

УДК 621.315.592

## ПСЕВДОГОРЯЧИЕ ЭКСИТОНЫ В ФОТОВОЗБУЖДЕННОМ КРИСТАЛЛЕ CdSe

А. Жукаускас, В. Латинис

Произведено сравнение формы экспоненциальных «хвостов» в коротковолновой области спектров люминесценции сильно возбужденного кристалла CdSe при  $T=6$  К с температурой оптических фононов, генерируемых при каскадной релаксации неравновесных электронно-дырочных пар. Показано, что коротковолновое излучение обусловлено экситонами, энергетический спектр которых формируется за счет взаимодействия с неравновесными оптическими фононами.

Релаксация энергии фотовозбужденных быстрых экситонов и электронов в полярных полупроводниках происходит преимущественно посредством испускания оптических фононов. Закон сохранения квазиимпульса в таком процессе и отличное от нуля время жизни фононов приводят к нарушению термодинамического равновесия в колебательной системе кристалла. Поэтому формирование функции распределения электронных квазичастиц, очутившихся на дне энергетических зон, происходит на фоне непланковского заполнения фононных мод. При этом энергетический спектр экситонов и свободных носителей заряда чувствителен к термодинамическому состоянию определенного набора фононных мод: так, при сильном взаимодействии с продольными оптическими (LO) колебаниями решетки с частотой  $\omega_0$  для электронной квазичастицы с массой  $m_i$  существенна температура LO фононов в окрестности волнового числа  $q_i = (2m_i\omega_0/\hbar)^{1/2}$ . Из-за различия эффективных масс электроны и экситоны взаимодействуют с фононными модами, заполнение которых может оказаться неодинаковым. Поэтому следует ожидать, что степень уширения коротковолнового крыла спектров люминесценции сильно возбужденных полупроводниковых кристаллов [1-4] чувствительна к экситонным эффектам.<sup>1</sup> В настоящей работе экспериментально определенная температура электронной подсистемы фотовозбужденного полярного кристалла сопоставлена с рассчитанными распределениями неравновесных LO-фононов в k-пространстве с целью уточнения природы коротковолнового излучения.

Исследовались монокристаллы CdSe ( $T=6$  К), возбуждаемые импульсами излучения лазера на красителе родамин 6Ж (энергия падающих фотонов  $h\nu_0=2.114$  эВ, длительность импульса 10 нс). Возбуждающий пучок света, интенсивность которого контролировалась измерителем ИЛД-2, фокусировался в пятно диаметром 200 мкм на поверхности кристалла. Спектры люминесценции (поляризация  $E \perp c$ ) снимались посредством двойного монохроматора (JY HRD1), ФЭУ-106 и стробинтегратора. Для спектральной коррекции аппаратурных искажений и обработки данных использовалась микро-ЭВМ.

На рис. 1 показаны полученные спектры люминесценции при различных плотностях потока возбуждающих фотонов  $I$  ( $I$  рассчитывалась

<sup>1</sup> При  $m_c \ll m_h$  форму спектра рекомбинационного излучения свободных электронно-дырочных (ЭД) пар в большей мере определяет эффективная температура электронов и в меньшей — дырок.

с учетом отражения от поверхности кристалла). Ниже энергии основного состояния экситона  $E_0$  излучение определяется рекомбинационными процессами, происходящими на глубине диффузии. На участке сильного поглощения ( $h\nu > E_0$ ) форма спектра переходит в экспоненциальное крыло, наклон которого (в логарифмическом масштабе) обусловлен температурой электронных квазичастиц  $T_c$  в прокачиваемой области кристалла [5] (ее толщина соответствует обратному коэффициенту поглощения для энергии кванта  $h\nu_0$ :  $\alpha^{-1} = 0.25$  мкм [6]). Зависимость обратной эффективной температуры от уровня возбуждения (рис. 2) хорошо описывается законом Шаха  $\exp(-\hbar\omega_0/k_B T_c) \sim I$  и численно согласуется с результатами, полученными в [2].

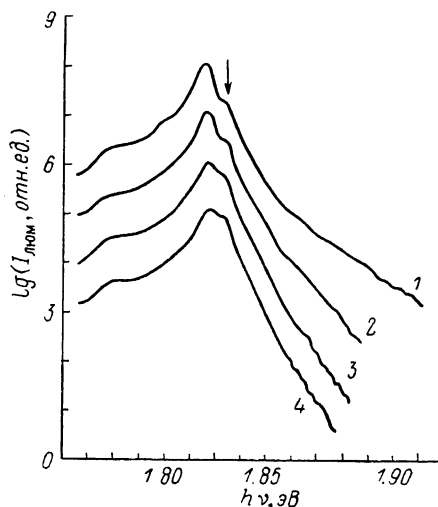


Рис. 1. Спектры люминесценции кристалла CdSe при  $T=6$  К и  $h\nu_0=2.114$  эВ для различных уровней возбуждения.

$I$ ,  $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ : 1 —  $2.5 \cdot 10^{24}$ , 2 —  $8.8 \cdot 10^{23}$ , 3 —  $3.0 \cdot 10^{23}$ , 4 —  $1.1 \cdot 10^{23}$ . Спектры произвольно сдвинуты в вертикальном направлении, стрелка указывает энергию основного состояния А-экситона.

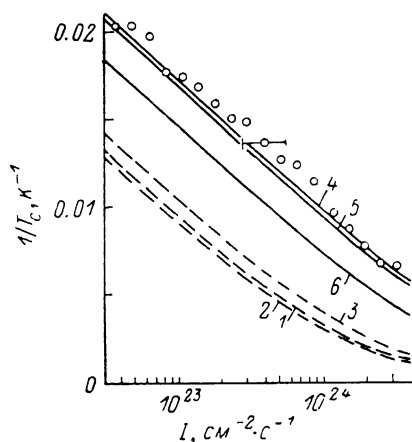


Рис. 2. Зависимость измеренной обратной эффективной температуры от уровня возбуждения (точки).

Кривые — рассчитанная обратная температура LO-фононов при волновых числах  $q_0$  (1—3) и  $q_\infty$  (4—6) для различных моделей каскадной генерации LO-фононов: свободная ЭД пара (1, 4), распавшийся экситон (2, 5), экситон в состоянии 1S (3, 6).

Неравновесное заполнение LO-фононов рассчитывалось из квазистационарного уравнения Больцмана

$$(N_q - N_q^0)/\tau' = GS_q/(2\pi)^{-3} 4\pi q^2, \quad (1)$$

$N_q^0$  — равновесное число заполнения;  $\tau'$  — время релаксации неравновесной заселенности;  $G = \alpha I$  — объемная скорость поглощения фотонов; в знаменателе правой части (1) обозначено количество колебательных мод одной ветви в сферическом слое k-пространства с радиусом  $q$  и единичной толщиной;  $S_q$  — скорость испускания фононов  $q$  ЭД парой, в данном случае рассчитываемая для каскадного механизма релаксации как

$$S_q = \sum_j \frac{W_j(q)}{\int_q W_j(q) dq}, \quad (2)$$

где  $W_j(q)$  — вероятность испускания LO-фонона в каскаде  $j$ . В случае фреilihовской релаксации свободных пар быстрых электронов и дырок

$$S_q^{eh} = \frac{1}{q} \sum_{i=e,h} \sum_{j=0}^{l_i} \frac{U[(q_{ij}^+ - q)(q - q_{ij}^-)]}{\ln(q_{ij}^+/q_{ij}^-)}, \quad (3)$$

где  $l_i = \{\Delta E_i / \hbar \omega_0\} - 1$  ( $\Delta E_i$  — начальная избыточная энергия),  $U(x)$  — единичная функция Хевисайда,  $q_{ij}^\pm = (2m_i)^{1/2} [E_{ij}^\pm \pm (E_{ij} - \hbar \omega_0)^{1/2}] / \hbar$ ,  $E_{ij} = \Delta E_i - j \hbar \omega_0$ . Для экситонной модели генерации фононов примем

$$S_i = \frac{\Phi(q)}{q} \sum_{j=0}^{l_x} \frac{U[(q_{xj}^+ - q)(q - q_{xj}^-)]}{q_{xj}^+} \int_{q_{xj}^-}^q (\Phi(q)/q) dq \quad (4)$$

Здесь

$$\Phi(q) = \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{a_0 m_h q}{2m_x} \right)^2 \right]^{-2} - \left[ 1 + \left( \frac{a_0 m_e q}{2m_x} \right)^2 \right]^2 \right\}^2, \quad (5)$$

где  $a_0$  — боровский радиус экситона. Спектры неравновесных фононов рассчитывались для трех моделей. Первая — релаксация свободной пары электрона и дырки, возбужденной прямым переходом [7], когда  $\Delta E_e = (\hbar \nu_0 - E_g) / (1 + m_e/m_h)$  и соответственно  $\Delta E_h = \hbar \nu_0 - E_g - \Delta E_e$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны). Две другие модели соответствуют крайним случаям релаксации с участием экситонов. Одна из них предполагает возбуждение быстрого механического экситона с дальнейшей потерей коррелированного движения электрона и дырки. В этом случае используется сумма (3), но избыточная энергия электрона соответствует той части ки-

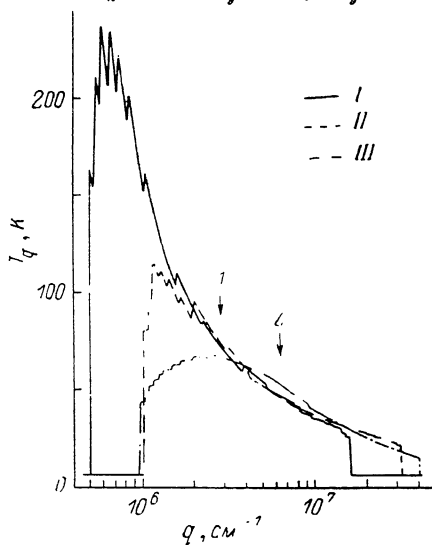


Рис. 3. Рассчитанные распределения температуры  $LO$ -фононов по волновым числам при  $G = 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  для различных моделей каскадной генерации  $LO$ -фононов.

$I$  — свободная ЭД пара,  $II$  — распавшийся экситон,  $III$  — экситон в состоянии  $1S$ . Стрелки указывают волновые числа  $q_0$  (1) и  $q_x$  (2).

нетической энергии экситона, которая приходилась на электрон:  $\Delta E_e = (\hbar \nu_0 - E_g) / (1 + m_h/m_e)$ ; остальную часть энергии сохраняет дырка. Другой крайний случай — релаксация экситона, начальная кинетическая энергия которого  $\Delta E_x = \hbar \nu_0 - E_0$ , с сохранением состояния  $1S$  — сумма (4). В расчетах использовались следующие параметры:  $E_0 = 1.824 \text{ эВ}$ ,  $E_g = 1.840 \text{ эВ}$ ,  $m_e = 0.12m_0$ ,  $m_x = m_h + m_e = 0.59m_0$ ,  $a_0 = 54 \text{ \AA}$  [8],  $\hbar \omega_0 = 26 \text{ мэВ}$  [9]. Для времени релаксации  $\tau'$  принималась величина 4.5 пс, полученная путем экстраполяции к  $T = 0$  [10] значения времени дефазировки для  $T = 300 \text{ К}$  (0.7 пс [9]).

На рис. 3 результаты расчета представлены в единицах модовой температуры  $LO$ -фононов  $T_q = \hbar \omega_0 / [k_B \ln(1/N_q + 1)]$  для скорости генерации  $G = 10^{28} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Для прямого возбуждения свободной ЭД пары (кривая  $I$ ) характерна высокая температура фононов в области малых  $q$  из-за эффективной передачи энергии быстрых электронов в небольшое количество длинноволновых мод. Модовая температура в окрестности волновых чисел  $q_0$  и  $q_x$ , существенных для перепоглощения неравновесных фононов соответственно холодными электронами и экситонами, нечувствительна к изменению начального распределения избыточной энергии между электроном и дыркой (кривая  $II$ ). В случае невозбуждающегося экситона форма спектра неравновесных  $LO$ -фононов (кривая  $III$ ) несколько видоизменена из-за своеобразия матричного элемента экситон-фононного взаимодействия, имеющего максимум при  $q \sim a_0^{-1}$ .

Кривые на рис. 2 соответствуют рассчитанной модовой температуре при  $q=q_e$  ( $I-3$ ) и  $q=q_x$  ( $4-6$ ) для различных моделей генерации  $LO$ -фононов. Видно, что значения  $T_c$  ниже, чем температура фононной моды  $q_e$  при любом механизме усиления  $LO$ -колебаний. Однако температура свободных электронов должна бы, наоборот, превышать фононную температуру из-за торможения быстрых электронов в плазме [1]. Поэтому экспериментальные величины  $T_c$  не могут быть отнесены к функции распределения свободных электронов, и, следовательно, излучательная рекомбинация свободных ЭД пар в коротковолновой области спектра люминесценции в данном случае не проявляется. Вместе с тем видно, что измеренные значения  $T_c$  в пределах экспериментальной погрешности для  $G$  ( $\approx 40\%$ ) совпадают с данными расчета для  $T_{qx}$ , полученными в предположении релаксации свободной ЭД пары (кривые 4, 5). Использование модели каскадной релаксации экситона в состоянии  $1S$  (кривая 6) дает завышенные значения для  $T_{qx}$ . Это, однако, не исключает возможности участия экситонов в процессе каскадной генерации  $LO$ -фононов, принимая во внимание то, что учет возбужденных экситонных состояний расширил бы область волновых чисел испускаемых  $LO$ -фононов [11] и повлек бы некоторое снижение расчетного значения  $T_{qx}$ . В итоге можно заключить, что величина  $T_c$  согласуется с модовой температурой  $LO$ -фононов, перепоглощение которых наиболее существенно для экситонов, находящихся на дне зоны. В то же время следует заметить, что не наблюдается превышения  $T_c$  над  $T_{qx}$ . Таким образом, коротковолновое крыло спектра люминесценции, по всей вероятности, обусловлено псевдогорячими экситонами, энергетический спектр которых лишь отражает температуру неравновесных фононов в определенной области  $k$ -пространства. При этом закон Шаха является следствием пропорциональности  $N_q \equiv \equiv [\exp(\hbar\omega_0/k_B T_q) - 1]^{-1} \sim G$ , следующей из уравнения Больцмана (1) при малых  $N_q^0$ .

В заключение необходимо оговорить причины, обеспечивающие экспоненциальность формы наблюдаемых коротковолновых крыльев в спектрах люминесценции. При максвелловском энергетическом спектре экситонов такая форма может обуславливаться взаимодействием экситонов как между собой, так и с акустическими фононами. Роль последних, по-видимому, двояка. Кроме участия в излучательной рекомбинации движущихся экситонов акустические фононы могут облегчить максвеллизацию экситонной функции распределения, сглаживание которой при взаимодействии экситонов лишь с бездисперсионными  $LO$ -фононами затруднено. При этом большое время жизни длинноволновых акустических фононов, видимо, влечет подтягивание их температуры к величине  $T_c$ .

Авторы признательны Р. Балтрамеюнасу и С. А. Пермогорову за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Shah J. // Sol.—St. Electron. 1978. V. 21. N 1. P. 43—50.
- [2] Shah J. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 2. P. 562—567.
- [3] Балтрамеюнас Р., Жукаускас А., Куокштис Э. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 3. С. 1215—1222.
- [4] Lyon S. A. // J. Luminescence. 1986. V. 35. N 3. P. 121—154.
- [5] Балтрамеюнас Р., Жукаускас А., Куокштис Э. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. № 4. С. 204—207.
- [6] Соболев В. В. Зоны и экситоны соединений группы  $A^{II}B^{VI}$ . Кишинев, 1980. 256 с.
- [7] Collins C. L., Yu P. Y. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 8. P. 4501—4515.
- [8] Вейсбух К., Ульбрих Р. // Рассеяние света в твердых телах. В. 3 / Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтерерда. М., 1985. С. 228—291.
- [9] Geick R., Perry C. H., Mitra S. S. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 5. P. 1994—1997.
- [10] Kuhl J., Rhee B. K., Bron W. E. // Phonon Scatter. Condensed Matter. Proc. 4 Int. Conf. Berlin, 1984. P. 106—108.
- [11] Пермогоров С. А. Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба и М. Д. Стерджа. М., 1985. С. 130—147.