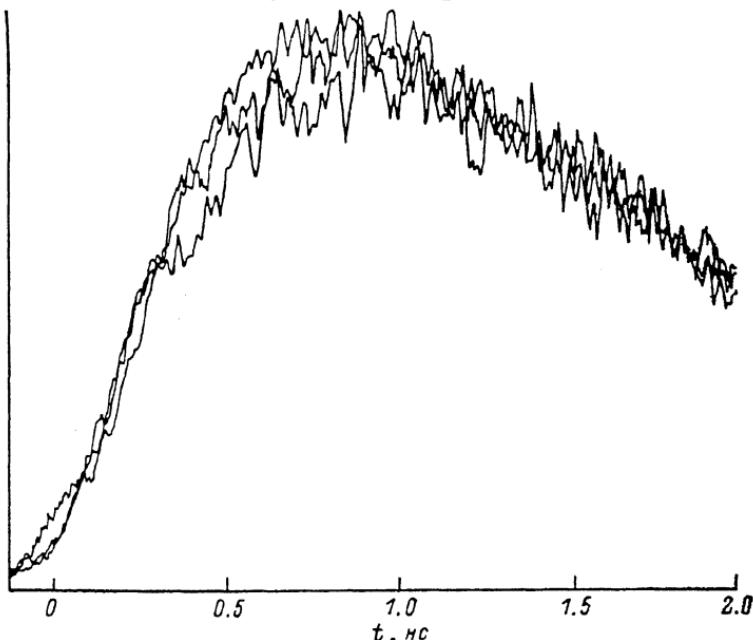


Рис. 3. Кинетика свечения локализованных на нейтральных акцепторах A_1 экситонов (линия I_1) и соответствующих фононных повторений (I_1-1LO , I_1-2LO : $\tau_n=0.1$, $\tau_3=1.03$ нс). $E_B=2.5837$ эВ.

двумя экспонентами с $\tau_1=140$ и $\tau_2=440$ пс, т. е. видно заметное замедление кинетики $2LO$ линии по сравнению с кинетикой $1LO$ линии (см.

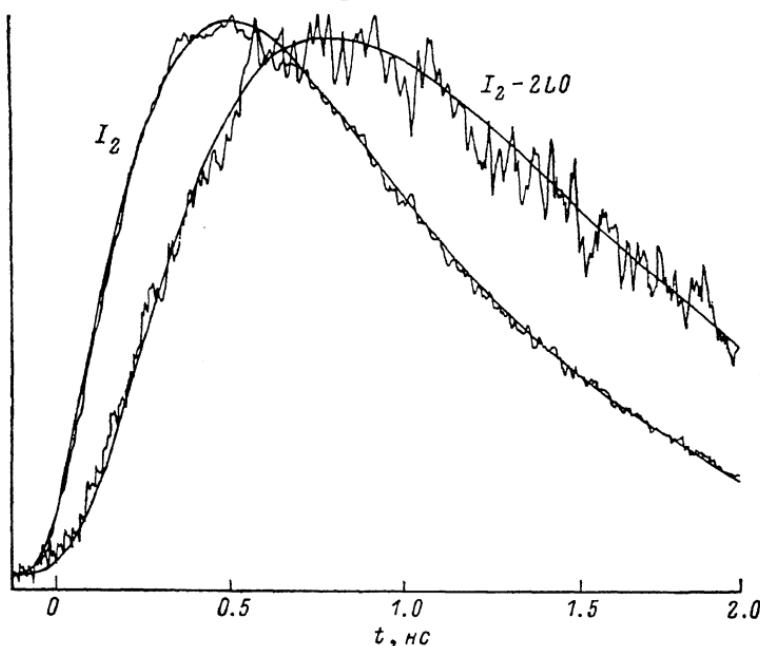


Рис. 4. Кинетика свечения локализованных на нейтральных донорах A_1 экситонов (линия I_2 : $\tau_3=0.58$ нс) и фононного повторения (линия I_2-2LO : $\tau_n=0.13$, $\tau_3=0.88$ нс) с соответствующими вычисленными кривыми.

вставку на рис. 2). Исследована также кинетика свечения по всей $2LO$ полосе. Изменение кинетики затухания аналогично зависимости по полосе свободного экситона, но времена затухания на каждом участке $2LO$ линии более длинные, чем соответствующие времена в случае СЭ.

Интенсивность фонового свечения составляет 50 % у линии $2LO$ и 20 % у линии $1LO$. Кинетика фона, измеренная рядом с линией $2LO$, более медленная, чем кинетика исследованных линий, и с точностью до шумов совпадает с кинетикой линии I_1 .

Далее измерялась кинетика свечения локализованных экситонов и их фононных повторений. Общие черты кинетики всех линий одинаковые — наблюдается заметное (0.5—1.0 нс) время нарастания и время затухания порядка 1—2 нс. Однако в деталях видно существенное различие кинетики I_2 и I_1 и их фононных повторений. Кинетика линии I_1 и ее фононных повторений (рис. 3) не отличается. В то же время в кинетике линии I_2-2LO отчетливо видно появление времени нарастания и увеличение времени затухания по сравнению с затуханием линии I_2 (рис. 4). Числен-

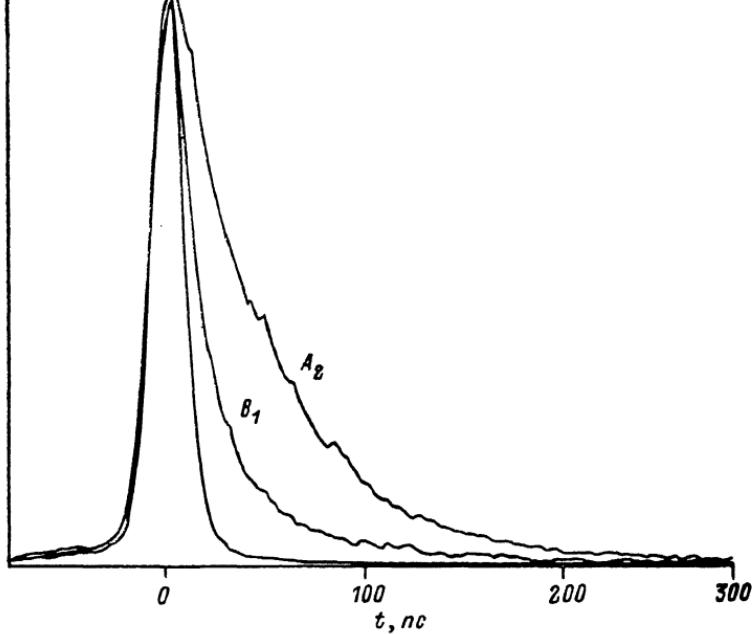


Рис. 5. Кинетика свечения A_2 и B_1 экситонов и временная аппаратная функция нашей системы. B_1 : $\tau_3=12$ пс; A_2 : $\tau_3=40$ пс.

ный анализ кривых затухания показывает, что каждую из них можно удовлетворительно описывать одним или двумя параметрами (время нарастания τ_n и затухания τ_s) при надлежащем подборе функции возбуждения (см. раздел 2). Результаты обработки и данные работ [1, 2] (для сравнения) приведены в табл. 2.

На рис. 5 показано затухание свечения A_2 и B_1 экситонов вместе с профилем возбуждающего импульса. Кинетику линии A_2 можно описывать одноэкспоненциальным законом затухания с $\tau=40$ пс. В кинетике линии B_1 видна, кроме быстрой компоненты с $\tau=12$ пс, слабая (1 : 12) медленная компонента с $\tau=55$ пс. Появление этой компоненты может быть вызвано частичным перекрыванием полос свечения A_2 и B_1 экситонов при используемой ширине щели регистрации ($\Delta E=2$ мэВ). Все параметры определены с учетом свертки с возбуждающим импульсом.

2. Обсуждение результатов

1) Кинетика свечения СЭ. Измеренные нами времена затухания экситонной (поляритонной) люминесценции около дна зоны A_1 экситона при длинных временах хорошо согласуются с результатами работ [2, 4]. Наблюданная кинетика свечения на качественном уровне также объясняется известным процессом формирования квазиравновес-

ного распределения (КРР) экситонов в области бутылочного горла поляритонов вследствие испускания акустических фононов.

Пикосекундное временные разрешение позволяет, однако, выявить существенно новые черты в динамике экситонов. В первую очередь отметим определение времен распада вышележащих экситонных состояний A_2 и B_1 . Неожиданным при этом является взаимоотношение времен затухания свечения A_2 и B_1 экситонов — более высокознергетическое возбужденное экситонное состояние A_2 распадается более чем в 3 раза медленнее B_1 экситона, что, по всей вероятности, вызвано существенно отличным взаимодействием этих экситонов с акустическими фононами. Этот вопрос нуждается в теоретическом рассмотрении. Любопытно также, в какой мере эти экситонные состояния успевают термализоваться до распада в A_1 экситоны.

Пикосекундные времена затухания на коротковолновом хвосте линии СЭ A_1 (табл. 1) определяются релаксацией экситонов по дисперсионной кривой. Скорость релаксации в этой области энергий определяется рассеянием на продольных акустических фононах [14, 15]. Отметим, что времена затухания (табл. 1) согласуются с косвенными данными на основе Ханле-эффекта $\tau = 4$ пс при $E_T + 10.4$ мэВ [16]. Появление участков нарастания в кинетике свечения вблизи дна зоны прямым образом показывает, что для этих состояний существенны процессы заселения в результате релаксации кинетической энергии [4]. Кинетика свечения основной полосы СЭ отражает динамику распределения СЭ в приповерхностном слое толщиной порядка $1/\alpha$, где α — коэффициент поглощения поляритонов. Кинетика фононных повторений свечения СЭ отражает кинетику КРР экситонов (поляритонов) около дна зоны в объеме кристалла [14], что объясняет различие в кинетике A_1 полосы и ее LO повторений. Ввиду того что вклад в $A_1 - 2LO$ линии дают экситоны всего объема кристалла, можно сказать, что кинетика $2LO$ линии отражает наиболее адекватно динамику экситонного распределения в кристалле. А именно время затухания ($\tau_z = 440$ пс) характеризует вероятность захвата СЭ, а время нарастания ($\tau_u = 100$ пс) определяет характерное время формирования КРР экситонных поляритонов.

Особое внимание следует обратить на появление участка первоначального, мгновенного нарастания интенсивности свечения около E_T . Появление такого свечения не может быть понято в картине ступенчатой релаксации экситонов на акустических фононах, а указывает на необходимость введения такого канала релаксации, в ходе которого за время 1 пс эффективно заселяются экситонные (поляритонные) состояния около E_T . Возможно, что на поверхности кристалла, где нарушается закон сохранения квазимпульса, существуют процессы неупругого рассеяния на акустических фононах всей зоны, с участием которых возможно заселение состояний во всей области экситонного резонанса. Отсутствие (или существенное ослабление) такой временной компоненты в фононных повторениях указывает на немалую роль поверхности в этих процессах, а длительность такого свечения определяется диффузией околоверхностных возбуждений в объем кристалла. Отметим, что измеренные кинетические кривые должны быть сопоставлены с теоретическими кривыми, которые получаются (численным) решением кинетического уравнения [4, 10] с учетом вида экситон-фононного взаимодействия. Разность кинетики бесфононных и LO полос указывает на необходимость учета пространственного распределения экситонов (поляритонов).

2) Кинетика свечения ЛЭ. В кинетике свечения локализованных экситонов отражаются как процессы (радикационного) распада этих состояний, так и процессы их заселения. В более ранних работах [1, 2] измерялись только времена затухания. В простейшем случае процессы заселения должны проявляться в виде появления времени нарастания. Однако измеренные кривые затухания свечения ЛЭ (I_1 , I_2 линии и их фононные повторения) не удается удовлетворительно аппроксимировать сверткой возбуждающего лазерного импульса с суммой двух экс-

ионент. При предположении экспоненциального (радиационного) распада это указывает на более сложный (неэкспоненциальный) процесс возбуждения ЛЭ, т. е. вероятность захвата должна зависеть от времени. При этом хорошее совпадение с экспериментом получается, если предположить, что ЛЭ заселяются наиболее эффективно распределением СЭ около дна зоны. Кинетика свечения ЛЭ при этом выражается как свертка экспоненциального распада с кинетикой распределения СЭ около E_T («возбуждающий импульс»). Это предположение вполне естественно, так как эффективность локализации (радиус захвата) увеличивается с уменьшением кинетической энергии экситона. На это обстоятельство указывает также вид спектра возбуждения свечения ЛЭ [17]. В качестве «возбуждающего импульса» для численных подгонок мы выбирали кривую затухания при E_T , так как ее кинетика описывает самым прямым образом динамику энергетического распределения экситонов около дна зоны.

Принятой моделью достигается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных кинетик линий I_2 и I_1 (рис. 4). В кинетике линии $I_2 - 2LO$ (рис. 4), однако, появляется дополнительное время нарастания $\tau_n = 130$ пс (отсутствующее в свечении линии I_2) и увеличивается время затухания $\tau_s = 0.88$ нс. Это обстоятельство с учетом заметного поглощения на длине волны ЛЭ [1, 18] может быть объяснено в простой модели реабсорбции. Модельные расчеты показывают, что реабсорбция на длине волны основной линии (I_2 в нашем случае) приведет к замедлению кинетики состояний ($I_2 - 2LO$), которые заселяются через основные состояния. Различие кинетики этих линий зависит от вероятности реабсорбции. Следовательно, в случае мелких, локализованных на нейтральных донорах, экситонов существен радиационный перенос энергии между отдельными центрами. Совпадение измеренного нами времени затухания состояний I_2 с измеренным и вычисленным в работах [1, 2] подтверждает радиационный характер затухания состояний I_2 .

В отличие от линий в серии I_2 кинетика линии I_1 с точностью шумов совпадает с кинетикой линий $I_1 - 1LO$ и $I_1 - 2LO$, а также с кинетикой наблюдаемого в спектре фононного крыла линии I_1 (рис. 3). Время затухания линии I_1 согласуется с данными работ [1, 2] (табл. 2). Это показывает, что более глубокие локализованные состояния хорошо описываются теорией примесного центра [12]. Отличием поведения ЛЭ I_1 по сравнению с ЛЭ I_2 является то, что для описания кинетики свечения линии I_1 необходимо ввести дополнительное экспоненциальное время нарастания. Это означает, что СЭ сперва заселяют некоторые промежуточные состояния, в ходе релаксации которых заселяются локализованные состояния I_1 . В таком случае время затухания промежуточных состояний входит в кинетику I_1 состояний как дополнительное время нарастания. В качестве актуальных промежуточных состояний могут быть состояния I_{1B} , которые располагаются немного ниже дна экситонной зоны [17]. Отметим, что авторы работы [1] тоже обнаружили дополнительное запаздывание сигнала при возбуждении выше дна зоны, которое отсутствовало при возбуждении между линиями I_1 и I_2 , что подтверждает наш результат.

Спектрально-селективный анализ широкосекундной кинетики свечения свободных и связанных экситонов в CdS позволяет детально проследить за динамикой этих возбуждений. Спектральные и кинетические свойства вторичного свечения СЭ хорошо описываются в поляритонной модели.

Таблица 2

Параметры кривых затухания люминесценции локализованных экситонов в CdS ($T = 2\text{K}$, $E_B = 2.5837 \text{ эВ}$)

	τ_B	τ_s	$\tau^{[2]}$	$\tau^{[1]}$
нс				
I_1	0.07	0.92	1.0	1.03 ± 0.1
$I_1 - 1LO$	0.12	1.06	—	—
$I_1 - 2LO$	0.12	1.10	—	—
I_2	—	0.58	0.6	0.5 ± 0.1
$I_2 - 2LO$	0.13	0.88	—	—

Примечание. $E_{\text{возб}}$ в [2] 4579 Å и в [1] 4765 Å.

Релаксация первичных зонных возбуждений идет через A_2 и B_1 экситоны ($\tau_z=40$ и 12 пс соответственно). Кинетика свечения в полосе СЭ A_1 отражает формирование и распад КРР поляритонов около бутылочного горла. Время формирования КРР около дна зоны A_1 экситона составляет 100 пс и обусловлено релаксацией на LA фононах. Однако экспериментально обнаружен и другой, быстрый, канал релаксации начальных зонных возбуждений, который может быть обусловлен эффективным рассеянием на поверхностных неоднородностях кристаллов. Для распада КРР существуют два основных канала: выход поляритонов через поверхности кристалла (этот процесс сильно зависит от пространственно-энергетического распределения поляритонов в кристалле) и безызлучательный распад в локализованные состояния. Последний канал определяет затухание в максимуме линий СЭ A_1 (0.6 нс). Кинетика свечения ЛЭ отражает процессы их заселения и распада. ЛЭ состояния заселяются преимущественно через дно экситонной зоны и затухают радиационным образом ($\tau_z=1$ нс для I_1 и $\tau_z=0.58$ нс для I_2). В случае мелких, локализованных на нейтральных донорах, экситонов существует радиационный перенос энергии между отдельными центрами. Локализованные на нейтральных акцепторах экситонные состояния заселяются через промежуточные состояния I_{1B} .

Авторы выражают благодарность В. В. Травникову за предоставление высококачественных кристаллов CdS и обсуждение полученных результатов, а также П. М. Саари за стимулирующие дискуссии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Henry C. H., Nassau K. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 4. P. 1628—1634.
- [2] Heim U., Wiesner P. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 30. N 24. P. 1205—1207; Wiesner P., Heim U. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 8. P. 3071—3077.
- [3] Toyozawa Y. // Prog. Theor. Suppl. 1959. V. 12. N 1. P. 111—121.
- [4] Askary F., Yu P. Y. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 10. P. 6165—6168; Askary F., Yu P. Y. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 10. P. 6643—6653.
- [5] Freiberg A., Saari P. // IEEE J. Quant. Electr. 1983. V. QE-19. N 4. P. 622—630.
- [6] Freiberg A., Aaviksoo J., Timpmann K. // J. of Mol. Struc. 1986. V. 142. N 4. P. 563—566.
- [7] Aaviksoo J., Freiberg A., Reinot T., Savikhin S. // J. Lumin. 1986. V. 35. N 5. P. 267—275.
- [8] Аавиксоо Я., Липпмаа Я., Пермогоров С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 8. С. 391—393.
- [9] Saari P., Aaviksoo J., Freiberg A., Timpmann K. // Opt. Comm. 1981. V. 39. N 1/2. P. 94—98.
- [10] Травников В. В., Криволапчук В. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 12. № 6. С. 2087—2106.
- [11] Гросс Е. Ф., Пермогоров С. А., Разбирин Б. С. // УФН. 1971. Т. 103. № 3. С. 431—446.
- [12] Хальдре Т. Ю., Ребане Л. А. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 756—760.
- [13] Hopfield J. J., Thomas D. G. // Phys. Rev. 1962. V. 128. N 5. P. 2135—2148.
- [14] Masumoto Y., Shionoya S. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 2. P. 1076—1079.
- [15] Gross E., Permogorov S., Razbirin B. // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. P. 1647—1651.
- [16] Klochikhin A., Morozenco Ya., Travnikov V., Permogorov S. // Light Scattering in Solids / Eds. J. L. Birman, H. Z. Cummins, K. K. Rebane. N. Y., 1979. P. 215.
- [17] Planel R., Bonnot A., Benoit a la Guillaume C. // Phys. St. Sol. 1973. V. 58. N 1. P. 251—266.
- [18] Excitons. Topics in Current Physics / Ed. K. Cho. N. Y., 1979. V. 14. P. 274.

Институт физики АН ЭССР
Тарту

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.
В окончательной редакции
10 октября 1988 г.