

УДК 621.315 : 592

© 1991

ФОРМА ЛИНИИ СВЯЗАННОГО ЭКСИТОНА В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

И. И. Парфенова

Рассчитана плотность состояний экситона, связанного на изоэлектронной ловушке, с учетом пьезоэлектрического эффекта, вызванного внутренними микродеформациями в твердом растворе полупроводника. Показано, что возникающее дополнительное электрическое поле приводит к образованию системы энергетических уровней связанного экситона в случае твердого раствора $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ и к модуляции ширины спектральной линии в $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$.

Хорошо известно, что статические напряжения в кристаллах без центра инверсии приводят к появлению электрического поля. В полупроводниковых твердых растворах $A_{1-x}B_xC$ статические внутренние напряжения возникают за счет разности размеров атомов A и B . Влияние дополнительного электрического поля на мелкие доноры исследовалось в работе [1]; что касается связанных экситонов, то этот эффект полностью игнорировался. В настоящей работе рассматривается влияние электрического поля, обусловленного случайным распределением атомов замещения в твердом растворе $A_{1-x}B_xC$, на плотность состояний экситона, связанного изоэлектронной ловушкой.

Плотность состояний, как известно, выражается через мнимую часть функции Грина

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \langle \text{Sp Im } \hat{G}(E) \rangle, \quad (1)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем возможным конфигурациям атомов замещения. Функция Грина в свою очередь определяется уравнением

$$\hat{G}(E) = \sum_l \frac{|l\rangle \langle l|}{E - E_l + i\Gamma}. \quad (2)$$

в котором $|l\rangle$ — собственные векторы гамильтониана \hat{H} , а l — совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения E_l . Малая мнимая часть приписана в силу аналитичности функции Грина в верхней полуплоскости комплексной переменной E . Гамильтониан экситона в твердом растворе с изоэлектронной ловушкой представим в виде

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}^{\text{tr}} + \hat{V}^{\text{p}} = \hat{H}_0 + \hat{V}^{\text{p}}, \quad (3)$$

где \hat{H}^0 — гамильтониан свободных экситонов в виртуальном кристалле; \hat{V}^{tr} — оператор взаимодействия экситона с примесным центром; \hat{V}^{p} — оператор взаимодействия экситона с электрическим полем, обусловленным пьезоэффектом. Будем считать \hat{V}^{p} малым и рассматривать его как возмущение. Невозмущенная задача аналогична задаче связанного экситона в идеальном кристалле, которая была рассмотрена в [2, 3] на примере фосфида галлия GaP. В этих работах предполагалось, что сначала фор-

мируется свободный экситон, который затем связывается на изоэлектронной ловушке с δ -образным потенциалом как единое целое. В качестве базиса для представления гамильтониана связанного экситона в твердом растворе выбирались базисные состояния свободного экситона

$$|L\rangle = \sum_{n, K} |n, K\rangle \phi_l(n, K, x), \quad (4)$$

где $|n, K\rangle$ — состояния свободного экситона (K — трансляционный импульс экситона, n — нумерует основное и возбужденные состояния), $\phi_l(n, K, x)$ — волновая функция связанного экситона, x — состав твердого раствора. Используем эту модель и введем величину η_i^B , равную единице, если в i -м узле находится атом B , и равную нулю во всех остальных случаях. Предполагая аддитивность возмущений, вызванных отдельными атомами замещения, для изменения энергии экситона в первом порядке теории возмущений получим

$$\Delta E_l\{\{\eta_i^B\}\} = \langle l | \hat{V}^p | l \rangle = \sum_i \langle l | \hat{V}^p(\mathbf{r}_i) | l \rangle \eta_i^B = \sum_i \Delta E_l(\mathbf{r}_i) \eta_i^B, \quad (5)$$

где набор величин $\{\eta_i^B\}$ описывает конкретную конфигурацию атомов замещения, а суммирование идет по всем узлам. Для дальнейших расчетов необходимо уточнить вид потенциала $\hat{V}^p(\mathbf{r}_i)$. Воспользуемся континуальной теорией упругости и уравнениями, связывающим электрическое поле и поле смещений в первом порядке по напряжениям [4]

$$u_{i,j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) = (r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j) \Delta b b^2 / r^5, \quad (6)$$

$$D_i = \kappa E_i - 4\pi e_{ijk} u_{jk}. \quad (7)$$

Здесь

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{\Delta b b^2}{r^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (8)$$

— смещение материальной точки \mathbf{r} , вызванное дефектом в начале координат; b — длина межатомной связи; Δb — ее изменение; e_{ijk} — пьезоэлектрическая константа; κ — изотропная статическая диэлектрическая проницаемость; как обычно, подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Уравнения

$$\nabla \mathbf{D} = 0, \quad \mathbf{E} = -\nabla \Phi \quad (9)$$

вместе с (7) дают

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{4\pi e_{ijk}}{\kappa} \nabla u_{jk} = 4\pi \rho(r), \quad (10)$$

где введена эффективная плотность заряда

$$\rho(r) = \frac{\partial}{\partial r_i} [e_{ijk} u_{jk}(r) / \kappa]. \quad (11)$$

Используя (6) и направляя оси координат вдоль осей кристалла, получим для структуры сфалерита

$$\rho(r) = (90 \Delta b b^2 e_{14} / \kappa) (xyz / r^7). \quad (12)$$

Отсюда легко найти потенциал электрического поля, вызванного внутренними деформациями

$$\Phi = (36\pi \Delta b b^2 e_{14} / \kappa) (xyz / r^5). \quad (13)$$

Потенциал взаимодействия экситона с дополнительным электрическим полем, созданным одиночным атомом замещения в узле \mathbf{r}_i , представим в виде

$$V^p(\mathbf{r}_i) = B \left[\frac{(x_e - x_i)(y_e - y_i)(z_e - z_i)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_i|^5} - \frac{(x_h - x_i)(y_h - y_i)(z_h - z_i)}{|\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_i|^5} \right]. \quad (14)$$

Здесь \mathbf{r}_e , \mathbf{r}_h — радиус-векторы электрона и дырки соответственно,

$$B = 36\pi q \frac{e_{14} \Delta b b^2}{z}, \quad (15)$$

q — заряд электрона.

Определим вариационным методом поправку к основному состоянию связанного экситона, обусловленную атомом замещения в узле \mathbf{r}_i . Для простоты предположим, что основное состояние связанного экситона сформировано лишь $1S$ -состояниями свободного экситона

$$|1S\rangle \approx \sum_K |1S, K\rangle \varphi_{1S}(K, x), \quad (16)$$

где

$$\varphi_{1S}(K, x) = \varphi_{1S}(1S, K, x). \quad (17)$$

Подмешивание других состояний учитывать не будем. В качестве пробной волновой функции $1S$ -состояния связанного экситона в R -представлении (\mathbf{R} — радиус-вектор центра инерции системы электрон—дырка) выберем нормированную функцию вида

$$\varphi_{1S}(R, x) = \frac{1}{\sqrt{\pi c^3}} e^{-R/c(x)}, \quad (18)$$

где c — вариационный параметр. Используя (14)–(18) и считая, что экситонная ловушка находится в начале координат, получим

$$\begin{aligned} \Delta E_{1S}(\mathbf{r}_i) = & \frac{B}{3\lambda^3} \frac{x_i y_i z_i}{r_i^3 (\lambda^2/c^2 - 1)^3} (f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5) - \\ & - \frac{B}{3(1-\lambda)^3 r_i^3 [(1-\lambda)^2/c^2 - 1]^3} (f'_1 + f'_2 + f'_3 + f'_4 + f'_5). \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь первое слагаемое обусловлено дырочным вкладом, а второе — электронным. Величины в первой скобке равны

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{15\lambda^4}{r_i^4} \left[e^{-2r_i/\lambda} \left(\frac{\lambda^6}{c^6} - 2 \frac{\lambda^4}{c^4} - \frac{c^2}{\lambda^2} + 1 \right) + \frac{c^2}{\lambda^2} - \left(\frac{\lambda^2}{c^2} - 1 \right)^3 - 1 \right], \\ f_2 &= \frac{2\lambda^3}{r_i^3} \left[e^{-2r_i/\lambda} \left(15 \frac{\lambda^6}{c^6} - 30 \frac{\lambda^4}{c^4} + 16 \right) - e^{-2r_i/c} \left(7 \frac{c}{\lambda} - 6 \frac{\lambda}{c} \right) \right], \\ f_3 &= \frac{\lambda^2}{r_i^2} \left[e^{-2r_i/\lambda} \left(27 \frac{\lambda^6}{c^6} - 51 \frac{\lambda^4}{c^4} + 40 \right) + e^{-2r_i/c} \left(3 \frac{\lambda^2}{c^2} - 19 \right) \right], \\ f_4 &= \frac{2\lambda}{r_i} \left[e^{-2r_i/\lambda} \left(7 \frac{\lambda^6}{c^6} - 11 \frac{\lambda^4}{c^4} + 8 \right) + \frac{\lambda^2}{c^2} e^{-2r_i/c} \left(3 \frac{\lambda^3}{c^3} - 3 \frac{\lambda}{c} - 4 \right) \right], \\ f_5 &= \frac{4\lambda^2 (\lambda^2/c^2 - 1)}{c^2} \left(\frac{\lambda^2}{c^2} e^{-2r_i/\lambda} + e^{-2r_i/c} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

Штрихованные величины имеют аналогичный вид с точностью до замены знака и λ на $(1-\lambda)$. В выражениях (19) и (20) мы перешли к безразмерным величинам. Единицами измерения служат боровский радиус свободного экситона $a_B = \hbar^2 \kappa / \mu q^2$ для расстояний и величина $\hbar^2 / 2M a_B^2$ для энергий (M — полная масса экситона, μ — приведенная масса системы электрон—дырка). Величина $\lambda = m_e / (m_e + m_h)$ определяется отношением масс электрона и дырки. Отметим, что $\Delta E_{1S}(\mathbf{r}_i)$ зависит не только от расстояния между атомом замещения и изоэлектронной ловушкой, но и от отдельных координат атома замещения.

Таким образом, при конкретной конфигурации атомов замещения

$$E_{1S} = E_{1S}^0(x) + \sum_i \Delta E_{1S}(\mathbf{r}_i) \eta_i^B, \quad (21)$$

где $E_{1S}^0(x)$ — энергия основного состояния связанного экситона в виртуальном кристалле, $\Delta E_{1S}(\mathbf{r}_i)$ дается выражением (19) и суммирование идет по всем атомам.

Усреднение по конфигурациям проводилось в предположении о нескоррелированном распределении атомов замещения. Проверка сходимости численной процедуры показала, что удовлетворительные результаты получаются уже при учете 4. . 6 координационных сфер. Величина Δb определялась из простого соотношения [5, 6]

$$\Delta b = \Delta a / \pi \gamma, \quad (22)$$

где $\Delta a = a_{BC} - a_{AC}$ — разница периодов решетки бинарных соединений BC и AC , образующих твердый раствор, а коэффициент γ зависит только от упругих постоянных кристалла и для структуры сфалерита имеет вид [6]

$$\gamma \approx 3 \frac{C_{12} + 2C_{44} + 3/5(C_{11} - C_{12} - 2C_{44})}{C_{11} + 2C_{12}}. \quad (23)$$

Оценить величину Δb можно также из экспериментальных данных по микроскопической кристаллической структуре твердого раствора, полученных, например, методом EXAFS [7]. В расчетах использовались виртуальные значения всех величин, кроме того, принималось

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right), \quad \frac{1}{m_h} = \frac{\gamma_1}{m_0}, \quad (24)$$

$$m_{\parallel} = m_0(1 - \sigma),$$

где m_{\perp} и m_{\parallel} — поперечная и продольная эффективные массы электрона в X_1^c минимуме зоны проводимости; γ_1 — параметр Латтинджера; σ — параметр, учитывающий непараболичность зоны X_1^c [8]. Численные значения использованных величин для крайних составов приведены в таблице. Надо отметить, что пьезоэлектрическая константа e_{14} определена экспериментально с низкой степенью точности и ошибка может составлять до 50 %.

Замещение атомов в твердом растворе может происходить как в той же подрешетке, в которой находится изоэлектронная ловушка, связывающая экситон, так и в другой подрешетке. Ярким представителем первого случая можно считать $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x} : \text{N}$, в котором атомы азота, и мышьяка занимают позиции атомов фосфора. Второй случай реализуется в $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P} : \text{N}$, где атомы галлия и индия находятся в подрешетке элементов III группы, а атомы азота — в подрешетке элементов V группы.

Исходные данные к расчету плотности экситонных состояний в твердых растворах $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ и $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$

	GaP	GaAs	InP	Литературная ссылка
x	11.02	12.91	12.61	[12]
a , нм	0.5451	0.5653	0.5869	[12]
γ_1	4.2	7.65	6.28	[13]
m_{\perp}/m_0	0.254	0.259	0.288	[11]
σ	1.235	1.42	0.82	[11]
e_{14} , 10^{-5} Кл/см ²	-1.000	0.160 *	0.035 *	[12]
C_{11} , 10^{11} дин/см ²	14.14	11.81	10.22	[12]
C_{12} , 10^{11} дин/см ²	6.25	5.32	5.76	[12]
C_{44} , 10^{11} дин/см ²	7.05	5.94	4.60	[12]

* Данные взяты из работы [4].

Эти твердые растворы интересны также тем, что имеют общий крайний состав, соответствующий фосфиду галлия GaP, в котором связанный на атоме азота экситон дает хорошо известную сильную узкую А-линию, расположенную при энергии 2.317 эВ ($T=2$ К) [9]. Примеры рассчитанной плотности экситонных состояний для арсенид-фосфида галлия и фосфида галлия—индия приведены на рис. 1, 2 соответственно.

Как видно, эти два случая имеют существенные различия. На рис. 1 уширение невелико и однородно, а зависимость ширины линии от состава немонотонна. На рис. 2 ширина линии значительно больше и имеется явная асимметрия.

Зависимость энергетической поправки (19) от координат отдельных атомов приводит к тому, что при замещении атомов в той же подрешетке, в которой находится изоэлектронная ловушка, основная часть атомов

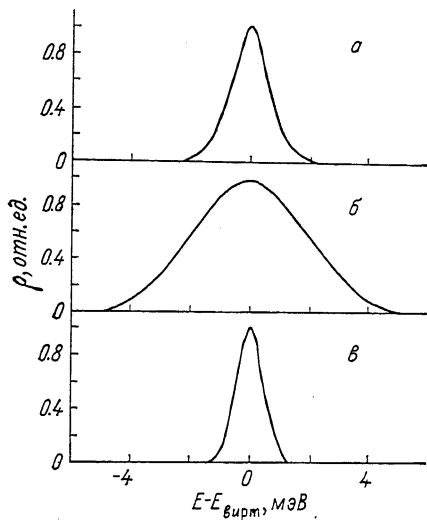


Рис. 1. Рассчитанная плотность состояний экситона, связанного на атоме азота в $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}:\text{N}$ для составов $x=0.05$ (а), 0.10 (б) и 0.20 (в).

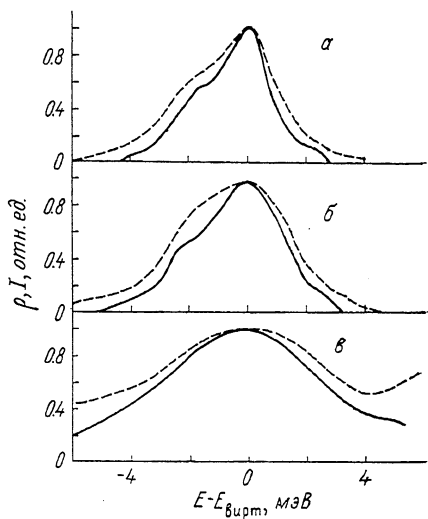


Рис. 2. Плотность состояний экситона, связанного на атоме азота в фосфиде индия—галлия $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}:\text{N}$ для составов $x=0.004$ (а), 0.005 (б) и 0.011 (в).

Сплошная линия — расчет, штриховая линия — данные по возбуждению люминесценции [10].

замещения не влияет на экситон. В тех координационных сферах, которые дают ненулевой вклад в изменение энергии основного состояния экситона, количество атомов, вызывающих положительный и отрицательный энергетические сдвиги, одинаково. При этом конфигурационное усреднение с учетом независимости узлов приводит к однородному уширению спектральной линии. Наличие в одной координационной сфере атомов, дающих как положительную, так и отрицательную энергетические поправки, обуславливает модуляцию ширины линии от состава (рис. 1). Этот случай реализуется в $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}:\text{N}$.

В случае замещения атомов в подрешетке, отличной от подрешетки изоэлектронной ловушки, картина существенно изменяется. В пределах одной координационной сферы все атомы замещения вызывают либо положительный, либо отрицательный энергетический сдвиг. Вклады отдельных координационных сфер не компенсируют друг друга, и в экситонной плотности состояний появляются характерные пики, что должно приводить к асимметрии спектральной линии. Возможно, что именно этим объясняется наблюдаемая в фосфиде галлия—индия, легированном азотом, асимметрия экситонной линии в спектрах возбуждения люминесценции [10]. С увеличением содержания индия в $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}:\text{N}$ свой вклад в изменение энергии связанного экситона дает все большее число атомов замещения и ширина линии сильно увеличивается.

Таким образом, созданное атомами замещения поле статических деформаций в кристаллах без центра инверсии приводит к возникновению электрического поля, действующего на экситон, связанный на изоэлектронной ловушке. При этом образуется система энергетических уровней экситона, обусловленная различными возможными конфигурациями атомов замещения. В силу симметрии дополнительное электрическое поле в случае замещения атомов в той же подрешетке, в которой находится центр локализации экситона (арсенид—фосфид галлия), приводит лишь к небольшому однородному уширению спектральной линии экситона с модуляцией ширины от состава. В случае замещения атомов в подрешетке, отличной от той, в которой находится изоэлектронная ловушка (фосфид галлия—индия), образование системы уровней связанного экситона проявляется в виде асимметрии спектральной линии.

В заключение хотелось бы выразить благодарность Г. Ф. Глинскому за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] Fedders P. A. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. N 2. P. 949—952.
- [2] Глинский Г. Ф., Гожемяк Т. // Тез. докл. Всес. совещ. по люминесценции молекул и кристаллов. Таллинн, 1987. С. 150.
- [3] Глинский Г. Ф., Гожемяк Т. // *Изв. ЛЭТИ*. 1988. В. 395. С. 45—49.
- [4] Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*. Ч. 2. М.: Наука, 1982. 338 с.
- [5] Raoux D., Fontaine A., Lagarde et al. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 24. N 10. P. 5547—5563.
- [6] Копылов А. А., Парфенова И. И. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 2. С. 441—446.
- [7] Mikkelsen J. C. (Jr.), Boyce J. B. // *Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. N 12. P. 7130—7140.
- [8] Глинский Г. Ф., Бенавидес Л. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 1. С. 136—140.
- [9] Hopfield J. J., Dean P. J., Thomas D. C. // *Phys. Rev.* 1967. V. 158. N 3. P. 748—755.
- [10] Mariette H. // *Solid State Comm.* 1981. V. 38. P. 1193—1198.
- [11] Kopylov A. A. // *Solid State Commun.* 1985. V. 56. N 1. P. 1—6.
- [12] Landolt—Burnstein. *Group IV elements and III—V compounds* / Ed. O. Madelung. Springer—Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1982.
- [13] Lawaetz P. // *Phys. Rev. B*. 1971. V. 4. N 10. P. 3460—3467.
- [14] Ридли Б. *Квантовые процессы в полупроводниках*. М.: Мир, 1986. 304 с.

Электротехнический институт
им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

Поступило в Редакцию
31 октября 1990 г.
В окончательной редакции
26 февраля 1991 г.