ТЕМПЕРАТУРНАЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ ТВЕРДЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ РАСТВОРОВ $Zn_xCd_{1-x}S$

Яковлев В. А., Яковлев С. В.

Представление о локализации экситонов в твердых широкозонных полупроводниковых растворах на оптимальных флуктуациях концентрации используется для объяснения температурной и концентрационной зависимостей положения максимума линии спектра люминесценции $Zn_xCd_{1-x}S$.

Оптические спектры полупроводниковых твердых растворов $Zn_xCd_{1-x}S$ ($Zn_xCd_{1-x}Te$) различаются размытием края основного поглощения и большим по сравнению с ZnS, CdS уширением собственных, примесных и экситонных полос поглощения и люминесценции [1]. Эти особенности естественно объяснять, привлекая механизм флуктуаций состава раствора [2]. В [3] было показано, что локальные флуктуации концентрации x раствора создают дополнительный потенциальный рельеф, способный локализовать как свободные носители, так и экситоны; установлен также закон проникновения функции плотности связанных состояний в глубь запрещенной зоны. Экспериментальное доказательство существования локализованных экситонов и детальные исследования закономерностей спектра люминесценции в кристаллах $Zn_xCd_{1-x}S$ приведены в [4].

В настоящей работе проводится дальнейший анализ экспериментальных результатов [4] с учетом теории [3].

Отметим, что концентрационная зависимость положения длины волны резонансной линии экситона $\lambda_A(x)$ в существенной мере определяется зависимостью ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ от состава, которая хорошо известна [5]. Поэтому основной интерес представляют концентрационная и температурная зависимости положения линии люминесценции $I_L(x, T)$, обусловленной локализацией экситонов (кривые рис. 2 в [4]).

Для определения вклада отдельных характерных величин в функцию $I_L(x, T)$ рассмотрим уравнение, определяющее временну́ю эволюцию числа экситонов $N(\varepsilon, t)$, локализованных на уровне ε, отсчитываемом (вниз) от дна зоны свободных экситонов. Имеем

$$\dot{N}(\varepsilon, t) = -\gamma_L N(\varepsilon, t) + \Lambda(N^*(\varepsilon, t) - N(\varepsilon, t)) + \\ + \int_0^\infty d\varepsilon' \rho(\varepsilon') N^* \{w(\varepsilon' \to \varepsilon) N(\varepsilon', t) - w(\varepsilon \to \varepsilon') N(\varepsilon, t)\}. \quad (1)$$

Здесь $\Lambda(\varepsilon)$ — вероятность (в 1 с) локализации свободного экситона на уровень ε, $\gamma_L(\varepsilon)$ — радиационная ширина экситона, $\rho(\varepsilon)$ — функция плотности состояний в запрещенной зоне по шкале энергии, $w(\varepsilon \to \varepsilon')$, $w(\varepsilon' \to \varepsilon)$ — вероятности миграции, N^* — полное число экситонов, возбужденных в $t=0$. Учитывая то, что для свободных экситонов $N_c^*(t) = N^*(0)\, e^{-\gamma_0 t}$, где $\tau = 1/\gamma_0$ —

время жизни, положим $N(\varepsilon, t) = N_c^*(t)\, n(\varepsilon, t)$, где $n(\varepsilon, t)$ — новая функция, удовлетворяющая уравнению

$$\dot{n}(\varepsilon, t) = \Lambda - (\Lambda + \gamma_L(\varepsilon))\, n(\varepsilon, t) + N^*(0)\, e^{-\gamma_0 t} \int\limits_0^\infty d\varepsilon' \rho(\varepsilon') \{n(\varepsilon', t) - n(\varepsilon, t)\}. \tag{2}$$

Решаем это уравнение, пренебрегая в миграционном члене вкладом от возврата возбуждения на исходный уровень ε. Получим

$$n(\varepsilon, t) = \Lambda \mathcal{F}(t, \varepsilon) \exp(-\Phi(\varepsilon, t)), \tag{3}$$

где

$$\mathcal{F}(t, \varepsilon) = \int\limits_0^\infty \exp\{\Phi(\varepsilon, t')\}\, dt',$$

$$\Phi(\varepsilon, t) = (\Lambda + \gamma_L(\varepsilon))\, t - \frac{N^*(0)}{\gamma_0} \bar{w} \left(1 - e^{-\gamma_0 t}\right), \tag{4}$$

$$\bar{w}(\varepsilon) = \int\limits_0^\infty w(\varepsilon, \varepsilon')\, \rho(\varepsilon')\, d\varepsilon'.$$

Экспериментально измеряемой величиной является полная энергия люминесценции при данном ε

$$I_L(\varepsilon) = \hbar\omega_L(\varepsilon)\, \gamma_L(\varepsilon) \int\limits_0^\infty N(\varepsilon, t)\, dt. \tag{5}$$

Вычисление интеграла (5) существенно упрощается при учете эффекта Рашбы [6, 7]: радиационная ширина локализованных экситонов $\gamma_L(\varepsilon)$ аномально велика (гигантские силы осцилляторов) и имеет порядок 10^9 с$^{-1}$, в то время как остальные сравниваемые величины имеют порядок 10^6 с$^{-1}$. Если к тому же учесть случай не очень интенсивного начального возбуждения экситонов, при котором $N^*(0)\, \bar{w}(\varepsilon) \ll \gamma_0 \Lambda(\varepsilon)$, то окончательно получаем вполне простую формулу

$$I_L(\varepsilon, x, T) = N^*(0)\, \hbar\omega_L(\varepsilon) \frac{1}{\gamma_0} \Lambda(\varepsilon, x, T). \tag{6}$$

Таким образом, для описания детальной структуры спектра люминесценции локализованных экситонов определяющее значение имеет функция $\Lambda = \Lambda(\varepsilon, x, T)$, зависящая от энергии связи экситона, концентрации раствора и температуры T.

Определим вид этой функции, исходя из предположения, что основным механизмом локализации свободного экситона на дефект является взаимодействие с акустическими фононами

$$\hat{W}_{\text{ph}}^{\text{exc}} = \sqrt{\frac{\hbar q}{2N_0 M v_s}} \left(\sigma_e e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_e} - \sigma_h e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_h}\right) \left(b_{-\mathbf{q}}^+ + b_{\mathbf{q}}\right). \tag{7}$$

Здесь $\mathbf{q}$ — волновой вектор фонона, v_s — скорость звука, N_0 — число элементарных ячеек, M — масса ячейки, $b_{\mathbf{q}}$, $b_{\mathbf{q}}^+$ — операторы фононов, σ_e, σ_h — константы деформационного потенциала. Волновая функция свободного экситона описывается произведением функции движения центра инерции (R) $\Psi_{\text{in}} = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})$ на функцию относительного движения электрона $(\mathbf{r}_e)$ и дырки $(\mathbf{r}_h)$

$$\varphi_{\text{exc}} = (2\pi a_{\text{exc}})^{-3/2} \exp(-\rho/a_{\text{exc}}), \tag{8}$$

$\rho = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$, a_{exc} — радиус экситона, Ω — объем кристалла.

Для нахождения волновой функции $\Psi_f(R)$ центра инерции экситона вблизи дефекта можно использовать потенциал флуктуационной ямы, представленной графически в [2]. Были проделаны расчеты, аппроксимирующие поле дефекта полем сферической ямы с параметрами, определяющими лишь один уровень связанного состояния. Почти те же результаты получаются, если использовать соответствующую функцию из [8], а именно $\Psi_f(R) = (\pi R_\varepsilon^3)^{-1/2} \exp(-R/R_\varepsilon)$, $R_\varepsilon = \hbar/\sqrt{6m\varepsilon}$, $m = m_e + m_h$ — масса экситона.

Если температура кристалла достаточно низкая, то оператор (7) вызывает только спонтанные переходы с порождением фонона и вероятность локализации экситона равна (внутреннее состояние экситона не изменяется)

$$dP(\mathbf{k},\ \varepsilon,\ \mathbf{q}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \Psi_f \varphi_{\text{exc}};\ 1_{\mathbf{q}} \right| \hat{W}_{\text{ph}}^{\text{exc}} \left| \Psi_{\text{in}} \varphi_{\text{exc}};\ 0_{\mathbf{q}} \right\rangle \right|^2 \delta\left(\hbar\omega - \varepsilon - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \frac{\Omega}{8\pi^3}\, d^3\mathbf{q}. \tag{9}$$

Для определения полной вероятности локализации экситона следует проинтегрировать (9) по волновым числам фононов и умножить на число флуктуационных ям

$$x \frac{\Omega}{R_\varepsilon^3} \frac{1}{2E_0} \exp\left(-\sqrt{\frac{\varepsilon}{E_0}}\right),$$

последний множитель учитывает вероятность оптимальной флуктуации [2] для данной энергии ε; $E_0(x) = \frac{1}{78} \frac{\alpha^4 x^2 (1-x)^2}{\hbar^3 N_0^2} m^3$, $\alpha = \frac{1}{6mv_s^2}$, v_s — скорость звука.

(7)

В результате получим

$$\Lambda(\varepsilon,\ x,\ T) = x \frac{16}{\hbar^4 \rho_0 v_s^5 E_0} \left(\frac{\sigma_e}{\left(1 + \frac{1}{4}\gamma_e^2 a_{\text{exc}}^2 q_\varepsilon^2\right)} - \frac{\sigma_h}{\left(1 + \frac{1}{4}\gamma_h^2 a_{\text{exc}}^2 q_\varepsilon^2\right)} \right)^2 e^{-\sqrt{\varepsilon/E_0}} \times$$

$$\times \frac{\varepsilon^3}{(1 + q_\varepsilon^2 R_\varepsilon^2)^4} \left(1 - \frac{4\langle k^2 \rangle}{\delta_\varepsilon^2 + q_\varepsilon^2}\right), \tag{10}$$

где $\langle k^2 \rangle = 3mkT/\hbar^2$, $q_\varepsilon = \varepsilon/\hbar v_s$.

Общий характер зависимости (10) от ε отражает правильно вид функции $I_L(x,\ T)$ из [4]. Ограничимся более простой, но и наиболее практически интересной задачей: определим то значение ε, при котором (10) имеет максимум. Учитывая данные, соответствующие эксперименту [4], имеем $q_\varepsilon^2 R_\varepsilon^2 = \varepsilon/6mv_s^2 > 1$, так что

$$\varepsilon_L^{\max} \approx 4E_0 - \frac{12mv_s^2}{E_0} kT. \tag{11}$$

Измеряемая длина волны света, излучаемого при люминесценции экситона, вычисляется из соотношения

$$\lambda_L(x,\ T) = \frac{2\pi\hbar c}{E_A(x) - \varepsilon_L(x,\ T)},$$

где $E_A(x)$ — энергия возбуждения экситона с волновым вектором $k=0$. Для максимума этой линии имеем

$$\lambda_L^{\max}(x,\ T) = \frac{\lambda_A(x)}{1 - \frac{\lambda_A(x)}{2\pi\hbar c}\, \varepsilon_L^{\max}(x,\ T)}, \tag{12}$$

$\lambda_A(x)$ — граничная длина волны.

Результаты расчета $\lambda_L^{\max}(x,\ T)$ для кристаллов $Zn_xCd_{1-x}S$ при $x=0.11$ в зависимости от температуры таковы:

$$\begin{gathered} \lambda_L^{\max}(0.11,\ 6) = 4671.5\ \text{Å},\quad \lambda_L^{\max}(0.11,\ 10) = 4668.6\ \text{Å}, \\ \lambda_L^{\max}(0.11,\ 30) = 4666.6\ \text{Å},\quad \lambda_L^{\max}(0.11,\ 45) = 4664.6\ \text{Å}, \\ E_0(0.11) = 2\ \text{мэВ},\quad m = 1.55m_0, \\ u_s = 5 \cdot 10^5\ \text{см/с}. \end{gathered} \tag{13}$$

Соответствие результатов с экспериментом вполне удовлетворительное и для других значений концентрации раствора.

Формула (11) дает возможность оценивать также ту температуру, при которой максимум I_L, смещаясь с ее ростом, совпадает с резонансной частотой экситона.

Имеем $T\,(\varepsilon_L^{max}=0)\approx 60$ К — значение, близкое к наблюдаемому.

Список литературы

[1] Суслина Л. Г., Плюхин А. Г., Федоров Д. А., Арешкин А. Г. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2238—2243.
[2] Алфёров Ж. И., Портной Е. Л., Рогачев А. А. // ФТП. 1968. Т. 2. В. 6. С. 1194—1198.
[3] Барановский С. Д., Эфрос А. Л. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 11. С. 2233—2237.
[4] Арешкин А. Г., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л. // Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. В. 10. С. 427—429.
[5] Суслина Л. Г., Панасюк Е. И., Конников С. Г. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 9. С. 1830—1836.
[6] Рашба Э. И. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 7. С. 1241—1256.
[7] Рашба Э. И., Гургенишвили Г. Э. // ФТТ. 1962. Т. 4. В. 4. С. 1029—1036.
[8] Аблязов Н. Н., Райх М. Э., Эфрос А. Л. // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 2. С. 353—358.

Волгоградский
государственный педагогический институт
им. А. С. Серафимовича

Получена 3.11.1989
Принята к печати 1.12.1989