

Полосы излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe и смешивание плазмонов и фононов

© В.С. Вавилов*, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев*, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов*

Молдавский государственный университет,
2009 Кишинев, Молдавия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

E-mail: klukanov@cinf.usm.md

(Поступила в Редакцию 18 сентября 2000 г.)

Проведены исследования катодолюминесценции кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве Bi при температуре 1200 К в течении 120 h. Найдено, что в образцах с различной концентрацией электронов проводимости расстояние между сателлитами фононной структуры в сериях связанных экситонов I_1^s-nLO и I_1^d-nLO и относительная интенсивность сателлитов различны. Показано, что это различие обусловлено смешиванием фононов и плазмонов. Рассчитана форма спектра излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe в области 450–470 nm и получено удовлетворительное согласие с экспериментом.

В [1] было высказано предположение, что в области линии излучения I_1^d-2LO ($\lambda = 456$ nm) кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве Bi, наблюдается новая линия связанных экситонов I_1^s , которая имеет богатую LO-фононную и плазмонную структуру. Отличительной особенностью линии I_1^s (по сравнению с I_1^d) является большая величина констант взаимодействия с LO-фононами и плазмонами, которые определяют интенсивность линий излучения. Данная работа посвящена дальнейшему исследованию формы спектра, относительных интенсивностей и расстояний между сателлитами в сериях линий связанных экситонов $I_1^{s,d}-nLO$.

Люминесценция возбуждалась электронным пучком с энергией 40 keV при температуре образца 4.2 К. Длительность импульсов составляла 0.4 μ s при частоте следования 200 Hz. Излучение анализировалось с помощью монохроматора ДФС-12 в видимой области спектра. На рис. 1 представлены экспериментальные результаты по катодолюминесценции двух отожженных в расплаве Bi образцов ZnSe с различной концентрацией электронов проводимости. На кривой 1 наблюдаются линии I_1^d-LO ($\lambda = 451.0$ nm) и I_1^d-2LO ($\lambda = 456.2$ nm). Последняя накладывается на широкую линию I_1^s с максимумом в районе $\lambda = 456$ nm. Два длинноволновых спутника линии I_1^s представляют собой ее LO-фононные повторения I_1^s-LO ($\lambda = 461$ nm) и I_1^s-2LO ($\lambda = 467$ nm). Многоплазменная структура линий I_1^s-nLO не разрешается, так как в кристаллах с низкой концентрацией электронов ($\omega_p \ll \omega_{LO}$) время жизни τ плазмонов недостаточно велико ($\tau\omega_p < 1$) и плазмоны не являются элементарными возбуждениями кристалла. Тем не менее взаимодействие рекомбинирующего электрона и дырки с плазмой приводит к уширению линий серии I_1^s-nLO . Кривая 1 на рис. 1 недвусмысленно показывает, что в области длин волн $\lambda \approx 456$ nm имеет место суперпозиция линий I_1^s и I_1^d-2LO . Это является прямым подтверждением предположения о новой линии I_1^s и ее сателлитах. Аналогичные спектры были получены и на

других образцах ZnSe с низкой концентрацией плазмы электронов проводимости. В зависимости от соотношения концентраций центров, ответственных за линию I_1^s и линию I_1^d , наложение спектров может наблюдаться как в районе I_1^s и I_1^d-2LO ($\lambda = 456$ nm), так и в районе I_1^s-LO и I_1^d-3LO ($\lambda = 461$ nm). Несмотря на малость константы взаимодействия связанного экситона, ответственного за линию I_1^d , с плазмой свободных электронов, взаимодействие проявляется и для линии I_1^d — в уширении при концентрации плазмы $n_e \leq 10^{16}$ cm⁻³. Для сравнения укажем на спектры катодолюминесценции, представленные на рис. 1 работы [1], из которых видно сужение бесплазменных линий I_1^d-2LO при $n_e \geq 10^{17}$ cm⁻³, когда плазменный сателлит отделяется от бесплазменной линии.

В кристаллах с относительно высокой концентрацией плазмы ($n_e \approx 10^{17}$ cm⁻³, $\hbar\omega_p \approx 10$ meV) многоплазменная структура серии I_1^s-nLO разрешается (кривая 2 на

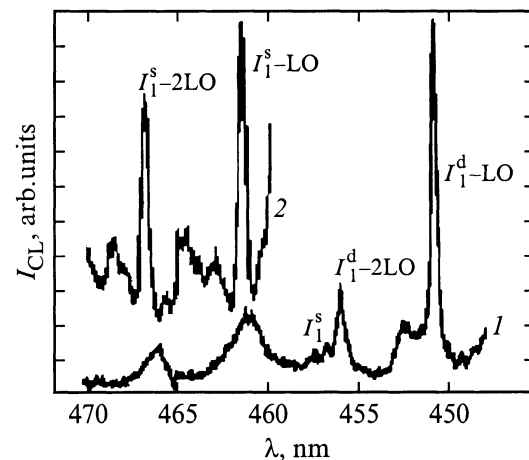


Рис. 1. Спектры катодолюминесценции кристаллов ZnSe при $T = 4.2$ К. 1 — высокоомный образец, 2 — низкоомный образец.

рис. 1), а бесплазмонные линии I_1^s-LO ($\lambda = 461.3$ nm) и I_1^s-2LO ($\lambda = 466.8$ nm) являются более узкими и интенсивными по сравнению с плазмонными сателлитами вследствие сильной дисперсии и затухания плазмонов.

Таким образом, если рассматривать широкий интервал концентраций плазмы электронов проводимости $n_e \approx 10^{14}-10^{18}$ см $^{-3}$, то на начальном этапе в области низких концентраций (в смысле выполнения неравенства $\omega_p \ll \omega_{LO}$) при переходе от $n_e \approx 10^{14}$ к 10^{16} см $^{-3}$ кулоновское взаимодействие связанных экситонов с плазмой проявляется в уширении линий $I_1^{s,d}-nLO$. Для серии I_1^s-nLO этот эффект более существен, чем для I_1^d-nLO (кривая 1 на рис. 1). Однако с дальнейшим ростом концентраций до значений $n_e \approx 10^{17}-10^{18}$ см $^{-3}$ уширение сменяется сужением линий $I_1^{s,d}-nLO$. Это происходит, когда энергия плазмона оказывается достаточно большой и плазмонный сателлит отщепляется от бесплазмонной линии.

Анализ серий $I_1^{s,d}-nLO$ показывает, что относительная интенсивность и расстояние между сателлитами в разных образцах различны. Расстояние изменяется от 31 до 32 meV, а относительная интенсивность линий I_1^s-LO и I_1^s-2LO составляет 1.2:1 (кривая 2 на рис. 1), 1:1 (кривая 1 на рис. 1 [1] и 0.9:1 (кривая 2 на рис. 1) [1]). По нашему мнению, все эти результаты обусловлены смешиванием плазмонов и LO -фононов, благодаря чему происходит перенормировка частот элементарных возбуждений кристалла и в зависимости от концентрации плазмы изменяется среднее число испущенных (на один фотон) продольных смешанных плазмон-фононов с частотами ω_+ и ω_- [2-4]. Критическими здесь оказываются величины концентрации электронов проводимости $n_e \approx 10^{16}-10^{17}$ см $^{-3}$. Частоты смешанных плазмон-фононных элементарных возбуждений определяются выражением [2]

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \omega_{LO}^2 + \omega_{p\infty}^2 \pm \left[(\omega_{LO}^2 + \omega_{p\infty}^2)^2 - 4\omega_{p\infty}^2 \omega_{TO}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (1)$$

В пределе низких концентраций плазмы, удовлетворяющих неравенству $\omega_p \ll \omega_{LO}$ ($n_e \leq 10^{16}$ см $^{-3}$), частота $\omega_+ \rightarrow \Omega_{LO}$, а $\omega_- \rightarrow \omega_p$, тогда как при выполнении обратного неравенства $\omega_p \gg \omega_{LO}$, т.е. при высоких концентрациях $n_e \geq 10^{18}$ см $^{-3}$ частота $\omega_- \rightarrow \omega_{TO} = \omega_{LO}(\varepsilon_{\infty}/\varepsilon_0)^{1/2}$, а $\omega_+ \rightarrow \omega_{p\infty}$. Здесь $\omega_p = (4\pi n_e e^2 / \varepsilon_0 m_e^*)^{1/2} = \omega_{p\infty}(\varepsilon_{\infty}/\varepsilon_0)^{1/2}$.

При $n_e \approx 10^{16}$ см $^{-3}$ энергия плазмона составляет $\hbar\omega_p = 2.9$ meV и смешиванием плазмонов и LO -фононов, согласно формуле (1), можно пренебречь. Однако при $n_e \approx 10^{17}$ см $^{-3}$ смешивание необходимо учесть. Действительно, с использованием формулы (1) и значений параметров кристалла ZnSe находим при концентрации $n_e \approx 1.7 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ и $\hbar\omega_{LO} = 31$ meV величины энергий плазмон-фононных мод: $\hbar\omega_+ = 32$ meV, $\hbar\omega_- = 11.6$ meV ($\hbar\omega_p = 12$ meV). Обе частоты ω_+ и ω_- с ростом концентрации плазмы увеличивается.

Таким образом, мы можем заключить, что наблюдаемое изменение энергии $\hbar\omega_+$ от $\hbar\omega_{LO} = 31$ meV при низкой концентрации до $\hbar\omega_+ = 32$ meV при высокой концентрации обусловлено смешиванием плазмонов и фононов. Отметим, что разброс в энергии продольных оптических фононов того же порядка величины можно встретить и в других работах (см., например, [5]). Более существенно рост концентрации от $n_e \approx 10^{16}$ до 10^{17} см $^{-3}$ сказывается на относительной интенсивности сателлитов, которая определяется средним числом N_+ и N_- , испущенных на один фотон смешанных плазмон-фононов с частотами ω_+ и ω_- . Как было отмечено в работе [1], сильное взаимодействие с плазмонами и фононами характерно для центров акцепторного или донорного типов, когда радиусы состояний электрона и дырки значительно отличаются друг от друга. При этом $N_+ \sim 1/a_+$, где a_+ — наименьший из радиусов (электрона или дырки). В соответствии с формулой (2) работы [1] находим

$$\frac{N_+}{N_{LO}} = \frac{a_{LO} \omega_{LO} \omega_+^2 - \omega_{TO}^2 \omega_{LO}^2 - \omega_p^2}{a_+ \omega_+ \omega_+^2 - \omega_-^2 \omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}. \quad (2)$$

При $n_e \leq 10^{16}$ см $^{-3}$ смешивание не происходит и $N_+ = N_{LO}$, а отношение $a_{LO}/a_+ = 1$, тогда как при $n_e = 1.7 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ находим: $N_+ = 1.3 N_{LO} a_{LO}/a_+$. Поскольку рассматриваемые концентрации далеки от предела, при котором происходит моттовский переход, то $a_{LO}/a_+ \approx 1$ и $N_+ = 1.3 N_{LO}$. Этот эффект позволяет объяснить как положение, так и относительную интенсивность линий I_1^s-nLO на спектре, представленном кривой 1 на рис. 1. Учитывая наложение серий I_1^s-nLO и I_1^d-nLO в области длин волн $\lambda = 450-470$ nm, спектр спонтанного излучения кристаллов ZnSe можно представить в виде

$$I(x) = A \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma (N_{LO}^d)^n / n!}{(x+n)^2 + \gamma^2} + B \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{\frac{\beta}{2} m} I_m(z) \frac{\gamma_1 (N_{LO}^s)^n / n!}{(x+1+n+\delta+bm)^2 + \gamma_1^2}. \quad (3)$$

Здесь $x = (\omega - \omega_0)/\omega_{LO}$, $\hbar\omega_0$ — энергия, соответствующая положению линии I_1^d-LO (450.9 nm). Все частоты вычисляются в единицах ω_{LO} , $b = \omega_p/\omega_{LO}$, $\beta = \hbar\omega_p/k_0T$, $z = N_p/\text{sh}(\beta/2)$. N_{LO} — среднее число фононов (N_p — плазмонов), испущенных на один фотон, $I_m(z)$ — функции Бесселя от мнимого аргумента. Формула (3) учитывает как стоксовы, так и антистоксовы сателлиты. При $N_p \gg 1$ огибающая многоплазмонных спутников характеризуется гауссовой функцией, полуширина которой определяется кулоновским взаимодействием с плазмой свободных электронов.

В соответствии с формулой (3) для построения теоретического спектра излучения необходимо знать ширины LO -фононных и плазмонных сателлитов γ и γ_1 , а также положение линии I_1^s , которое определяется параметром δ . Согласно полученным нами результатам,

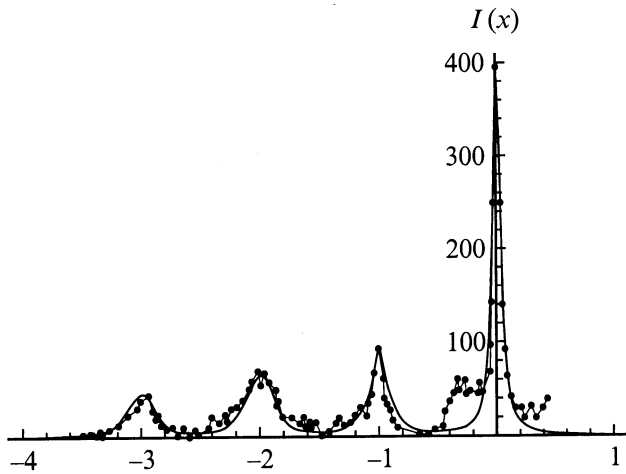


Рис. 2. Форма спектра излучения связанных экситонов в ZnSe. Рассчитанный по формуле (3) спектр — непрерывная линия. Экспериментальные данные — точки.

линия I_1^s смещена на 0.3 nm в коротковолновую область по отношению к линии I_1^d-2LO , а N_{LO}^s для серии I_1^s-nLO составляет величину порядка 2 при концентрациях плазмы $n_e \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Если использовать эти данные и при низкой концентрации плазмы, то теоретические расчеты оказываются в противоречии с экспериментом. Теоретическая серия I_1^s-nLO при $N_{LO}^s = 2$ и $\delta = 0.06$ оказывается сдвинутой в длинноволновую сторону относительно экспериментальной, а интенсивность линии I_1^s-2LO завышенной по отношению к интенсивности линии I_1^s-LO . Проблема состоит в том, что определить параметр δ непосредственно из эксперимента невозможно. Однако каким образом необходимо изменить этот параметр и константу N_{LO}^s при переходе к низким концентрациям легко понять, если учесть смешивание плазмонов и фононов. Действительно, с учетом смешивания вклад в энергию связи экситона от взаимодействия с продольными плазмон-фононами определяется формулой

$$\Delta E_B = N_+ \hbar \omega_+ + N_- \hbar \omega_- \quad (4)$$

Согласно проведенным оценкам, с ростом концентрации энергия ΔE_B (4) увеличивается, а линия I_1^s смещается в длинноволновую сторону. Таким образом, параметр δ при низкой концентрации больше, чем при высокой. Подбор параметра δ производился по лучшему согласию теоретического и экспериментального спектров (кривая I на рис. 1). Найдено, что линия I_1^s при концентрации плазмы $n_e \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ оказывается сдвинутой относительно линии I_1^d-2LO в коротковолновую сторону на величину $\delta = 0.15$ ($\delta \hbar \omega = 4.6 \text{ meV}$). Отметим, что учет дисперсии оптических фононов и разогрева плазмы оказались недостаточными для объяснения этого сдвига. Полуширины линий I_1^d-nLO могут быть определены прямо по экспериментальным данным. Для многоплазменных сателлитов полуширина $2\gamma_1$ ограничена тем условием, что многоплазменная структура в соответствии с экспериментом

не разрешена ($a/\gamma_1 < 1$). Относительная величина интенсивности серии I_1^d-nLO и I_1^s-nLO определяется константами A и B в формуле (3). Таким образом, как видно из рис. 2, при значениях параметров $A = 16$, $B = 0.25$, $b = 0.05$ ($\hbar \omega_p = 1.55 \text{ meV}$), $N_{LO}^d = 0.25$, $N_{LO}^s = 1.4$, $N_p = 3$, $\gamma_1 = 0.07$ (при меньшем значении параметра γ_1 многоплазменная структура оказывается негладкой), $\gamma = 0.04$, $T = 4.2 \text{ K}$ согласие с экспериментом оказывается удовлетворительным. Чувствительность спектров излучения и поглощения связанных экситонов к концентрации плазмы (нелинейность спектральных функций в зависимости от интенсивности облучения) может быть использована в устройствах оптической обработки информации.

Список литературы

- [1] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов. ФТТ **41**, 7, 1176 (2000).
- [2] Ф. Платцман, П. Вольф. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. Мир, М. (1975). 436 с. Гл. 5. §34.
- [3] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, Э.А. Сенокосов, Л.Э. Чиботару, М.В. Чукичев. ФТТ **33**, 1, 63 (1991).
- [4] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, М.В. Чукичев, О.М. Шаповал, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов. ФТП **28**, 12, 2113 (1994).
- [5] Д.Д. Недеогло, А.В. Симашкевич. Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка. Штиинца, Кишинев (1994).