

СКОРОСТЬ РЕКОМБИНАЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЫ В ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ CdS

Балтрамеюнас Р., Геразимас Э., Жукаускас А.,
Крюкова И. В., Теплицкий В. А., Юршенас С.

С временным разрешением 30 пс изучена скорость рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в сильно фотовозбужденных кристаллах CdS, выращенных из паровой фазы при различных значениях отношения парциальных давлений паров кадмия и серы. Сопоставление данных по измерению коэффициента усиления света с результатами анализа временной кинетики излучения, выполненного с учетом реальной температуры ЭДП, позволило заключить, что кристаллы с наилучшими лазерными характеристиками обладают наименьшей эффективностью насыщаемого бимолекулярного канала безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Применение прямозонных полупроводников в качестве активной среды в приборах квантовой электроники требует изучения процессов, происходящих при высоких уровнях возбуждения, в частности, в условиях формирования электронно-дырочной плазмы (ЭДП). Известно, что лазерные характеристики полупроводниковых кристаллов в значительной мере определяется скоростью рекомбинации ЭДП [1], поскольку плотность ЭДП обуславливает инверсную заселенность как свободных, так и локализованных электронных состояний. В настоящей работе путем варьирования стехиометрического состава кристаллов сульфида кадмия изучалось технологическое воздействие на скорость рекомбинации ЭДП. Исследование основывалось на анализе развернутых во времени спектров люминесценции нетермализованной плазмы [2]. Полученные результаты сопоставлены с данными по оптическому усилению. Эксперименты проводились при комнатной температуре ($T=298$ K).

Исследованные образцы CdS представляли собой высокосовременные кристаллы, выращенные из паровой фазы на затравку без контакта со стенками ампулы [3]. С целью управления стехиометрическим составом в процессе роста в ампуле создавалось контролируемое давление паров собственных компонент за счет поддержания при заданной температуре резервуара с избыточной компонентой [4]. В данном случае избыточной компонентой служила сера, температура резервуара в которой T_S изменялась от 25 до 400 °C [температура кристаллизации составляла (4125 ± 1) °C]. Такие условия обеспечивали выращивание кристаллов при различных значениях отношения парциальных давлений паров кадмия и серы на фронте кристаллизации $F=p(\text{Cd})/p(\text{S}_2)$. Величина F с учетом давления инертного газа в ампуле находилась в пределах $2.0 (T_S=25 \text{ °C}) \div 0.05 (T_S=400 \text{ °C})$.

Эксперименты по измерению оптического усиления проводились в квазистационарных условиях путем сравнения спектров спонтанной и стимулированной фотолюминесценции, полученных с использованием методики «тонкой полоски» [5]. Исследуемые образцы возбуждались однофотонно 3-й гармоникой излучения лазера на АИГ: Nd^{3+} с модулированной добротностью (энергия фотона $h\nu_L=3.5$ эВ, длительность импульса 10 нс). Спектры люминесценции регистрировались фотоэлектрически при помощи строб-интегратора. Управление

экспериментальной установкой и обработка данных проводились посредством микро-ЭВМ.

На рис. 1 представлено несколько спектров спонтанной и стимулированной люминесценции монокристаллов CdS, измеренных при уровне накачки 2 МВт/см^2 . Спонтанное излучение характеризуется одной широкой полосой с максимумом в области 2.44 эВ . Внутренний спектр излучения, полученный путем учета эффекта перепоглощения [6], представляет собой полосу с максимумом при энергии $E_0 \approx 2.49 \text{ эВ}$ (штрихпунктирная линия на рис. 1). Спектральные положение, форма и зависимость интенсивности от уровня возбуждения свидетельствуют о том, что данная полоса обусловлена излучательной рекомби-

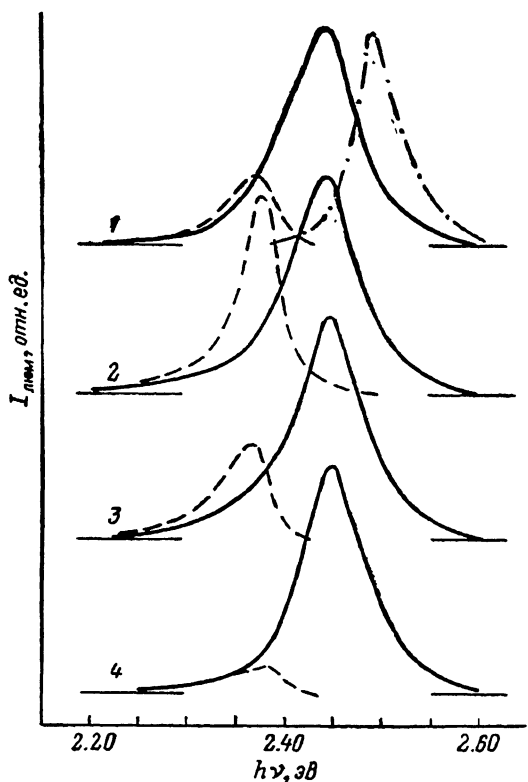


Рис. 1. Спектры спонтанной (сплошные линии) и стимулированной (штриховые) люминесценции монокристаллов CdS в квазистационарных условиях возбуждения.

Штрихпунктирная линия — пример внутреннего спектра, восстановленного с учетом перепоглощения при глубине диффузии плазмы 1 мкм . F : 1 — 0.09, 2 — 0.64, 3 — 1.38, 4 — 2.0.

нацией ЭДП [8-9]. Стимулированное излучение возникает в области длинноволнового крыла полосы ЭДП при энергиях фотона, меньших ширины запрещенной зоны ($h\nu_{\text{ср}} \approx 2.35 \text{ эВ}$), и может быть обусловлено как инверсной заселенностью мелких локальных уровней [10], так и многочастичными процессами в плазме [9, 11]. Спектры коэффициента оптического усиления g рассчитывались из отношения интенсивностей стимулированной ($I_{\text{ст}}$) и спонтанной ($I_{\text{сп}}$) люминесценции, измеренных при одной и той же плотности накачки,

$$I_{\text{ст}}(h\nu)/I_{\text{сп}}(h\nu) = (\exp [g(h\nu)l] - 1)/g(h\nu)l. \quad (1)$$

Длина полоски l подбиралась в области линейной зависимости $\ln(I_{\text{ст}}) = f(l)$ и в данном случае составляла $\approx 100 \text{ мкм}$. Полученное спектральное распределение коэффициента оптического усиления для некоторых образцов показано на рис. 2. Сравнение результатов для образцов, выращенных при различных отношениях $p(\text{Cd})/p(\text{S}_2)$, обнаруживает отчетливую динамику, свидетельствующую о возможности технологической оптимизации условий усиления

света. Пиковое значение gl достигает максимума, а спектральная область усиления имеет наибольшую ширину (170 мэВ) в образце, характеризуемом значением параметра $F=0.64$. Аналогичный оптимум для ряда характеристик лазера с накачкой электронным пучком наблюдался в [4].

Исследование временной кинетики излучения в сильно возбужденных кристаллах CdS проводилось путем измерения развернутых во времени спектров люминесценции. Эксперимент был выполнен на установке, состоящей из лазера на АИГ:Nd³⁺ с пассивной синхронизацией мод, устройства выделения моноимпульса и люминесцентного спектрометра, автоматизированного в стандарте КАМАК с применением микро-ЭВМ [12]. Временное разрешение установки (30 пс) обеспечивалось оптическим затвором Керра на CS₂. Возбуждающее излу-

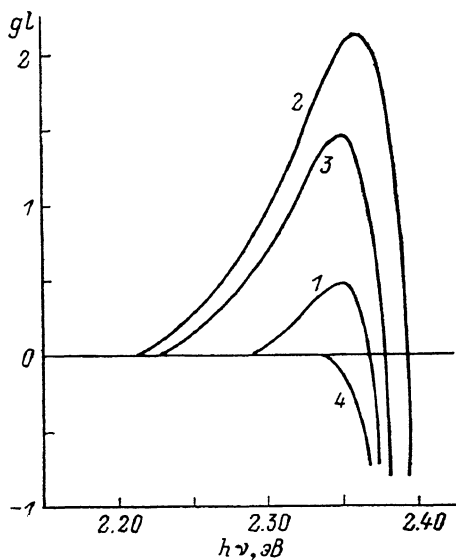


Рис. 2. Спектры коэффициента усиления кристаллов CdS, рассчитанные по данным, показанным на рис. 1.

1—4 — то же, что и на рис. 1.

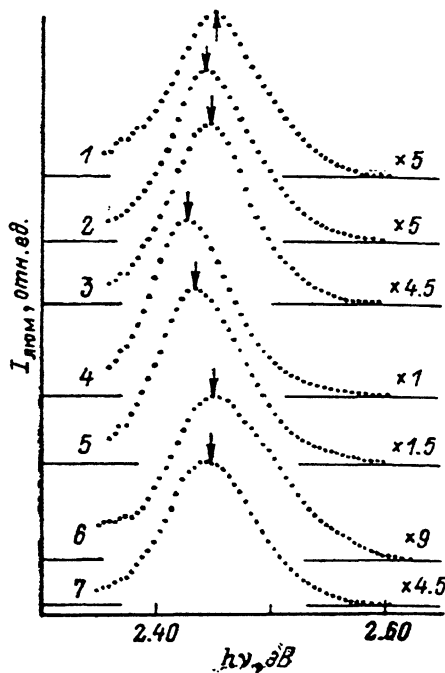


Рис. 3. Интегральные по времени спектры излучения кристаллов в нестационарных условиях возбуждения.

F : 1 — 0.05, 2 — 0.09, 3 — 0.45, 4 — 0.63, 5 — 0.64, 6 — 1.36, 7 — 2.0.

чение 3-й гармоники лазера фокусировалось в пятно диаметром ≈ 0.5 мм на свежесколотой поверхности монокристаллов. Уровень возбуждения составлял $I_L=50$ МВт/см² при длительности импульса $\tau_L=25$ пс. Спектры люминесценции регистрировались фотозлектрически путем накопления сигнала в отдельных точках с дискриминацией возбуждающих импульсов по амплитуде.

На рис. 3 представлены спектры люминесценции различных образцов CdS, полученные в режиме интегрирования во времени. Спектральные свойства излучения аналогичны результатам, полученным в квазистационарных условиях (рис. 1), и отвечают модели люминесценции ЭДП. Анализ данных, представленных на рис. 3, позволяет заключить, что для образцов с наибольшим коэффициентом оптического усиления ($F \approx 0.6$) интегральная интенсивность излучения примерно в 5 раз превосходит интенсивность при крайних значениях F и наблюдается длинноволновый сдвиг полосы до 30 мэВ. Это свидетельствует о том, что в кристаллах с оптимальными лазерными характеристиками достигается максимальная плотность ЭДП, усредненная за время высвечивания величина которой, если судить по степени ренормализации запрещенной зоны (≈ 30 мэВ), оценочно равна $\approx 10^{18}$ см⁻³ [13].

Развернутые во времени спектры люминесценции (в качестве примера на рис. 4 показана серия спектров для кристалла, выращенного при $F=2.0$) характеризуются наличием сверхлюминесцентного излучения в области длинноволнового крыла полосы ЭДП на начальной стадии высвечивания. Однако после окончания импульса накачки сверхлюминесценцией можно пренебречь, и кинетика интегральной по спектру интенсивности спонтанного излучения ЭДП $\bar{I}_{\text{люм}}(t)$ может быть использована для определения скорости рекомбинации

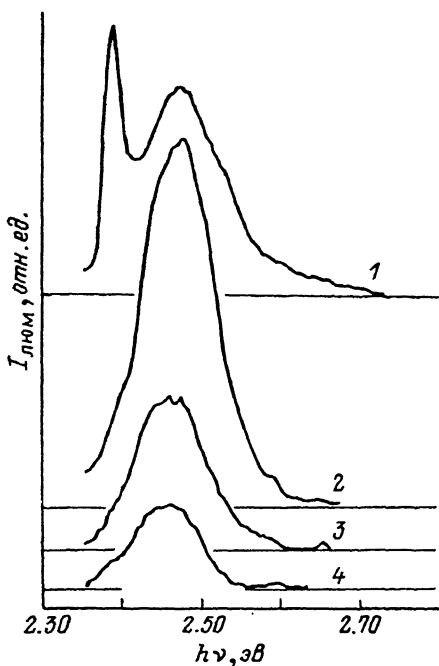


Рис. 4. Развернутые во времени спектры излучения монокристалла CdS, выращенного при $F=2.0$.

t , нс: 1 — 20, 2 — 100, 3 — 240, 4 — 440.

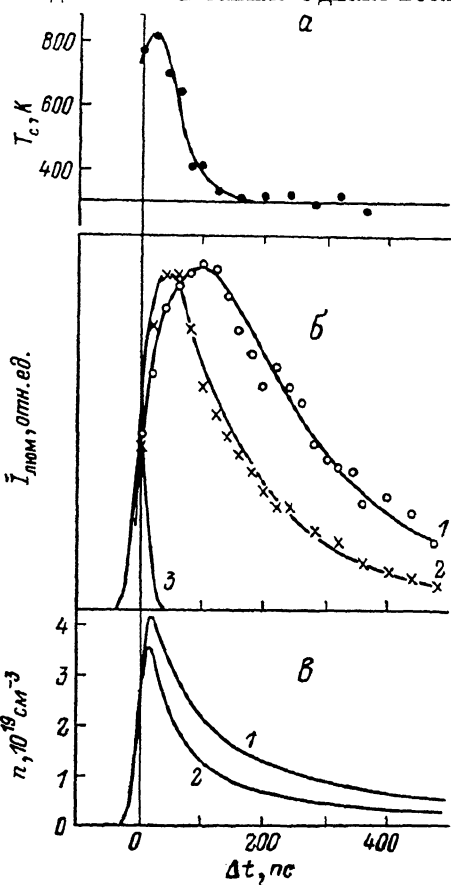


Рис. 5.

а) кинетика остывания ЭДП в одном из кристаллов ($F=2.0$); точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация; б) кинетика интегральной по спектру интенсивности излучения ЭДП в различных образцах CdS: 1 — $F=0.64$, 2 — $F=2.0$, 3 — форма импульса возбуждения; в) расчетная зависимость концентрации неравновесных носителей заряда, соответствующая приведенной на б.

неравновесных носителей заряда. Для этого следует найти наилучшее согласие теоретического временного профиля для $\bar{I}_{\text{люм}}$:

$$\bar{I}_{\text{люм}}(t) = A \int_0^{\infty} [h\nu - \bar{E}_g(t)]^{1/2} f_e(h\nu, t) f_h(h\nu, t) d(h\nu) \quad (2)$$

с экспериментальными зависимостями. Здесь A — величина, пропорциональная квадрату матричного элемента оптического перехода (считается постоянной в рассматриваемой спектральной области), $\bar{E}_g(t)$ — ренормализованная ширина запрещенной зоны (ее зависимость от времени можно пренебречь), f_e и f_h выражаются через функцию Ферми $\Phi(x) = [\exp(x) + 1]^{-1}$ как

$$f_{e(h)}(h\nu, t) = \Phi \{ [(h\nu - \bar{E}_g(t)) \mu / m_{e(h)} - \xi_{e(h)}(t)] / k_B T_e(t) \}, \quad (3)$$

где $\xi_{e(h)}$ — квазиуровень Ферми для электронов (дырок), $m_{e(h)}$ — эффективная масса, $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$. Функция (3) связана с концентрацией носителей

заряда n и эффективной температурой T_c . Обе последние величины являются функциями времени. Примем, что концентрация дается кинетическим уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I_L}{h\nu_d} \exp\left(-\frac{2.77t^2}{\tau_L^2}\right) - \gamma n^2 - \frac{n}{\tau}, \quad (4)$$

где d — толщина возбужденной области кристалла, τ — время жизни неравновесных носителей заряда, γ — коэффициент бимолекулярной рекомбинации. Последняя величина равна сумме излучательного вклада (γ_r), пропорционального правой стороне (2), и безызлучательного вклада (γ_{nr}). Скорость безызлучательной рекомбинации (как линейная, так и квадратичная по n) в общем случае зависит от эффективной температуры плазмы. Здесь же используем упрощенный вариант анализа, построенный на предположении, что параметры γ и τ являются не зависящими от вида электронной функции распределения константами.

Тем не менее следует учесть входящую в (2) через функции распределения эффективную температуру T_c , поскольку ее величина оказывает непосредственное влияние на скорость излучательной рекомбинации при больших уровнях нерезонансной лазерной накачки [14, 15].

Следуя методу, предложенному в [2], такой учет реализуем посредством использования экспериментальной зависимости $T_c(t)$. Кинетика остывания плазмы в сильно возбужденных кристаллах

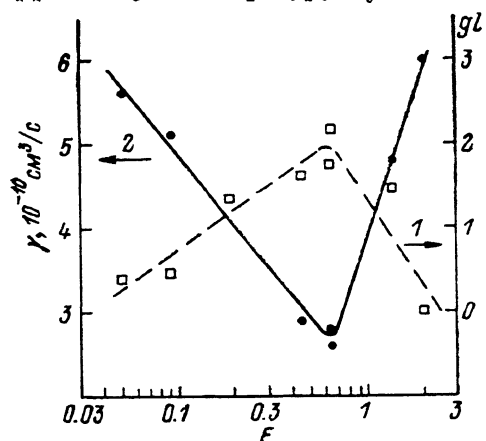


Рис. 6. Зависимости коэффициента усиления света (1) и коэффициента бимолекулярной рекомбинации (2) от технологического параметра F .

CdS подробно рассматривалась в [16, 17]. В данном случае величина T_c определялась экспериментально по форме коротковолнового крыла полосы ЭДП как $T_c = -[k_B \partial \ln I_{\text{ЭДП}} / \partial (h\nu)]^{-1}$. На рис. 5, а приведена кинетика перегрева ЭДП в одном из образцов (она практически такая же и для других исследованных кристаллов CdS). Видно, что сразу после импульса возбуждения температура плазмы достигает 830 К, термодинамическое равновесие устанавливается лишь спустя ≈ 150 пс.

На рис. 5, б точками представлена кинетика излучения ЭДП для двух исследованных образцов. Каждая точка отражает интегральную по спектру интенсивность рекомбинационного излучения ЭДП в определенный момент времени. Видно, что время высвечивания ЭДП сравнимо со временем релаксации эффективной температуры. Это подтверждает необходимость учета реальной кинетики T_c при согласовании экспериментальных данных с результатами расчета.

Сплошными линиями на рис. 5, б показаны результаты расчета интенсивности люминесценции $\bar{I}_{\text{ЛЛЖ}}(t)$ согласно (2) с учетом временной кинетики концентрации носителей заряда (3) и экспериментальной зависимости $T_c(t)$. Соответствие с данными эксперимента было достигнуто путем подгонки параметров d , γ и τ . Величиной d задается объемная скорость генерации, связанная с начальной плотностью плазмы. Коэффициент γ имеет определяющее значение для вида кинетики излучения в рассматриваемом временном отрезке ($\Delta t < 400$ пс). Скорость линейной рекомбинации здесь не столь существенна, поскольку преобладает гиперболический закон релаксации (величина τ описывает последующие стадии затухания люминесценции). Следует отметить, что начальный участок кинетики излучения (в том числе этап возгорания) может быть объяснен лишь с учетом реальной зависимости $T_c(t)$. Неучет этой зависимости приводит к снижению точности определения начальной плотности ЭДП и, следовательно, коэффициента γ .

Для кристалла с $F=0.64$ (рис. 5, б, кривая 1) были получены следующие параметры: $\gamma=2.6 \cdot 10^{-10}$ см³/с, $\tau=1000$ пс, $d=1$ мкм. Для описания кинетики излучения в кристалле с меньшей эффективностью усиления света $F=2.0$ (рис. 5, б, кривая 2) достаточно было увеличить значение γ до $6 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Соответствующие временные зависимости для n показаны на рис. 5, в.

На рис. 6 представлен основной результат проведенных исследований — зависимости коэффициента усиления света и коэффициента бимолекулярной рекомбинации от технологического параметра F . Видно, что в области $F \approx 0.6$ имеются ярко выраженный максимум для величины gl , характеризующей эффективность оптического усиления, и минимум для коэффициента γ .

Заметим, что в наилучшем кристалле ($F=0.64$) полученное значение $\gamma=2.6 \cdot 10^{-10}$ см³/с наиболее близко к рассчитанному теоретическому значению коэффициента излучательной бимолекулярной рекомбинации в CdS при $T=300$ К ($1.36 \cdot 10^{-10}$ см³/с) и к экспериментальной величине в наиболее совершенных кристаллах ($1.5 \cdot 10^{-10}$ см³/с [1]). По мере удаления от оптимального значения F в любую сторону величина γ монотонно увеличивается. В совокупности с результатами по измерению усиления света и интегральной во времени интенсивности люминесценции ЭДП полученную технологическую динамику для γ можно интерпретировать как достижение наименьшей эффективности безызлучательного канала рекомбинации при $F \approx 0.6$. Представив коэффициент γ как $\gamma=\gamma_r+\gamma_{nr}$ и принимая, что $\gamma_r=1.36 \cdot 10^{-10}$ см³/с, можно оценить, что в исследуемой серии кристаллов минимальное значение γ_{nr} равно $0.9 \gamma_r$ ($F=0.64$), в то время как для крайних значений F скорость безызлучательной рекомбинации максимальна ($\gamma_{nr}=3.4 \gamma_r$ при $F=2.0$ и $\gamma_{nr}=2.8 \gamma_r$ при $F=0.05$). Причиной изменения γ_{nr} в различных образцах CdS может служить образование собственных дефектов структуры из-за нестехиометрического роста кристаллов. Такие дефекты, по-видимому, формируют глубокие центры, которые в случае симметричного сечения захвата для электронов и дырок представляют собой практически ненасыщаемый канал безызлучательной рекомбинации, способный составить конкуренцию собственному механизму излучательной рекомбинации ЭДП.

Таким образом, методом анализа кинетики излучения нетермализованной плазмы получены данные о скорости рекомбинации в условиях, близких к режиму работы мощного полупроводникового лазера с внешней накачкой. Оказалось, что суть технологической оптимизации исследованных кристаллов CdS, выраженных из паровой фазы, состоит в относительном подавлении ненасыщаемого бимолекулярного канала безызлучательной рекомбинации. Следует, однако, отметить, что исследованная серия образцов CdS была выращена в условиях фиксации всех технологических параметров, за исключением отношения парциальных давлений паров кадмия и серы, и, по-видимому, характеризуется однотипным дефектно-примесным составом. Поэтому не исключается возможность оптимизации лазерных характеристик данных кристаллов и по другим параметрам, например по концентрации и типу мелких локальных уровней, ответственных за стимулированные оптические переходы.

Авторы признательны В. Гаврюшину и Э. Куокштису за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Коваленко В. А., Крюкова И. В., Прокофьева С. П. // Квант. электрон. 1981. Т. 8. В. 8. С. 1790—1796.
- [2] Балтрамеюнас Р., Юршенас С., Куокштис Э., Жукаускас А. // ЖПС. 1989. Т. 51. В. 3. С. 443—449.
- [3] Марков Е. В., Давыдов А. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1975. Т. 11. В. 10. С. 1755—1758.
- [4] Богданкевич О. В., Костин Н. Н., Красавина Е. М., Крюкова И. В., Марков Е. В., Матвеевко Е. В., Теплицкий В. А. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1987. Т. 23. В. 10. С. 1618—1622.
- [5] Shaklee K. L., Leheny R. F., Nahory R. E. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 19. N 8. P. 302—305.
- [6] Балтрамеюнас Р., Жукаускас А., Тамулайтис Г. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. В. 5. С. 1909—1916.

- [7] Лысенко В. Г., Ревенко В. И., Тратас Т. Г., Тимофеев В. Б. // ЖЭТФ. 1975. Т. 68. В. 1. С. 335—345.
- [8] Saito H., Hayashi M., Shionoya S. // Sol. St. Commun. 1977. V. 24. N 12. P. 837—840.
- [9] Swoboda H.-E., Majumder F. A., Lyssenko V. G., Klingshirn C., Banyai L. // Z. Phys. B. 1988. V. 70. N 3. P. 341—348.
- [10] Крюкова И. В., Прокофьева С. П. // ЖТФ. 1982. Т. 52. В. 10. С. 2097—2099.
- [11] Müller J. F., Haug H. // J. Luminesc. 1987. V. 37. N 2. P. 97—104.
- [12] Латинис В., Стяпанкявичюс В., Юршенас С. // Лит. физ. сб. 1988. Т. 28. № 1. С. 94—96.
- [13] Banyai L., Koch S. W. // Z. Phys. B. 1986. V. 63. N 3. P. 283—291.
- [14] Балтрамеюнас Р., Юршенас С., Жукаускас А., Куокштис Э., Латинис В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 3. С. 565—568.
- [15] Днепровский В. С., Климов В. И., Новиков М. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 10. С. 2938—2947.
- [16] Балтрамеюнас Р., Жукаускас А., Латинис В., Юршенас С. // Письма ЖЭТФ. 1987. Т. 46. В. 2. С. 67—69.
- [17] Varshni Y. P. // Phys. St. Sol. 1967. V. 19. N 2. P. 459—514.

Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Получена 21.02.1990
Принята к печати 19.04.1990