

УДК 535.37

© 1992

УШИРЕНИЕ ЛИНИЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$

В. Г. Плеханов, А. В. Емельяненко

В широкой области концентраций ($0 < x < 1$) изучены спектры собственной люминесценции смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$, сколотых в жидком гелии. Спектры состоят из уширенных по сравнению с чистыми LiH (LiD) бесфонной линии излучения и еще более широких LO повторений ее. Анализ формы линии 2LO повторений показал, что она удовлетворительно описывается уширенным максвелловским распределением экситонов по кинетической энергии. Отсюда сделан вывод о наличии квазимпульса у свободных экситонов в смешанных кристаллах при любом значении x . Получено качественное согласие зависимости от концентрации x . Получено качественное согласие зависимости от концентрации x полуширины линий излучения, полученной в эксперименте с результатами расчета σ_{2LO} в модели виртуального кристалла с учетом флуктуации кристаллического потенциала.

Большие технологические перспективы смешанных систем (сплавов, твердых растворов и т. д.) благодаря плавному изменению в широких пределах их зонной структуры (и соответственно параметров E_g , m_v , m_c и т. д.) путем изменения состава кристаллической решетки требуют глубинного понимания их физических свойств [1]. Многочисленные исследования спектров отражения (поглощения) смешанных соединений как полупроводников, так и диэлектриков, выполненные за последние тридцать лет, позволили заключить о существовании экситонов большого радиуса в этих материалах.¹ Это заключение вытекало в первую очередь из наблюдения при низкой температуре тонкой и подчас водородоподобной структуры экситонных спектров отражения (поглощения) смешанных систем (подробнее см., например, [1, 2]). В последнее десятилетие для изучения оптических свойств смешанных кристаллов плодотворное использование отражательной спектроскопии успешно дополняется люминесцентными исследованиями этих систем. Уже результаты первых исследований [3, 4] по собственной люминесценции смешанных кристаллов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ позволили наблюдаемую при низкой температуре структуру этих спектров последовательно, хотя и на качественном уровне, интерпретировать как излучение свободных экситонов в смешанных системах. Однако дальнейшими исследованиями собственной люминесценции, выполненными в основном в 80-х годах, было показано, что основным излучательным каналом, обладающим максимальным значением квантового выхода, в A_2B_6 и A_3B_5 соединениях являются локализованные крупномасштабными флуктуациями экситоны (подробнее см. [1, 2]). Дальнейший прогресс в деле роста смешанных кристаллов A_2B_6 и A_3B_5 соединений стимулировал более тщательное исследование собственной люминесценции этих соединений. Убедительно было продемонстрировано, что как для A_2B_6 , A_3B_5 , так и для A_1B_7 смешанных со-

¹ В то же время следует отметить, что концентрационные зависимости различных параметров экситонов твердых растворов широкощелевых диэлектриков имеют ряд особенностей, не наблюдаемых в растворах с маленьким или умеренным значением E_g (особенности электрон-фононного взаимодействия, автолокализация экситонов и т. д.), — вопросы, не рассматриваемые в настоящем сообщении.

единений в широком интервале концентраций при низкой температуре характерна излучательная рекомбинация с аналогичной по структуре спектру люминесценции свободных экситонов в чистых бинарных соединениях [5-8]. Этими исследованиями было заложено основы физики свободных экситонов в смешанных системах. Более того, аккуратные измерения формы бесфононной линии излучения свободных экситонов наглядно засвидетельствовали проявление свето-экситонного взаимодействия в смешанных кристаллах A_2B_6 соединений [9, 10]. Наблюдаемые в спектрах излучения линии свободных и связанных экситонов уширяются различным образом, что, как показано в [9-11], связано в первую очередь с геометрическими размерами этих возбуждений. В частности, в последней работе в рамках модели виртуального кристалла по теории возмущения (рассматривая флуктуации кристаллического потенциала как возмущение методом Лифшица [12]) была получена аналитическая форма зависимости полуширины линии излучения свободных экситонов от состава смешанных кристаллов (см. также [5, 11] и ссылки там).

Настоящая работа посвящена первому количественному исследованию динамики свободных экситонов по спектрам собственной люминесценции диэлектрических кристаллов LiH_xD_{1-x} с чистой поверхностью. Как показывают рентгенографические исследования, проведенные в работе [13], смешанные системы LiH_xD_{1-x} образуют непрерывный ряд твердого раствора. Постоянная решетки этого твердого раствора линейно зависит от концентрации и тем самым подчиняется закону Вегарда. Именно эта зависимость лежит, как хорошо известно, в основе модели виртуального кристалла. Различие же в значении постоянной решетки LiH и LiD в то же время связывается с ангармонизмом колебаний [14]. Наличие тонкой структуры в спектрах отражения смешанных кристаллов [15] дало возможность определить соотношение $Ryd/\hbar\omega_{LO}$, равное 0.28 для LiH и ~0.5 для LiD (где Ryd — энергия связи экситона, $\hbar\omega_{LO}$ — энергия продольного оптического фонона).² Эти результаты подтолкнули по аналогии с результатами на других соединениях [3-7] к мысли о возможности существования в этих смешанных соединениях экситонов большого радиуса. Последующие и более обстоятельные исследования [16] не только подтвердили это предположение, но и показали, что, как и для многих полупроводниковых систем A_3B_5 , наблюдается незначительное уширение экситонных линий в спектрах отражения (поглощения). Наряду с этим было замечено существенное уширение линий в спектрах резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) в твердом растворе [17]. Эвристичность изучения динамики экситонов в смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} , отличающихся своими уникальными характеристиками, очевидна. Поскольку здесь в отличие от других смешанных кристаллов (кроме монокристаллов типа германия [18], алмаза [19] и, возможно, других) при замещении одного аниона другим изменяется только фононная волновая функция. Такое положение позволяет надеяться на получение более однозначных результатов особенно в смысле проверки адекватности модели виртуального кристалла реальным смешанным системам.

При возбуждении фотонами света в области фундаментального поглощения смешанных кристаллов LiH_xD_{1-x} при низкой температуре наблюдается, как и в чистых кристаллах LiH и LiD, линейчатая люминесценция³ (рис. 1). Как и ранее [8], спектр люминесценции кристаллов, сколотых в жидком гелии (о влиянии чистоты поверхности на спектры люминесценции, отражения и спектры возбуждения люминесценции см.

² Для свободных экситонов в CdS это соотношение, как хорошо известно (см., например, [2]), равно 0.74.

³ Используемая спектральная и регистрирующая аппаратура, устройство для скола кристаллов в жидком гелии, равно как и характеристики и способы выращивания используемых кристаллов, неоднократно уже описывались ранее (см., например, [16, 17, 20] и ссылки там).

Рис. 1. Спектры фотолюминесценции кристаллов LiH (1), LiH_{0.45}D_{0.55} (2) и LiD (3) при 4.2 К, сколотых в жидком гелии.

[²⁰]), состоит из относительно узкой бесфонной линии и более широких LO повторений ее. Для удобства и без потери общности на рис. 1 приведены линии только двух LO повторений. Обычно в спектре люминесценции (возбуждения ее) наблюдается до пяти LO повторений, что ранее уже подробно было описано [²⁰]. Первый же взгляд на рис. 1 говорит об идентичности структуры всех трех спектров. Отличие состоит только в различном интервале между наблюдаемыми линиями, а также в различном значении энергии начала спектра люминесценции. Первое диктуется непрерывным и плавным уменьшением энергии LO фонона при переходе от LiH к LiD. Это обусловлено одномоновым характером LO фононов в смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} при больших концентрациях изотопов. Такое заключение получено в работе [¹⁷] по спектрам РКРС. Второе вызвано фононной (преимущественно взаимодействием с LO фононами [¹⁶]) перенормировкой энергии межзонных переходов E_g . Характер изменения E_g также плавный и непрерывный, однако нелинейный [¹⁶]. Трудно не заметить уширение линий излучения экситонов в смешанных кристаллах при сравнении их с чистыми. Особенно это заметно на линиях LO повторений — эффект, уже ранее описанный на смешанных кристаллах группы A₂B₆ в работе [⁷]. В нашем случае для отдельных кристаллов уширение линий достигает трех-четырёх значений ширины линий в бинарных соединениях.

Более подробное и количественное исследование формы линий LO повторений осуществлено на примере линии 2LO повторения. Результаты этого исследования представлены на рис. 2. Здесь кривая 1 есть максвелловское распределение экситонов по кинетической энергии [²¹]

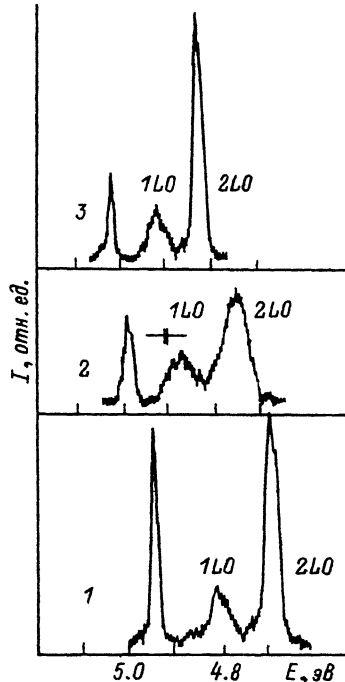
$$I = I_0 E_{кин}^{1/2} \exp(-E_{кин}/kT),$$

где $E_{кин}$ — кинетическая энергия экситонов. Кривая 2 есть результат свертки кривых Лоренца и Гаусса вида (см., например, [²²])

$$I_T(E) = \int_{-\infty}^{\infty} I_F(E') \exp\left[\frac{4 \ln 2 (E' - E)^2}{\delta^2}\right] dE', \quad (1)$$

где $I_F(E')$ — вышеуказанное максвелловское распределение экситонов, δ — гауссово уширение линии излучения благодаря разупорядочению анионов (изотопов) в кристаллической решетке.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными явно указывает на лучшее согласие с кривой 1. Существенно, что, как и раньше [²⁰], для удовлетворения результатам эксперимента необходимо допустить, что температура экситонов превосходит приблизительно в 100



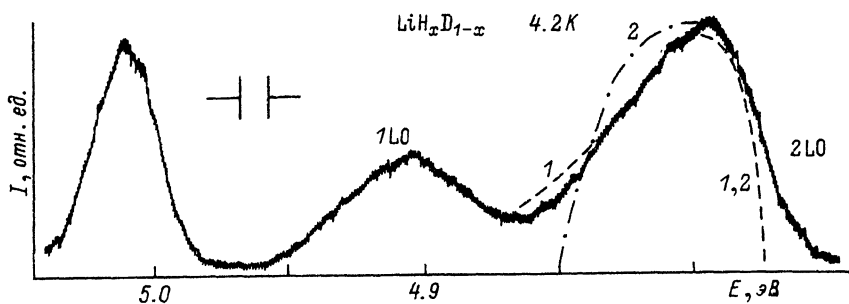


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции кристалла $\text{LiH}_{0.79}\text{D}_{0.21}$, сколотого в жидком гелии $T = 4.2 \text{ K}$.
 1 — расчет в приближении виртуального кристалла, 2 — свертка лоренциана и гауссиана.

раз температуру кристаллической решетки. Такое большое уширение вряд ли можно объяснить только ангармонизмом третьего порядка, учитывая близость значений ширин ветвей оптических фононов в LiH и LiD [17].⁴ Отсюда следует разумное предположение, что часть наблюдаемого в эксперименте уширения линий излучения несомненно вызвана разупорядочением при изотопическом замещении в анионной подрешетке. Дополнительным аргументом в пользу высказанного предположения могут служить результаты эксперимента по зависимости полуширины линии 2LO повторения от концентрации x , нанесенные на рис. 3. Здесь также прямая 1 представляет зависимость полуширины линии 2LO повторения в приближении виртуального кристалла, т. е. $\sigma = x\sigma_1 + (1-x)\sigma_2$, где σ_1 и σ_2 — полуширины линий 2LO повторения чистых LiH и LiD кристаллов. Хотя, как уже выше было замечено, изменение постоянной решетки кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ с изменением x прямо описывается моделью виртуального кристалла, тем не менее, как видно из рис. 3, только линейного приближения явно недостаточно для описания экспериментальной зависимости $\sigma_{2\text{LO}} \sim f(x)$. Гораздо ближе к результатам эксперимента находится кривая 2 — результат расчета в модели работе [11]. В рамках этой модели зависимость $\sigma_{2\text{LO}}$ от x находится по теории возмущения в приближении виртуального кристалла, но с учетом флуктуации кристаллического потенциала твердого раствора

$$\sigma = 2 [x(1-x)r_c^3 \cdot 1.4/R_{ex}]^{1/2} \Delta,$$

$$R_{ex} = xR_1 + (1-x)R_2, \quad \Delta = E_g(\text{LiD}) - E_g(\text{LiH}),$$

где r_c — размер кластера (флуктуации) (в расчетах значение r_c бралось равным постоянной решетки смешанного кристалла $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ [13]); R_{ex} — радиус экситона в смешанном кристалле, который определялся по вышеуказанной формуле. Найденные значения R_{ex} по водородоподобной формуле коррелируют с этими значениями. Рассчитанная по формуле (2) зависимость полуширины линии излучения свободных экситонов в смешанном кристалле от состава его решетки показана также на рис. 3. Там же эллипсами представлены данные эксперимента, выведенные из спектров собственной люминесценции смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$.

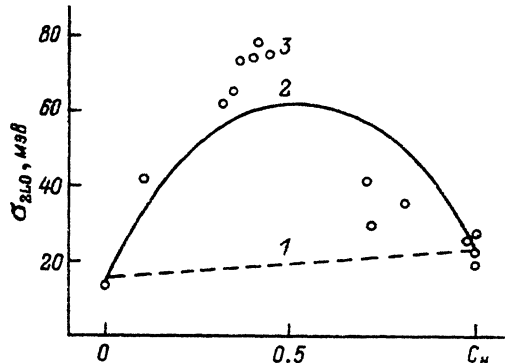
⁴ Наличие кинетической энергии у разогретых экситонов в смешанных кристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ недавно было зафиксировано в работе [1]. Попутно следует отметить, что если в работе [1] вывод о наличии квазиимпульса у свободных экситонов справедлив для малых концентраций, то в случае $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ это заключение верно для любой концентрации изотопов.

Рис. 3. Концентрационная зависимость полуширины линии люминесценции $2LO$ повторения кристаллов LiH_xD_{1-x} ,

1 — в приближении виртуального кристалла; 2 — расчет по формуле (2); 3 — эксперимент, настоящая работа.

В целом при сравнении результатов расчета и эксперимента можно отметить их неплохое согласие. Суть этого согласия заключается, во-первых, в нелинейной зависимости $\sigma_{2LO} \sim f(x)$. В то же время видно, что значения максимумов σ , найденные в теории и эксперименте, не совпадают. В последнем случае максимальное уширение линии $2LO$ повторения в кристалле LiH_xD_{1-x} наблюдается при $x = 60\%$. Это качественно согласуется, с другой стороны, с результатами работы [9]. Общим в приведенных результатах является также максимальное значение величины уширения: и в расчетах, и в эксперименте значение этого коэффициента лежит в пределах 3—4. Несмотря на неплохое совпадение расчета и эксперимента, следует оговориться, что количественного согласия результатов эксперимента с моделью работы [11] также достичь не удастся. Тем не менее подчеркнем, что представленные здесь результаты количественного исследования зависимости формы и полуширины линии излучения свободных экситонов в смешанных кристаллах, особенно в области больших концентраций, насколько нам известно, являются первыми. Несомненно нужны дополнительные исследования, чтобы получить окончательный вид зависимости $\sigma \sim (x)$. Однако уже эти первые результаты, полученные на ограниченном числе смешанных кристаллов, обладают значительной общностью. Действительно, наличие кинетической энергии у экситонов в смешанных кристаллах LiH_xD_{1-x} (а следовательно, и квазимпульса k) является еще одной и независимой демонстрацией мелких флуктуаций потенциала для локализации свободных экситонов. Одновременно с этим следует сказать, что расхождение между результатами эксперимента по уширению линий излучения свободных экситонов и линейным приближением модели виртуального кристалла прямо указывает на необходимость учета разупорядочения анионной подрешетки даже в изотопически смешанных кристаллах.

Искренне благодарим Ф. Ф. Гаврилова за возможность проведения исследования на кристаллах LiH_xD_{1-x} .



Список литературы

- [1] Optical Properties of Mixed Crystals / Ed. R. J. Elliott and I. P. Ipatova, North-Holland, Amsterdam—Oxford—Tokyo, 1988.
- [2] Nelson R. J. // Exciton / Ed. E. I. Rashba and M. D. Sturge, North-Holland, Amsterdam, 1982. P. 319—372.
- [3] Буланый П. Ф., Власенко Н. А., Ермолович И. Б. // Опт. и спектр. 1971. Т. 30. С. 299—305.
- [4] Бродин М. С., Тищенко В. П., Шевель С. Г. // ФТТ. 1975. Т. 9. № 4. С. 774—777; Плюхин А. Г. // Автореф. канд. дис. Л., 1979.
- [5] Pearah P. J., Masselink W. T., Klem J. // Phys. Rev. 1985. V. B32. N 6. P. 3857—3862.
- [6] Huang S. M., Satou Sh., Mochisuki K., Igaki K. // Jap. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. N 4. P. 674—676.
- [7] Gourdon C., Lavallard P., Permogorov S., Reznitsky A. J. // Luminescence. 1988. V. 39. P. 269—274.
- [8] Plekhanov V. G., Altukhov V. I. // Proc. Int. Conf. Laser's-82. STS Press. USA, 1983. P. 292—299.
- [9] Neu G., Mbaye A. A., Triboulet R. // Proc. 17th ICPS. Springer, New York, Berlin, Tokyo, 1984; Solid State Commun. 1984. V. 50. N 5. P. 459—461.
- [10] Mariette H., Marfaing Y., Camassel J. // Proc. 18th ICPS. World Scientific, Singapore, 1986. P. 1405—1408; Cohen E., Street R. A., Muranevich A. // Phys. Rev. 1983. V. B28. N 12. P. 7115—7124.
- [11] Singh J., Bajaj K. K. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. N 11. P. 1075—1077.
- [12] Лифшиц И. М. Избранные труды. М.: Наука, 1987.

- [13] Zimmerman W. B. // Phys. Rev. 1972. V. B5. N 12. P. 4704—4707.
[14] Мельникова Т. Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 2. С. 588—590.
[15] Ключихин А. А., Плеханов В. Г. // ФТТ. 1980. Т. 22. С. 585—588.
[16] Plekhanov V. G. // Solid State Commun. 1990. V. 76. N 1. P. 51—53.
[17] Plekhanov V. G. // Phys. Lett. 1990. V. A 148. N 5. P. 281—284.
[18] Агекян В. Ф., Аснин В. М., Крюков А. М., Марков И. И., Рудь Н. А., Степанов В. И., Чупилов А. Б. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 101—104.
[19] Collins A. T., Lawson S. C., Davies G., Kanda H. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. N 7. P. 891—894.
[20] Plekhanov V. G., Emel'yanenko A. V., Grinfelds A. U. // Phys. Lett. 1984. V. A 101. N 5, 6. P. 291—293.
[21] Гросс Е. Ф., Пермогоров С. А., Разбирин Б. С. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 5. С. 1483—1492.
[22] Bodart J. R., Feldman B. J. // Solid State Commun. 1985. V. 54. N 7. P. 581—582.

Хабаровский институт
инженеров железнодорожного транспорта

Поступило в Редакцию
26 декабря 1992 г.