

УДК 538.958

УДАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И ОЖЕ-РАСПАД ЭКСИТОННО-ПРИМЕСНЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ ЭКСИТОНОВ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Г. В. Михайлов, Д. К. Нельсон, Б. С. Разбирин, В. А. Харченко

В условиях умеренно высоких интенсивностей возбуждения (10^3 – 10^4 Вт/см²) и гелиевых температур исследованы спектры экситонно-примесной люминесценции кристаллов сульфида кадмия. Установлено, что при повышении плотности возбуждения линии излучения экситонов, связанных на нейтральных акцепторах, сохраняются в спектре во всем исследованном интервале возбуждений, в то время как линии излучения экситонов, связанных на нейтральных донорах (I_2), испытывают сильное гашение. Такое поведение линий экситонно-примесной люминесценции обусловлено различной электронной структурой комплексов A^0x и D^0x . Гашение линии I_2 объясняется оже-распадом возбужденного состояния комплекса D^0x , которое заселяется в процессах столкновений свободных экситонов с комплексом D^0x . Разработана теоретическая модель явления. Получено хорошее согласие модельных расчетов с экспериментальными данными. Отмечается, что индуцированный экситонными ударами оже-распад комплекса D^0x может играть существенную роль в процессе саморазогрева плотного экситонного газа.

В прямозонных кристаллах при «умеренно» высоких плотностях возбуждения, обеспечивающих концентрации свободных квазичастиц 10^{15} – 10^{17} см⁻³, при низких температурах существенную роль играют взаимные столкновения экситонов, приводящие, в частности, к образованию экситонных молекул (см., например, [1]). Ясно, что примерно при тех же значениях концентраций экситонов происходят эффективные соударения экситонов с экситонами, связанными на различных примесях и дефектах.

В настоящей работе на примере кристалла CdS исследована эволюция спектров люминесценции экситонов, связанных на нейтральных донорах D^0x и акцепторах A^0x , при изменении концентрации свободных экситонов от 10^{14} до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Показано, что зависимости интенсивности линий люминесценции экситонно-примесных комплексов $I_2(D^0x)$ и $I_1(A^0x)$ от концентрации свободных экситонов имеют существенно различный характер. Это обусловлено разной электронной структурой рассматриваемых комплексов. Так, комплекс D^0x имеет ряд возбужденных состояний, одно из которых эффективно распадается благодаря безызлучательному оже-процессу. При столкновениях свободных экситонов с комплексами D^0x возможно заселение таких оже-распадных состояний, что вызывает сильное гашение линий рекомбинации I_2 при возрастании концентрации свободных экситонов. Комплексы A^0x не имеют аналогичных возбужденных каналов оже-распада, и, как следствие, спектральные линии их рекомбинации I_1 не обнаруживают эффектов гашения в тех же интервалах изменения концентрации свободных экситонов.

В данной работе рассматривается случай оптического межзонного возбуждения полупроводника. Первичным актом при этом является образование свободных электронов и дырок, которые затем связываются в экситоны. Мы, однако, будем рассматривать процессы ударного возбуждения экситонно-примесных комплексов только свободными эксито-

нами, так как концентрация неравновесных электронов и дырок в актуальной для рассматриваемых нами процессах возбуждения области энергий порядка нескольких мэВ существенно меньше концентрации свободных экситонов. Действительно, при стационарном возбуждении неравновесных квазичастиц условие стационарности дает

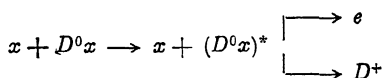
$$n_{e,h} \sim (\tau_{\Sigma}^{(e,h)} / \tau_{\Sigma}^{ex}) n_{ex},$$

где τ_{Σ}^{ex} — время жизни свободных экситонов, $\tau_{\Sigma}^{e,h}$ — время жизни свободных электронно-дырочных пар. Обычно $\tau_{\Sigma}^{e,h} \ll \tau_{\Sigma}^{ex}$, что и приводит к соотношению $n_{e,h} \ll n_{ex}$.

1. Теоретическое описание процесса ударного возбуждения экситонно-примесных комплексов при высоких концентрациях свободных экситонов

Рассмотрим влияние экситонных соударений на заселенность различных состояний экситонно-примесных комплексов. Сначала рассмотрим комплекс D^0x , линии излучательной рекомбинации которого наиболее часто встречаются в спектрах экситонно-примесной люминесценции полупроводниковых кристаллов. Комплексы D^0x в ряде полупроводников (CdS, CdSe, GaAs) имеют возбужденные состояния, обусловленные вращательно-колебательными движениями тяжелой дырки, входящей в состав комплекса. В частности, в кристаллах CdS обнаружено несколько таких возбужденных состояний различной симметрии [2, 3]. Среди этих возбужденных состояний комплекса D^0x имеется оже-активное состояние, распад которого происходит безызлучательным образом за времена $\tau_N \sim 10^{-10}$ с [4]. (Как показано в [5], оже-распад возбужденного состояния комплекса D^0x примерно на два порядка эффективнее оже-распада основного состояния). Энергия возбуждения оже-распадного состояния комплекса D^0x $\Delta \mathcal{E}$ из основного состояния комплекса невелика и составляет примерно 2 мэВ. Заметим, что, вообще говоря, комплексы всегда имеют возбужденные состояния, обусловленные существованием ридберговских состояний внутреннего движения экситона. Однако для механизма ударного возбуждения эти состояния не представляют интереса, так как их энергия отстоит от основного состояния комплекса на величину порядка экситонного ридберга. В рассматриваемых нами экспериментах эффективные температуры экситонного газа составляют $T \leq 15$ К, что существенно меньше этой величины. Для экситонов, связанных на нейтральных акцепторах A^0x в тех же кристаллах, возбужденные состояния в актуальном интервале энергий отсутствуют.

Заселение возбужденного состояния $(D^0x)^*$, распадающегося оже-способом, происходит в процессах неупругого соударения свободных экситонов с комплексами D^0x



и должно приводить к ослаблению линии люминесценции I_2 . Для нахождения эффективности процесса ударного возбуждения в зависимости от концентрации и температуры свободных экситонов рассмотрим простейшую модель, когда комплекс D^0x имеет только одно возбужденное (оже-распадное) состояние, отстоящее по энергии на величину $\Delta \mathcal{E}$ от основного. Такая модель, пренебрегающая другими возбужденными состояниями комплекса, оправдана, если время жизни комплекса в возбужденном состоянии лимитируется процессом оже-распада с временами τ_N , много меньшими характерных времен оптической рекомбинации τ_R .

Пусть концентрация комплексов D^0x в возбужденном состоянии n_1 , а в основном состоянии n_0 . Уравнения баланса для заселенностей указанных состояний имеют вид

$$\frac{dn_0}{dt} = g_0 + W_{\downarrow} n_1 - \left(W_{\uparrow} + \frac{1}{\tau_R} \right) n_0, \quad \frac{dn_1}{dt} = W_{\uparrow} n_0 - \left(W_{\downarrow} + \frac{1}{\tau_N} \right) n_1, \quad (1)$$

где g_0 — скорость генерации комплексов D^0x в основном состоянии; величины W_{\uparrow} , W_{\downarrow} — скорости (вероятности) переходов между основным и возбужденным состояниями. В рассматриваемом здесь случае такие переходы происходят при испускании и поглощении комплексом D^0x акустических фононов $W_{\downarrow\phi}$ и $W_{\uparrow\phi}$, а также при неупругих столкновениях со свободными экситонами: $W_{\downarrow x}$ и $W_{\uparrow x}$. В этом случае вероятности переходов $W_{\uparrow, \downarrow}$ даются соотношениями

$$W_{\uparrow} = W_{\uparrow\phi} + W_{\uparrow x}, \quad W_{\downarrow} = W_{\downarrow\phi} + W_{\downarrow x}. \quad (2)$$

В уравнении (1) учтено, что оже-распад возбужденного состояния осуществляется за времена, существенно меньшие, чем возможные радиационные времена распада ($\tau_N \ll \tau_R$). Для стационарного механизма возбуждения решения уравнения (1) приобретают вид

$$n_0 = g_0 \tau_R \frac{W_{\downarrow} + \tau_N^{-1}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow} \frac{\tau_R}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_N}}, \quad n_1 = g_0 \tau_R \frac{W_{\uparrow}}{W_{\downarrow} + W_{\uparrow} \frac{\tau_R}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_N}}. \quad (3)$$

Из теории электрон-фононного взаимодействия следует, что переходы между различными состояниями экситонно-примесного комплекса при излучении и поглощении акустических фононов идут со скоростями

$$W_{\downarrow\phi, \uparrow\phi} = W_0 (N_{\phi} + 1/2 \pm 1/2),$$

где N_{ϕ} — числа заполнения фононных состояний на частоте $\hbar\omega_f = \Delta\mathcal{E} = |\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1|$, равной разности энергий между основным и возбужденным состояниями; W_0 — амплитуда фононных переходов. Как следует из расчетов, в большинстве экситонно-примесных комплексов эта амплитуда существенно превышает вероятности оптических и безызлучательных переходов. В частности, согласно [4], для комплексов D^0x в кристаллах CdS величина $W_0 \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, ниже будет использоваться соотношение $W_0 \gg \tau_R^{-1}, \tau_N^{-1}$.

При низких решеточных температурах процессы поглощения фононов пренебрежимо малы вследствие малых чисел заполнения фононных состояний для частот $\hbar\omega_f \sim \Delta\mathcal{E}$. В этом случае заселенности рассматриваемых состояний экситонных комплексов имеют вид

$$n_0 \approx \frac{g_0 \tau_R}{1 + \frac{W_{\uparrow} \tau_R}{W_{\downarrow} \tau_N}} \approx \frac{g_0 \tau_R}{1 + \frac{W_{\uparrow x} \tau_R}{W_{\downarrow\phi} \tau_N}},$$

$$n_1 \approx \frac{g_0 \tau_R}{1 + \frac{W_{\uparrow x} \tau_R}{W_{\downarrow\phi} \tau_N}} \frac{W_{\uparrow x}}{W_{\downarrow\phi}}. \quad (4)$$

В формулах (4) оставлен только основной член в вероятности возбуждения экситонно-примесных комплексов $W_{\uparrow x}$, обусловленный неупругими соударениями свободных экситонов с комплексами D^0x . Формально выражения (4) справедливы, пока амплитуда фононных переходов $W_0 \gg \gg W_{\uparrow, \downarrow x}, \tau_R^{-1}, \tau_N^{-1}$. Если скорость ударного возбуждения становится сравнимой с W_0 , то возможно получение общих аналитических формул типа (4). Однако в реальных экспериментальных ситуациях в области наибольшей достижимой экситонной плотности величина $W_{\uparrow x}$ остается меньше или порядка W_0 .

Интенсивность линии излучательной рекомбинации экситонно-примесных комплексов в основном состоянии I_2 есть

$$I_2 = \frac{n_0}{\tau_R} \approx g_0 \left(1 + \frac{W_{\uparrow x} \tau_R}{W_{\downarrow \Phi} \tau_N} \right). \quad (5)$$

Скорость генерации комплексов D^0x определяется процессами захвата свободных экситонов нейтральными донорами

$$g_0 = N_D \frac{n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle}{1 + n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle \tau_R}, \quad (6)$$

где σ_D — сечение захвата свободных экситонов нейтральными донорами, $\langle \rangle$ — усреднение по функции распределения свободных экситонов. Формула (6) передает типичную для экситонно-примесной люминесценции зависимость насыщения от концентрации свободных экситонов. При достаточно слабых интенсивностях возбуждения $n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle \ll \tau_R^{-1}$ скорость генерации $g_0 \approx N_D n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle$; при сильном возбуждении, когда $n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle \gg \tau_R^{-1}$, величина $g_0 \approx N_D / \tau_R$ достигает насыщения. Таким образом, наблюдаемая зависимость I_2 от концентрации свободных экситонов есть

$$I_2 = N_D \left[\frac{n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle}{1 + n_{ex} \langle \sigma_D v \rangle \tau_R} \right] \left[\frac{1}{1 + (W_{\uparrow x} / W_{\downarrow \Phi}) (\tau_R / \tau_N)} \right]. \quad (7)$$

В формуле (7) выделены квадратными скобками два множителя: первый из них отвечает за эффекты насыщения, второй — гашения. Как уже отмечалось, появление эффекта гашения обусловлено существованием эффективного канала оже-распада возбужденного состояния D^0x . Ясно, что зависимость интенсивности линии люминесценции I_1 , отвечающей излучательной рекомбинации комплекса A^0x , не должна содержать эффектов гашения, так как в рассматриваемом диапазоне энергий нет никаких возбужденных состояний комплекса A^0x . Зависимость I_1 от концентрации экситонов имеет вид

$$I_1 = N_A \frac{n_{ex} \langle \sigma_A v \rangle}{1 + n_{ex} \langle \sigma_A v \rangle \tau_R^A}, \quad (8)$$

где σ_A — сечение захвата экситонов в связанное состояние A^0x ; τ_R^A — радиационное время жизни экситонов, связанных на нейтральных акцепторах.

Для исследования процесса ударного гашения люминесценции связанных экситонов необходимо найти скорость переходов комплексов D^0x в оже-активное состояние благодаря столкновениям типа (1). Для описания этого процесса воспользуемся упрощенной моделью. Будем считать, что сечение процесса неупругого столкновения свободного экситона с комплексом D^0x имеет достаточно резкий энергетический порог и по величине равно геометрическому сечению комплекса D^0x

$$\sigma_{01} = \begin{cases} 0, & v < v_{\text{пор}}, \\ 4\pi a^2, & v \geq v_{\text{пор}}, \end{cases} \quad (9)$$

где a — боровский радиус экситона, $v_{\text{пор}}$ — пороговое значение скорости свободного экситона, при которой становится возможным процесс перехода комплекса D^0x из основного состояния \mathcal{E}_0 в возбужденное \mathcal{E}_1

$$v_{\text{пор}} = \sqrt{(2/m_h) \Delta \mathcal{E}}, \quad m_h = (m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3}. \quad (10)$$

Считая распределение экситонов максвелловским с квазиравновесной температурой T_x , получим следующее выражение для скорости переходов:

$$W_{\uparrow x} = n_{ex} \langle v \sigma_{01} \rangle = n_{ex} 4\pi a^2 \langle v \rangle [1 + \Delta \mathcal{E} / kT_x] \exp(-\Delta \mathcal{E} / kT_x), \quad (11)$$

где $\langle v \rangle = (8kT_x / \pi m_h)^{1/2}$ — средняя скорость трансляционного движения экситонов. Формулу (11) для вероятности ударного возбуждения удобно переписать в виде

$$W_{\uparrow x} = 16 \sqrt{\pi} (n_{ex} a^3) \left(\frac{m_e}{m_h} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\Delta \mathcal{E}}{kT_x} \right) e^{-\Delta \mathcal{E} / kT_x} \frac{(kT_x E_B)^{1/2}}{\hbar}. \quad (12)$$

Оценим численное значение скорости переходов $W_{\uparrow x}$ в кристалле CdS при концентрации свободных экситонов $n_{ex} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что примерно соответствует максимальным концентрациям экситонов в рассматриваемых экспериментах. Характерное значение $T_x = 10 \text{ К}$, а энергетическое расстояние $\Delta \mathcal{E}$ между основным и оже-активным состоянием комплекса равно 2 эВ. Подстановка численных параметров в (12) дает величину скорости перехода $W_{\uparrow x} \sim 6 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$, т. е. скорость ударных переходов $W_{\uparrow x}$ соизмерима со скоростью спонтанных фононных переходов $W_{\uparrow x} \sim W_{\downarrow \Phi} \sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

Анализ формул (5) и (7) показывает, что для наблюдения заметного эффекта гашения люминесценции необходимо выполнение условия $\tau_R / \tau_N \gg \gg 1$. В этом случае величина $(W_{\uparrow x} / W_{\downarrow \Phi}) (\tau_R / \tau_N)$, ответственная за гашение I_2 , будет иметь достаточно большое значение даже при средних величинах концентрации свободных экситонов. Для детального сравнения экспериментальных данных по зависимости интенсивности линий люминесценции I_2 от концентрации свободных экситонов удобно рассматривать отношение интенсивности линии I_2 к концентрации экситонов n_{ex} . Тем самым в области, далекой от эффектов насыщения, в величине (I_2 / n_{ex}) не содержится эффектов пропорционального n_{ex} увеличения интенсивности люминесценции I_2 . В достаточно широком интервале концентраций относительная интенсивность обратно пропорциональна концентрации свободных экситонов

$$(I_2 / n_{ex}) \approx \frac{\text{const}}{1 + (W_{\uparrow x} / W_{\downarrow \Phi}) (\tau_R / \tau_N)} \approx \frac{\text{const}_1}{n_{ex}}, \quad (13)$$

если $(W_{\uparrow x} / W_{\downarrow \Phi}) (\tau_R / \tau_N) \gg 1$ или, что то же самое, концентрация экситонов превышает некоторое критическое значение n_{ex}^0

$$n_{ex} a^3 > n_{ex}^0 a^3 = \left(\frac{\tau_N}{\tau_R} \right) \frac{W_{\downarrow \Phi}}{16 \sqrt{\pi}} \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{kT_x} \right) \left(\frac{kT_x}{E_B} \right)^{1/2} \frac{\hbar}{kT_x + \Delta \mathcal{E}}. \quad (14)$$

Проведенные для кристалла CdS оценки критического значения концентрации n_{ex}^0 при $T_x = 20 \text{ К}$ дают $n_{ex}^0 \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Критическое для наблюдения гашения значение концентрации быстро возрастает при уменьшении экситонной температуры в области $T_x \ll \Delta \mathcal{E}$.

Наиболее показательной величиной, характеризующей существенное различие в поведении комплексов D^0x и A^0x в процессах столкновения со свободными экситонами, является зависимость отношения I_2 / I_1 от концентрации свободных экситонов

$$(I_2 / I_1) = \frac{\langle \sigma_{D^0} \nu \rangle}{\langle \sigma_{A^0} \nu \rangle} \left(\frac{1 + n_{ex} \langle \sigma_{A^0} \nu \rangle \tau_R^A}{1 + n_{ex} \langle \sigma_{D^0} \nu \rangle \tau_R^D} \right) \left(\frac{1}{1 + (W_{\uparrow x} / W_{\downarrow \Phi}) (\tau_R / \tau_N)} \right). \quad (15)$$

Если процесс заселения комплексов D^0x и A^0x далек от насыщения, т. е. $n_{ex} \langle \sigma_{A^0} \nu \rangle \ll (\tau_R^D)^{-1}$, то формула (15) содержит только один множитель, ответственный за процесс гашения

$$(I_2 / I_1) \approx \frac{\text{const}}{1 + (W_{\uparrow x} / W_{\downarrow \Phi}) (\tau_R / \tau_N)} \approx \frac{\text{const}_1}{n_{ex}}. \quad (16)$$

Заканчивая описание модели ударного возбуждения экситонно-примесных комплексов, сформулируем основные особенности воздействия экситонных соударений на интенсивность люминесценции связанных экситонов.

1. При увеличении интенсивности возбуждающего света растет концентрация свободных экситонов и становятся эффективными процессы неупругих столкновений свободных экситонов с экситонно-примесными комплексами. Такие столкновения должны играть заметную роль в спектрах люминесценции экситонно-примесных комплексов примерно при тех же значениях интенсивности возбуждения, когда становятся возможными межэкситонные столкновения с образованием биэкситонов и их экспериментальное проявление в спектрах.

2. Среди возбужденных состояний ЭПК может оказаться оже-активное состояние с малым временем жизни $\tau_N \ll \tau_R$. Возбуждение такого состояния экситонными ударами должно приводить к гашению линии люминесценции экситонно-примесного комплекса. Гашение будет происходить при температурах, заметно меньших энергии диссоциации комплекса.

3. Характерное значение концентрации экситонов, при которых будут проявляться эффекты гашения люминесценции ЭПК, определяется соотношением (14).

4. При достаточно больших значениях концентрации свободных экситонов $n_{ex} \gg n_{ex}^0$ относительная интенсивность (I_2/n_{ex}) будет падать по закону $I_2/n_{ex} \sim 1/n_{ex}$.

5. Комплексы, не имеющие возбужденных состояний с эффективными безызлучательными каналами распада (например, A^0x — линия I_1), должны давать линии люминесценции, интенсивность которых монотонно изменяется с ростом n_{ex} , обнаруживая эффект насыщения. Для таких комплексов не должен проявляться характерный для I_2 механизм гашения люминесценции.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В данной работе исследовались спектры люминесценции кристалла в области линий излучения связанных экситонов I_1 и I_2 при различных плотностях возбуждения. В качестве образцов использовались выращенные из газовой фазы, специально не легированные кристаллические пластинки толщиной 10—100 мкм. При этом измерения проводились на образцах с различной концентрацией примесей — «чистых» ($N_D < 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и относительно «грязных» ($N_D \sim 10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Однофотонное возбуждение с $h\nu > E_g$ осуществлялось импульсным азотным лазером ЛГИ-505 ($\lambda_{\text{возб}} = 337.1 \text{ нм}$, $\tau_x = 10 \text{ нс}$), плотность возбуждения варьировалась от $5 \cdot 10^2$ до $1.5 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$. Измерения проводились при температуре термостата 1.8 К, спектры регистрировались фотоэлектрической методикой на двойном дифракционном спектрометре ДФС-12.

Спектры люминесценции одного из исследованных образцов при различных уровнях оптического возбуждения представлены на рис. 1. При низком уровне возбуждения аргоновым лазером в спектре отчетливо наблюдается группа линий I_2 , линия I_1 и фоновые повторения свободного экситона $A-LO$ и $A-2LO$ (область фоновых повторений на рисунке не представлена). Начиная с плотностей возбуждения $P \approx 10^3 \text{ Вт/см}^2$ возникает, а затем быстро усиливаются так называемые полосы M ($\lambda \approx 487 \text{ нм}$) и B_2 ($\lambda \approx 490.5 \text{ нм}$), указывающие на возникновение межэкситонных взаимодействий в плотном экситонном газе (рис. 2). Полоса M в значительной мере вызвана излучательным распадом биэкситона из основного состояния [6], а полоса B_2 — из возбужденного состояния биэкситона [7]. Из рис. 1, 2 видно, что линия I_1 отчетливо проявляется в спектре во всем исследованном интервале возбуждений, вплоть до $P \approx 10^4 \text{ Вт/см}^2$. В то же время интенсивность линии I_2 быстро падает при увеличении интенсивности возбуждения, и при $P = 15 \text{ кВт/см}^2$ она уже практически не наблюдается в спектре. Полоса M располагается в области линий I_2 , так что в условиях высокой плотности возбуждения линии I_2 , вплоть до своего исчезновения, располагаются на ее фоне. Как показывает анализ, полоса M не связана с акустическим прыжком линии I_2 , что дает возможность анали-

зировать интенсивность линии I_2 независимо от полосы M . Поэтому в данной работе при количественных измерениях отсчет пиковой интенсивности линии I_2 производился от контура полосы M , расположенного под этой линией.

Как уже указывалось выше, эксперименты проводились на образцах разного качества. При этом отмеченное поведение линий I_2 и I_1 наблюдалось как в максимально чистых из имевшихся в нашем распоряжении образцов, так и в относительно более «грязных» образцах (рис. 3). Более

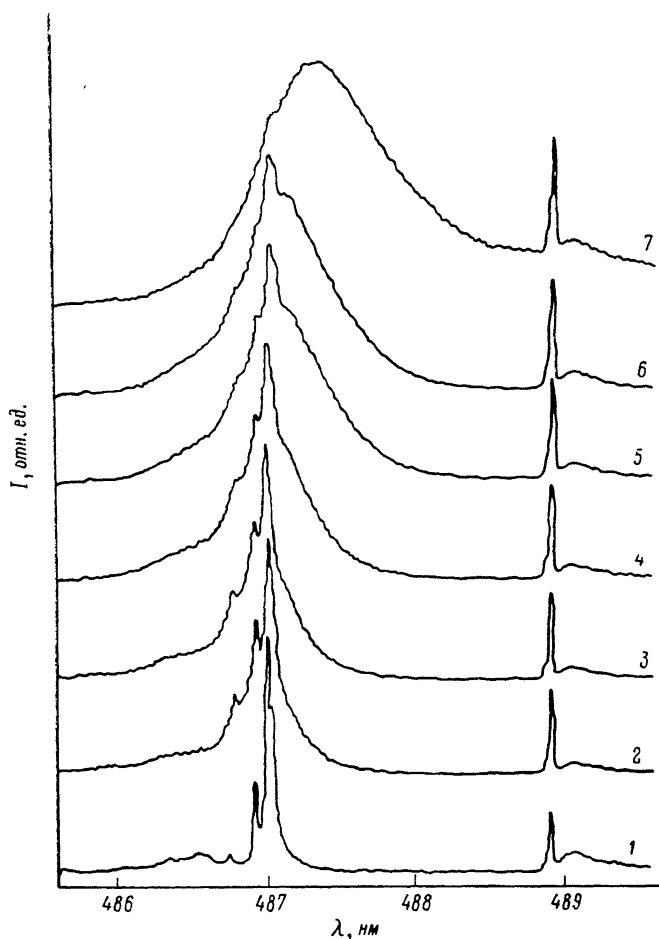


Рис. 1. Спектры люминесценции кристалла CdS. $T = 1.8$ К. Образец № 1 ($N_D < 10^{15}$ см $^{-3}$).

Интенсивность возбуждения, Вт/см 2 : 1 — 1, 2 — $7 \cdot 10^2$, 3 — 10^3 , 4 — $1.5 \cdot 10^3$, 5 — $3 \cdot 10^3$, 6 — 5×10^3 , 7 — $1.5 \cdot 10^4$.

того, обобщая данные по всем исследованным нами образцам, заметим, что все линии I_2 (принадлежащие комплексам D^0x , но изменяющие свое спектральное положение и число от образца к образцу вследствие неконтролируемых вариаций примесного состава), располагающиеся преимущественно в спектральной области 486.7—487.1 нм, вели себя одинаково, быстро исчезая с увеличением накачки. Напротив, все линии типа I_1 (488.96, дублет 487.8—488.0 нм), принадлежащие комплексам A^0x (рис. 3), сохранялись в спектре вплоть до максимальных накачек. Таким образом, наблюдаемое поведение линий I_2 и I_1 носит общий характер и не связано со специфическими особенностями конкретного образца.

Во всем исследованном интервале возбуждений в пределах погрешности измерений ($\Delta\lambda \approx 0.01$ нм) нами не наблюдалось никакого уширения линий связанных экситонов (ни линии I_1 , ни линии I_2). В то же время для та-

ких же экспериментальных условий в CdS ранее было установлено наличие столкновительного уширения узких линий излучения запрещенных

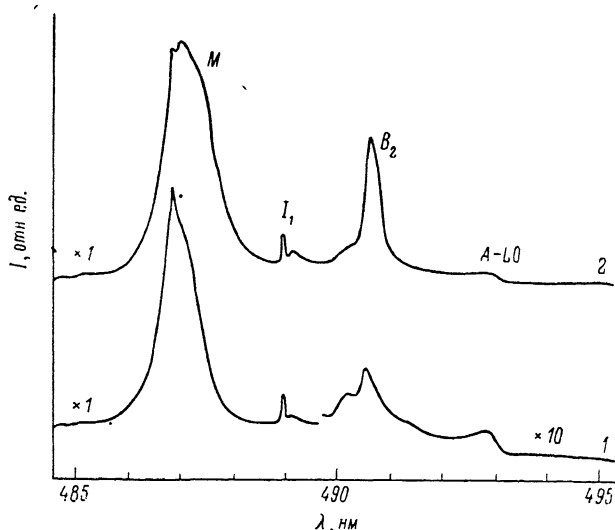


Рис. 2. Спектры люминесценции кристалла CdS. $T=1.8$ К. Образец № 1. Интенсивность возбуждения, Вт/см²: 1 — $2 \cdot 10^3$, 2 — 10^4 .

переходов свободных экситонов A_F , A_L [8]. Можно предполагать, что частота столкновительных процессов приблизительно одинакова для сво-

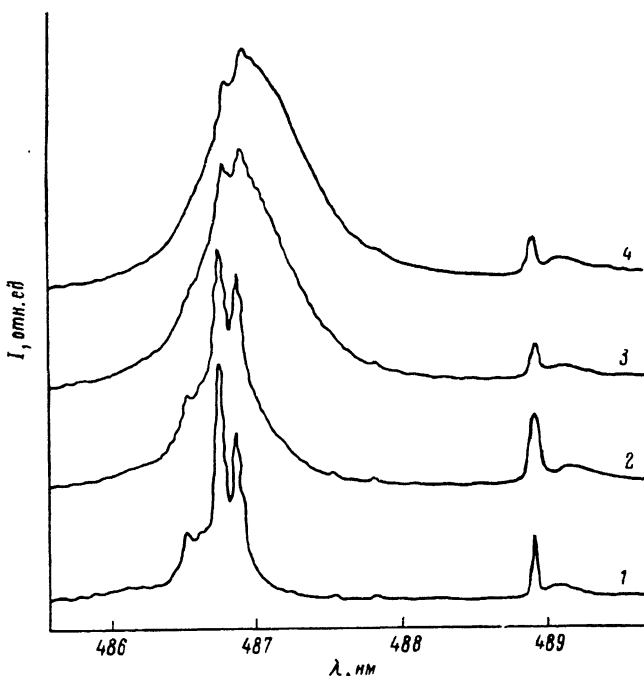


Рис. 3. Спектры люминесценции кристалла CdS. $T=1.8$ К. Образец № 3 ($N_D \sim 10^{15} \div 10^{16}$ см⁻³).

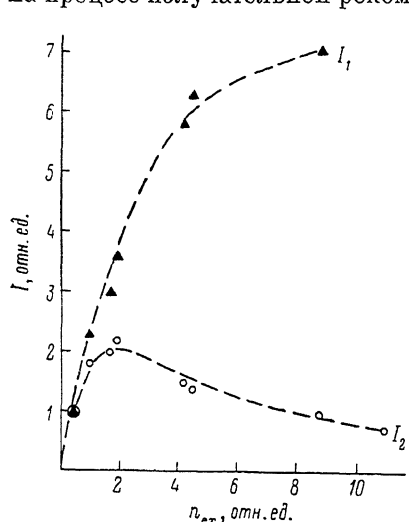
Интенсивность возбуждения, Вт/см²: 1 — $5 \cdot 10^2$, 2 — 10^3 , 3 — $3 \cdot 10^3$, 4 — $5 \cdot 10^3$.

бодных и связанных экситонов ($\geq 10^{11}$ с⁻¹ для CdS при плотности возбуждения $P=10^4$ Вт/см²). Различие в уширении линий свободных и связанных экситонов можно понять следующим образом. В случае столкновений между свободными экситонами уширение $\Delta\nu=1/\tau_{\text{ж}}+1/\tau_p$, где $\tau_{\text{ж}}$ —

время жизни экситона, τ_p — время рассеяния экситона по импульсу. Как было показано в [8], $\tau_x \gg \tau_p$ и, следовательно, в случае свободных экситонов, $\Delta \nu \approx 1/\tau_p$, т. е. уширение обусловлено рассеянием по импульсу.

Для связанного экситона из-за его примесной природы отсутствует канал рассеяния по импульсу и поэтому $\Delta \nu = 1/\tau_x$. Столкновения со свободными экситонами при низких температурах не приводят к разрушению комплекса A^0x и, следовательно, практически не влияют на $\Delta \nu = 1/\tau_x$. Для комплекса D^0x столкновительные процессы активизируют оже-распад через оже-активное возбужденное состояние, однако характерное время такого оже-распада, как отмечалось выше, $\tau_N \sim 10^{-10}$ с и, следовательно, уширение не должно превосходить $\Delta \nu = 0.1 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с экспериментом.

Рассмотрим более детально вопрос о влиянии экситонных соударений на процесс излучательной рекомбинации экситонно-примесных комплексов



D^0x и A^0x . На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости интенсивности линий I_1 и I_2 от концентрации свободных экситонов, выраженной в относительных единицах. В качестве меры концентрации экситонов мы использовали интенсивность полосы второго фононного повторения экситона S_{A-2L0} , считая, что в наших экспериментальных условиях не происходит увеличения объема, занимаемого экситонным газом, при повышении плот-

Рис. 4. Зависимость интенсивности линий люминесценции кристалла CdS от концентрации свободных экситонов n_{ex} . Образец № 1. Штриховые кривые проведены для удобства восприятия.

ности возбуждения [9] и соответственно $S_{A-2L0} \sim n_{ex}$. Отметим основные закономерности в поведении линий I_2 и I_1 при увеличении интенсивности возбуждающего света.

1. Интенсивность линии люминесценции экситонов, связанных на нейтральных акцепторах I_1 , плавно растет при увеличении концентрации свободных экситонов (мы измеряли в наших экспериментах суммарную интенсивность бесфононной линии I_1 и ее акустического крыла, что представляется нам более правильным), испытывая при максимальных значениях n_{ex} насыщение.

2. Интенсивность линии I_2 имеет немонотонную зависимость от концентрации свободных экситонов. При малых концентрациях происходит рост I_2 , который сменяется при больших значениях n_{ex} довольно быстрым падением интенсивности I_2 .

Следует отметить, что хотя энергия связи комплекса D^0x примерно в два раза меньше энергии связи A^0x , различие в поведении линий I_2 и I_1 при повышении интенсивности накачки невозможно объяснить ионизацией комплекса D^0x за счет экситонных ударов, так как температура экситонного газа в наших экспериментальных условиях ($T_x \approx 15$) мала по сравнению с энергией связи D^0x (7.5 мэВ). В соответствии с теорией, рассмотренной в разделе 1, гашение линии люминесценции I_2 удастся полностью объяснить ударным возбуждением оже-распадного состояния комплекса D^0x . При достаточно больших концентрациях свободных экситонов (для CdS $n_{ex} > 10^{15} \text{ см}^{-3}$), согласно (13), следует ожидать, что относительная интенсивность I_2/S_{A-2L0} будет убывать обратно пропорционально концентрации экситонов $I_2/S_{A-2L0} \sim 1/n_{ex}$. Экспериментальные значения относительной интенсивности в зависимости от концентрации

экситонов приведены на рис. 5. Видно, что падение относительной интенсивности I_2/S_{A-2LO} достаточно хорошо следует закону $1/n_{ex}$. Как следует из теории, при $n_{ex} \ll n_{ex}^0$ должно наблюдаться отступление от закона $1/n_{ex}$ — величина I_2/S_{A-2LO} должна более слабо зависеть от n_{ex} . Именно этим фактом, а не погрешностями эксперимента, объясняется, на наш взгляд, отступление от закона $1/n_{ex}$, наблюдаемое при малых значениях n_{ex} (первая точка на рисунке).

Наиболее показательной и универсальной характеристикой воздействия экситонных соударений на спектры экситонно-примесной люминесценции является, по нашему мнению, относительная интенсивность линий I_2 и I_1 . Зависимость относительной интенсивности I_2/I_1 от концентрации свободных экситонов определяется по существу только эффектами ударного гашения линии I_2 вследствие экситонных столкновений. На

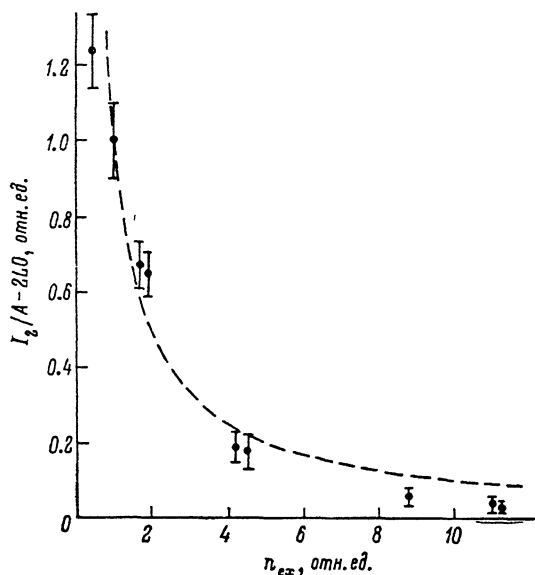


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности линии I_2 (I_2/S_{A-2LO}) от концентрации свободных экситонов n_{ex} . Образец № 1.

Штриховая кривая — теория (зависимость $\sim 1/n_{ex}$).

рис. 6 в логарифмическом масштабе приведены значения относительной интенсивности I_2/I_1 в зависимости от n_{ex} , измеренные на трех различных образцах: двух «чистых» (1, 2) и относительно «грязном» (3). Видно, что в целом экспериментальные данные хорошо согласуются с предсказаниями модели ударного гашения линии I_2 (штриховая прямая, соответствующая зависимости $I_2/I_1 \sim 1/n_{ex}$). При малых концентрациях экситонов ($n_{ex} \ll n_{ex}^0$) отношение интенсивности люминесценции комплексов D^0x и A^0x не должно зависеть от n_{ex} . Величина I_2/I_1 в этом случае зависит только от концентрации комплексов D^0x и A^0x и от соответствующих сечений захвата

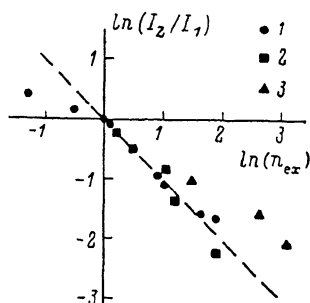


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности линий I_2 и I_1 от концентрации свободных экситонов n_{ex} .

рис. 6 в логарифмическом масштабе приведены значения относительной интенсивности I_2/I_1 в зависимости от n_{ex} , измеренные на трех различных образцах: двух «чистых» (1, 2) и относительно «грязном» (3). Видно, что в целом экспериментальные данные хорошо согласуются с предсказаниями модели ударного гашения линии I_2 (штриховая прямая, соответствующая зависимости $I_2/I_1 \sim 1/n_{ex}$). При малых концентрациях экситонов ($n_{ex} \ll n_{ex}^0$) отношение интенсивности люминесценции комплексов D^0x и A^0x не должно зависеть от n_{ex} . Величина I_2/I_1 в этом случае зависит только от концентрации комплексов D^0x и A^0x и от соответствующих сечений захвата

$$I_2/I_1 = \frac{N_D \sigma_D}{N_A \sigma_A} = \text{const}, \quad n_{ex} \ll n_{ex}^0.$$

В результате при малых n_{ex} должно наблюдаться отступление от закона $I_2/I_1 \sim 1/n_{ex}$, что и демонстрирует рис. 6 (см. две точки при наименьших значениях концентрации).

Еще раз подчеркнем, что наблюдаемое поведение I_2/I_1 есть следствие соударений свободных и связанных экситонов, причем принципиально важно, что оже-распадное возбужденное состояние в актуальном интервале энергий ($\Delta \varepsilon \approx T_x \approx 10 \div 20$ К) имеется только у комплекса D^0x . При этом данные о зависимости I_2/I_1 от n_{ex} , полученные для различных образцов, описываются универсальным законом $I_2/I_1 \sim 1/n_{ex}$.

Рассмотренный выше процесс индуцированного неупругими экситонными соударениями оже-распада экситонно-примесных комплексов может представлять самостоятельный интерес как источник «саморазогрева» экситонного газа при сильном оптическом возбуждении. Действительно, в процессе оже-распада комплексов D^0x происходит образование высокоэнергетичных (с энергией порядка E_g) свободных электронов, что в конечном итоге приводит к разогреву экситонной подсистемы. При достаточно большой концентрации свободных экситонов, когда все комплексы D^0x являются центрами оже-распада, объемная плотность энергии, выделяющаяся в кристалле вследствие оже-распада в единицу времени, составит величину $\langle P \rangle \sim N_b (E_g/\tau_N)$, поэтому эффект саморазогрева должен сильнее проявляться в образцах с большей концентрацией доноров.

Разогрев экситонного газа в принципе может происходить и в других процессах межэкситонных взаимодействий, в частности при оже-распаде экситонной молекулы: $X+X \rightarrow M \rightarrow e+h$ или в процессе оже-распада при экситон-экситонных соударениях: $X+X \rightarrow e+h$. В обоих этих процессах энергия аннигиляции экситона передается свободному электрону и дырке. Можно, однако, показать, что вероятность таких процессов на несколько порядков меньше вероятности оже-распада экситонно-примесного комплекса.¹

В случае межзонного оптического возбуждения с энергией возбуждающего кванта, существенно превосходящей ширину запрещенной зоны, перегрев экситонной подсистемы относительно кристаллической решетки обусловлен в значительной степени образованием высокоэнергетичных электронов и дырок в самом акте возбуждения. В случае же резонансного возбуждения ($h\nu \approx E_g - E_{cb}^{ex}$), когда в акте возбуждения рождаются экситоны с малыми значениями кинетической энергии, процесс оже-распада экситонно-примесного комплекса D^0x является, по-видимому, основным источником разогрева экситонного газа.

Таким образом, можно полагать, что процесс ударного возбуждения и оже-распада экситонно-примесных комплексов занимает важное место в ряду процессов межэкситонных взаимодействий, с одной стороны, объясняя гашение линии люминесценции экситона, связанного на нейтральном доноре, а с другой — открывая дополнительные возможности для понимания процессов, происходящих в прямозонных полупроводниках при высоких интенсивностях возбуждения.

Список литературы

- [1] Klingshirn C., Haug H. // Phys. Reports. 1981. V. 70. N 5. P. 315—398.
- [2] Puls J., Redlin H., Voigt J. // Phys. St. Sol. (b). 1981. V. 107. N 1. P. K71—K74.
- [3] Puls J., Henneberger F., Voigt J. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 119. N 1. P. 291—298.
- [4] Гельмонт Б. Л., Зиновьев Н. Н., Ковалев Д. И. и др. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 3. С. 322—335.
- [5] Гельмонт Б. Л., Харченко В. А., Ясневич И. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2351—2360.
- [6] Panel R., Benoit a la Guillaume C. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 2. P. 1192—1201.
- [7] Razbirin B. S., Ural'tsev I. N., Mikhailov G. V. // Sol. St. Comm. 1978. V. 25. N 10. P. 799—803.
- [8] Михайлов Г. В., Разбирин Б. С., Нельсон Д. К. // ФТП. 1983. Т. 17. № 6. С. 1060—1063.
- [9] Зиновьев Н. Н., Иванов Л. П., Козуб В. И., Ярошецкий И. Д. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. № 5. С. 1761—1780.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
7 июня 1989 г.

¹ Различие в вероятности оже-распада для ЭПК и для свободной частицы (например, биэкситона) связано с тем, что в процессе $(D_0x)^* \rightarrow D^+ + e$ образуется один свободный носитель, обладающий большей энергией и соответственно большим импульсом k_e , а в случае оже-распада биэкситона $M \rightarrow e + h$ таких носителей два (их импульсы соответственно k_e и k_h). Вероятность оже-распада W_N оказывается пропорциональной для ЭПК $W_N^D \sim 1/(k_e a)^8$, для биэкситона $W_N^M \sim (1/(k_e a)^8) (1/(k_h a)^8)$, где a — борковский радиус экситона. Так как $1/(ka) \ll 1$ для частицы с энергией порядка E_g , то $W_N^M \ll W_N^D$.