

Люминесценция экситонов из флуктуационных хвостов плотности состояний в неупорядоченных твердых растворах

© А.А. Ключихин*, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук им.Б.П.Константинова,
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 14 января 1997 г.)

Рассчитана форма спектров люминесценции экситонов, локализованных флуктуациями состава, в неупорядоченных твердых растворах. Использована теоретическая модель, в которой учитываются два различных аспекта электрон-фононного взаимодействия: 1) ограничение времени жизни локализованных состояний за счет переходов (туннелирования) между состояниями хвоста с испусканием фононов, приводящее к тому, что только относительно малая доля состояний хвоста, для которых нет каналов таких переходов, оказывается заселенной в течение времени, достаточного для процесса излучения; 2) формирование спектра люминесценции этих долгоживущих излучающих состояний также обусловлено одновременным испусканием фононов. Показано, что оба эти аспекта важны для объяснения наблюдаемого сдвига максимума полосы люминесценции относительно максимума экситонной линии поглощения. Форма коротковолнового края полосы люминесценции определяется в основном зависимостью от энергии локализации количества кластеров минимальных размеров, которое быстро убывает в окрестности порога подвижности. В то же время спектр рекомбинации с испусканием фононов определяет форму длинноволнового крыла основной полосы излучения. Рассчитанная форма спектра излучения сопоставляется с полученными экспериментально спектрами люминесценции твердого раствора $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$. Оказалось, что для удовлетворительного описания экспериментальных спектров в широком диапазоне составов $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$ необходимо использовать две модели локализованного экситона: экситона, локализованного как целого (модель I), или локализованной дырки и связанного с ней кулоновским взаимодействием электрона (модель II).

Собственная люминесценция многих неупорядоченных систем [1–10] и, в частности, твердых растворов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1–8] обусловлена рекомбинацией экситонов, локализованных в ямах потенциального рельефа. Общей чертой таких систем является значительный красный сдвиг люминесценции относительно максимума экситонного поглощения, так что основная полоса излучения попадает в область малых значений коэффициента поглощения и малых значений плотности флуктуационных состояний.

Происхождение красного сдвига полосы люминесценции и соотношение спектров люминесценции и поглощения представляют собой проблемы, важные для понимания физических процессов в неупорядоченных системах. Известна большая величина этого сдвига для аморфных систем [10], которые характеризует сильное экситон-фононное взаимодействие. В случае ряда твердых растворов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ экситон-фононное взаимодействие проявляется в уширении основной полосы люминесценции и появлении ее LO-фононных повторений [1,2].

Целью данной работы является построение теории для описания положения контура полосы собственной люминесценции относительно спектра поглощения флуктуационных состояний, а также качественное обоснование подхода с помощью континуальной теории протекания и сопоставление теоретических и экспериментальных результатов для твердых растворов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

В разделе 1 работы для однозонной модели твердого раствора со слабым диагональным беспорядком полу-

чено общее выражение для плотности флуктуационных состояний хвоста. Далее представлено упрощенное решение задачи в области энергий, где состояния хвоста в нулевом приближении можно считать изолированными друг от друга. Развитый подход включает модифицированный вариационный способ вычисления зависимости плотности состояний от энергии локализации, который содержит дополнительный параметр, позволяющий применить его для описания экспериментальных данных не только в области экспоненциального измерения плотности состояний, но также в области порога подвижности, где экспоненциальная зависимость сменяется степенной. Кроме того, представлен вариант подсчета полного числа локализованных состояний, не связанный с вариационной процедурой, который дает нормировку плотности флуктуационных состояний, полученной в результате предыдущего расчета. При подсчете числа состояний за основу принято предположение, что локализованные состояния экситонов возникают во флуктуациях, имеющих характер односвязных потенциальных ям. Потенциальные ямы образуются в областях скопления избыточных по сравнению с их средней концентрацией атомов узкозонной компоненты. Требование односвязности ямы и минимальности избыточной концентрации в ее объеме приводит в пределе слабого рассеяния к ответу, следующему из теории протекания по узлам неупорядоченной подрешетки, а именно нижней границей избыточной концентрации является критическая концентрация задачи протекания по узлам подрешетки.

В случае слабого рассеяния флуктуационные ямы имеют большие размеры, и кластер избыточных атомов в такой яме имеет структуру фрактала конечного размера. Получаемые в результате значения плотности состояний хвоста согласуются с экспериментальными данными в широком диапазоне концентраций. Далее в этом разделе выведены основные соотношения между плотностью и спектральной плотностью флуктуационных состояний и вычислен спектр экситонного поглощения в области флуктуационных состояний без учета взаимодействия с колебаниями решетки.

В разделе 2 работы вычисляется контур бесфононной полосы люминесценции. Поскольку в рамках данной задачи возможность оптической рекомбинации ограничивается временем жизни экситона по отношению к переходу (туннелированию) в нижележащие состояния хвоста локализованных состояний, сопровождаемому излучением фононов [1–3], для описания люминесценции необходимо найти распределение по энергии таких состояний, для которых отсутствуют или сильно ограничены каналы безызлучательного ухода.

Иначе говоря, необходимо знать распределение пространственно изолированных локализованных состояний. В общем случае эта задача представляет собой один из аспектов квантовой теории протекания [11–22]. Изолированные состояния в решеточных моделях изучались в работах [14–16]. Как было показано в работе [16], в квантовой теории протекания возникают два типа изолированных локализованных состояний. К первому типу относятся состояния, принадлежащие изолированным атомам [14–16] (в нашем случае потенциальным ямам) и относительно небольшим их комплексам (суперкластерам), образующимся при случайном распределении атомов (потенциальных ям). Роль суперкластеров возрастает по мере приближения к порогу подвижности. Изолированные локализованные состояния другого типа обусловлены эффектами интерференции [16,19]. Однако при наличии диагонального беспорядка, который определяет распределение состояний по энергиям в рассматриваемой задаче, следует ожидать существенного подавления эффектов интерференции. В этом случае задача сводится к нахождению распределения состояний хвоста по суперкластерам в континуальной модели, т. е. к проблеме, в значительной степени аналогичной задаче протекания по перекрывающимся сферам [23–29]. Использование для вычисления распределения состояний по суперкластерам соотношений, следующих из классической теории протекания по перекрывающимся сферам, позволяет выделить те флуктуационные состояния, которые имеют максимальное время жизни и формируют бесфононную полосу люминесценции. В рамках такого подхода удается установить положение бесфононной полосы люминесценции относительно максимума бесфононной полосы поглощения основного состояния экситона и порога подвижности.

В разделе 3 описывается влияние взаимодействия экситонов как с оптическими, так и с акустическими

фононами на спектры поглощения и люминесценции локализованных экситонов. Рассмотрены две модели локализации экситона, приводящие к существенному различию во взаимодействии экситона с фононами. В первой модели предполагается, что электрон успевает адиабатически следить за движением дырки, а во второй модели электрон взаимодействует с усредненным по флуктуационной яме распределением плотности дырки. Оба эти предела, а также промежуточные варианты реализуются в твердом растворе $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$. Предварительные результаты учета экситон-фононного взаимодействия приведены в работе [3].

В последнем разделе полученные результаты используются для описания спектров люминесценции твердого раствора $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$, для которого имеются обширные экспериментальные данные [1–8].

1. Флуктуационные состояния в твердом растворе

Предполагается, что в случае бинарных растворов с анионным замещением определяющим является флуктуационный потенциал для состояний валентной зоны. В этом случае, учитывая, что эффективная масса дырки, как правило, существенно превышает массу электрона в зоне проводимости, можно предположить два механизма локализации экситона: I) локализация центра тяжести экситона и II) локализация дырки, с которой электрон связан кулоновским взаимодействием. Оба эти варианта будут далее рассмотрены одновременно и приводят к близким результатам при вычислении плотности локализованных состояний, но они отличаются весьма существенно при рассмотрении взаимодействия с колебаниями решетки.

1) Гамильтониан и плотность состояний в однозонной модели. Будем считать, что макроскопический объем V твердого раствора, состоящий из N узлов кристаллической решетки, случайным образом заполняется атомами двух сортов A и B . Средние числа атомов A и B в объеме V равны соответственно $N_A = cN$ и $N_B = (1 - c)N$, где c — концентрация атомов A . Однозонный гамильтониан этой системы записывается в виде

$$H = - \sum_{n,m} \Psi_n W_m (\Psi_{n+m} - \Psi_n) + \sum_n E_n \Psi_n^2, \quad (1)$$

где Ψ_n — будем считать вещественными. Недиагональные матричные элементы W_m считаются одинаковыми для атомов обоих сортов, а диагональный матричный элемент E_n принимает значение E_A , если узел занят атомом A , и E_B в противоположном случае. В предельных случаях $c = 0$ и 1 гамильтониан (1) сводится к гамильтониану совершенного кристалла B или A соответственно. При этом все E_n заменяются на $E_n = E_A$ или E_B .

Положение дна зоны твердого раствора в приближении виртуального кристалла связано со средним значе-

нием E_n в узле

$$\langle E \rangle_G = cE_A + (1 - c)E_B. \quad (2)$$

Энергия ω также отсчитывается от положения дна зоны E_G , причем $\omega > 0$ для локализованных состояний, тогда диагональные матричные элементы можно представить как

$$\Delta_n = E_n - E_G, \quad (3)$$

где величина Δ_n зависит теперь и от концентрации твердого раствора.

Задача вычисления собственных функций и собственных значений гамильтониана кристалла при неупорядоченном расположении атомов двух сортов является линейной, и решение ее получается в результате диагонализации матрицы ранга N , каждая строка которой выглядит как

$$\omega_\lambda \varphi_\lambda^\Delta(\mathbf{n}) + \sum_{\mathbf{m}} (H_{\mathbf{nm}}^0 - \Delta_n \delta_{\mathbf{nm}}) \varphi_\lambda^\Delta(\mathbf{m}) = 0. \quad (4)$$

Мы обозначим собственное значение уравнения (4) для фиксированного набора Δ_n как ω_λ^Δ . Функции φ_λ^Δ для связанных состояний всегда могут быть выбраны нормированными на единицу. Спектр неупорядоченной системы находится как результат усреднения по всем возможным вариантам заполнения узлов. Это приводит к выражению для полной усредненной плотности состояний в виде суммы по всем типам состояний λ и всем реализациям Δ_n с учетом их веса P_Δ

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\Delta} P_\Delta \sum_{\lambda} d\tau \sum_{\mathbf{n}} |\varphi_\lambda^\Delta(\mathbf{n})|^2 \times \exp\{-i[\omega + H^0 - \Delta]_{\lambda\lambda}\tau\}. \quad (5)$$

Интегрирования в (5) по τ можно выполнить в общем виде, что дает полное выражение для $\rho(\omega)$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\Delta} P_\Delta \sum_{\mathbf{n}} \text{Im} G_{\mathbf{nn}}(\omega) = \sum_{\Delta} P_\Delta \sum_{\lambda} \sum_{\mathbf{n}} |\varphi_\lambda^\Delta(\mathbf{n})|^2 \delta(\omega - \omega_\lambda^\Delta). \quad (6)$$

Здесь $G_{\mathbf{nn}}(\omega)$ диагональный матричный элемент функции Грина центра масс экситона (модель I) или дырки (модель II).

Полученное выражение является строгим определением плотности состояний неупорядоченной системы, описываемой гамильтонианом (1), т.е. двухкомпонентного твердого раствора $A_c B_{(1-c)}$.

а) Приближенное описание зависимости $\rho(\omega)$. Для описания зависимости $\rho(\omega)$ в окрестности порога подвижности предположим, что в нулевом приближении все состояния с энергией локализации ω_j , превышающей некоторую энергию ω_0 , можно считать

локализованными и достаточно изолированными друг от друга. Величина ω_0 , измеряемая относительно E_G , должна быть выбрана таким образом, чтобы полное число состояний с энергией, превышающей это значение,

$$\mathcal{N}(\omega_0) = \int_{\omega_0}^{E_L} \rho(\omega) d\omega, \quad (7)$$

где E_L — граница Лифшица для твердого раствора, удовлетворяло бы условию

$$\mathcal{N}(\omega_0) a^3 \ll 1. \quad (8)$$

Здесь $a \approx \sqrt{\hbar^2/2M\omega_0}$ определяет характерную длину экспоненциального спада волновой функции изолированной ямы за пределами ямы. В тех случаях, когда размер потенциальной ямы оказывается сравнимым с этой величиной, для оценки размера состояния необходимо использовать сумму радиуса ямы и a .

Величина ω_0 в дальнейшем рассмотрении играет роль верхней границы области применимости теории и важного ее параметра, который будет использоваться для варьирования зависимости $\rho(\omega)$ в окрестности порога подвижности. По величине ω_0 и положение порога подвижности ω_{ME} оказываются величинами одного порядка, и обе они заметно больше урбаховского параметра ε_U , который определяет экспоненциальный закон убывания плотности локализованных состояний в области энергий, превышающих ω_{ME} .

Для вычисления зависимости $\rho(\omega)$ используем приближение эффективной массы и предположение Гальперина–Лэкса о возможности описания локализованных состояний усредненной волновой функцией [30,31]. Рассмотрим такие флуктуационные ямы, которые превышают по своей мощности компактный кластер, необходимый для образования локализованного состояния глубокой ω_0 . Используя подход, развитый в работах [32,33], получаем

$$\rho(\omega) \sim \frac{1}{v_0 \sqrt{2\pi\gamma^2(\omega)}} \exp\left\{ \int \frac{d^3r}{v_0} \left[\ln\left(\frac{c}{c+p(r)}\right)^{c+p(r)} \times \left(\frac{1-c}{1-c-p(r)}\right)^{1-c-p(r)} \right] \right\}, \quad (9)$$

$$\gamma^2(\omega) = \frac{m_2}{\left[\int \frac{d^3r}{v_0} \varphi_{ir}^2(r) \right]^2}, \quad (10)$$

$$m_2 = \Delta^2 \int \frac{d^3r}{v_0} (\varphi_{ir}^2(r))^2 [c+p(r)][1-c-p(r)], \quad (11)$$

$v_0 = V/N$ — объем, приходящийся на атом в решетке, причем $\Delta = |E_B - E_A|$. Локальные значения концентрации атомов, являющихся центрами притяжения и

отталкивания, описываются выражениями $[c + p(r)]$ и $[1 - c - p(r)]$ соответственно. Используя отклонение концентрации центров притяжения от среднего $p(r)$, самосогласованную потенциальную яму $U_{tr}(r)$ можно описать выражением

$$U_{tr}(r) = -\Delta p(r), \tag{12}$$

где

$$p(r) = \begin{cases} (1 - c), & r \leq R_0 \\ (1 - c) \left[1 - \frac{\exp(-t \varphi_{tr}^2 \Delta)}{c + (1 - c) \exp(-t \varphi_{tr}^2 \Delta)} \right], & r > R_0 \end{cases}, \tag{13}$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2M[(1 - c)\Delta - \omega_0]}} \left[\pi - \arctg \sqrt{\frac{(1 - c)\Delta - \omega_0}{\omega_0}} \right]. \tag{14}$$

Функция $\varphi_{tr}(r)$ находится в результате решения уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + \omega - U_{tr}(r) \right\} \varphi_{tr}(r) = 0. \tag{15}$$

Развитый подход предполагает, что локализация происходит в односвязных областях, где потенциальная энергия имеет знак притяжения для рассматриваемой частицы. Потенциальные ямы, в которых образуется локализованное состояние, можно рассматривать как области, в пределах которых возможно классическое протекание частицы, имеющей полную энергию ω . Эти пределы ограничиваются условием

$$\omega - U_{tr}(r) \leq 0. \tag{16}$$

Поскольку в рассматриваемой задаче потенциальные ямы образуются за счет короткодействующего потенциала, область, ограниченная условием (16), охватывает практически всю потенциальную яму. Компактные кластеры соответствуют случаю, когда область классического протекания занимает весь объем потенциальной ямы. Тот факт, что сферический компактный кластер определен однозначно и представляет собой наиболее вероятную конфигурацию, приводящую к локализации, допускает однозначный выбор пробной волновой функции в вариационной задаче. Однако для получения абсолютной величины плотности состояний оказывается необходимым учесть с максимально возможной точностью все возможные типы потенциальных ям, приводящих к образованию локализованного состояния.

б) Оценка величины $\rho(\omega)$, фрактальные кластеры. Компактное заполнение объема кластера центрами притяжения не является обязательным условием для реализации потенциальной ямы, приводящей к локализации. Более общий случай представляют собой кластеры, в которых избыточная концентрация центров притяжения, усредненная по объему этого кластера, p ,

меньше ее максимального значения $(1 - c)$, приводящего к компактному заполнению.

Вероятность реализации кластера, содержащего n_ω узлов решетки, в пределах которого избыточное число центров притяжения равно $n_p(\omega) \equiv n_p = n_\omega p$, одинакова для всех вариантов реализации и равна

$$c^{n_A} (1 - c)^{n_B}, \tag{17}$$

где $n_A = n_\omega(c + \bar{p}) = (n_c + n_{\bar{p}})$ и $n_B = n_\omega(1 - c - \bar{p}) = (1 - n_c - n_{\bar{p}})$ — числа атомов A и B в кластере. Можно предположить, что число избыточных атомов притяжения $n_p(\omega)$ есть величина, сравнимая с размером компактного кластера n_ω^{comp} , приводящего к той же глубине локализации. Тогда вероятность реализации (17) будет существенно меньше вероятности реализации компактного кластера $c^{n_\omega^{comp}}$ при том же значении энергии локализации. Принимая во внимание то, что для слабого рассеяния $n_\omega \gg 1$, для числа вариантов реализации мы получим большую величину

$$\frac{n_\omega!}{n_A! n_B!}, \tag{18}$$

которая может компенсировать малую вероятность отдельной реализации (17). Вклад кластеров, содержащих $n_{\bar{p}}$ избыточных центров притяжения, можно представить в виде [33]

$$\rho(\omega) \approx \frac{1}{v_0 \Delta} \sqrt{\frac{n_\omega}{2\pi(c + \bar{p})(1 - c - \bar{p})}} \times \exp \left[n_\omega \ln \left\{ \left(\frac{c}{c + \bar{p}} \right)^{(c + \bar{p})} \left(\frac{1 - c}{1 - c - \bar{p}} \right)^{(1 - c - \bar{p})} \right\} \right]. \tag{19}$$

Полученное выражение имеет очевидное сходство по своей структуре с выражением (9). Оно обладает свойством быстро убывать с ростом \bar{p} , поэтому необходимо найти такие кластеры, которые при минимальном допустимом значении \bar{p} дают состояние с данной энергией локализации.

Избыточные атомы A , число которых есть $n_{\bar{p}}$, должны образовать односвязную потенциальную яму в пределах кластера, занимающего n_ω узлов, т.е. они должны образовать кластер, совпадающий по размерам с рассматриваемым и удовлетворяющий условию классического протекания для узельной задачи на данной решетке. Этого можно достичь при значениях \bar{p} , которые для кластеров большого размера $n_\omega \gg 1$ близки к p_c — критической концентрации в задаче протекания по узлам данной решетки (подрешетки). Тогда подстановка $\bar{p} = p_c$ в (19) дает оценку для плотности состояний за счет флуктуационных ям, в объеме которых содержится $n_{\bar{p}}$ избыточных атомов сорта A , что достаточно для того, чтобы в подавляющем числе вариантов реализации было возможно классическое протекание по избыточным узлам. Область классического протекания в пределах кластера имеет при этом структуру фрактала конечного размера.

Для оценки величины плотности состояний необходимо найти вероятности образования таких фрактальных кластеров. Оценки размеров потенциальных ям, необходимых для образования локализованного состояния, которое описывается безузельной волновой функцией, основываются на универсальных особенностях поведения собственных функций уравнения Шредингера в области, где потенциальная энергия имеет знак притяжения [34,35]. Для потенциальных ям простейших форм имеются точные результаты [35], которые показывают, что критерий появления первого состояния слабо зависит от формы ямы и определяется соотношением между глубиной потенциальной ямы и ее размерами. В частности, для компактного кластера сферической формы в приближении эффективной массы общий подход [35] к оценке критического размера дает точный результат, который можно получить из (14) при $\omega_0 \rightarrow 0$ и представить в виде соотношения между критической глубиной потенциальной ямы E_{cr} , имеющей объем v_0 размером ямы n_{cr}^{comp} и ее глубиной $(1 - c)\Delta$:

$$[n_{cr}^{comp}]^{2/3} (1 - c) \Delta = E_{cr}, \quad (20)$$

где

$$E_{cr} = \frac{\pi^2}{4} \frac{\hbar^2}{2M \left(\frac{3}{4\pi} v_0\right)^{2/3}}. \quad (21)$$

Для потенциальных ям, имеющих структуру фрактала, до настоящего времени не существует рецептов ни для оценки критических размеров кластеров, ни для оценки размеров при конечной глубине энергии локализации. Мы проведем оценку, предполагая, что форма потенциальной ямы не играет роли. В случае кластера, состоящего из n_ω узлов и содержащего $n_\omega p_c$ избыточных центров притяжения, потенциальная яма занимает лишь часть его объема. Поскольку в таком кластере имеется еще $n_\omega c$ атомов того же сорта, максимальный объем, который можно приписать яме и который может занимать волновая функция без экспоненциального затухания, составляет $n_\omega (c + p_c)$ узлов. Средний уровень потенциальной энергии в этом объеме будет равен $\Delta p_c / (c + p_c)$. Тогда вместо (14) можно написать соотношение, связывающее n_ω и ω ,

$$\begin{aligned} & [n_\omega (c + p_c)]^{2/3} \left[\frac{p_c}{c + p_c} (\Delta - \omega) \right] \\ &= \frac{4E_{cr}}{\pi^2} \left[\pi - \arctg \left\{ \sqrt{\frac{p_c}{c + p_c} \Delta / \omega - 1} \right\} \right]^2. \end{aligned} \quad (22)$$

Отсюда следует, что число узлов в кластере равно

$$\begin{aligned} n_\omega &= \frac{1}{(c + p_c)} \left[\frac{E_{cr}}{\frac{p_c}{c + p_c} \Delta - \omega} \right]^{3/2} \\ &\times \left[2 - \frac{\pi}{2} \arctg \left\{ \sqrt{\frac{p_c}{c + p_c} \frac{\Delta}{\omega} - 1} \right\} \right]^3. \end{aligned} \quad (23)$$

Полученное соотношение при $c \rightarrow (1 - p_c)$ переходит в точный результат для компактного сферического кластера. Заметим, что в пределе $c \ll p_c$ необходимо учесть, что фрактальная размерность $D_f < 3$. Окончательно для оценки величины плотности получаем выражение [33]

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &\approx \frac{1}{v_0 \Delta} \sqrt{\frac{n_\omega}{2\pi(c + p_c)(1 - c - p_c)}} \left\{ \left(\frac{c}{c + p_c} \right)^{(c+p_c)} \right. \\ &\times \left. \left(\frac{1 - c}{1 - c - p_c} \right)^{(1-c-p_c)} \right\}^{n_\omega}. \end{aligned} \quad (24)$$

Величину ω мы выберем таким образом, чтобы $\rho(\omega)$ можно было сравнить с экспериментальными данными. Поскольку прямые измерения $\rho(\omega)$ для твердых растворов отсутствуют, а имеющиеся оптические данные относятся к спектральной плотности, для выбора подходящего значения ω важен тот факт, что величиной, наиболее тесно связанной с $\rho(\omega)$, оказывается полуширина полосы основного состояния экситона, что требует выбрать значение $\omega \approx \omega_{max}$, где ω_{max} — положение максимума бесфононной полосы поглощения экситона.

Отметим, что выражения (9) и (24) имеют практически совпадающие зависимости от энергии в урбаховской области. Мы используем далее (24) для нахождения коэффициента пропорциональности в (9), сравнивая эти функции в области максимума коэффициента поглощения, что дает возможность получить зависимость $\rho(\omega)$, пригодную для описания экспериментальных данных.

2) Спектральная плотность (коэффициент поглощения). Как известно, в случае идеального кристалла оптическое поглощение в области основного состояния экситона описывается его спектральной плотностью, которая записывается в виде

$$\alpha_{1s}(\omega) = \frac{v_0}{\pi} |\psi_{1s(0)}|^2 \text{Im } G_{00}(\omega - E_{1s} - i\delta), \quad (25)$$

где

$$G_{kk}(\omega - E_{1s}) = \frac{1}{\omega - \frac{\hbar^2}{2M} k^2 - E_{1s} - i\delta}.$$

Здесь E_{1s} и $\psi_{1s}(r = 0)$ есть собственное значение и собственная функция основного состояния экситона. Как было принято ранее, начало отсчета энергии совпадает с дном зоны $1s$ -состояния экситона E_G , так что $E_{\lambda=1s} = 0$. Для вычисления спектра экситона в рамках модели I, когда флуктуационный потенциал действует только на центр масс экситона, достаточно найти усредненную по реализациям флуктуационного потенциала Фурье-компоненту одночастичной функции Грина центра масс $\langle \text{Im } G_{kk}(\omega) \rangle$ при $k \rightarrow 0$ и подставить ее в выражение (25). В случае модели II при условии, что борковский радиус электрона существенно больше радиуса локализованной дырки, мы снова приходим к аналогичному выражению с той лишь разницей, что в этом случае E_{1s} и $\psi_{1s}(r = 0)$ представляют собой собственные значения и

собственные функции кулоновского спектра электрона и M — массу дырки.

В обоих случаях мнимая часть одночастичной функции Грина представляет собой диагональный матричный элемент, полученный в результате двухкратного преобразования Фурье выражения (6). В общем случае его можно записать в форме

$$\langle \text{Im } G_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega) \rangle = \frac{\tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)}{\left[\omega - \frac{\hbar^2}{2M} \mathbf{k}^2 - \Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega) \right]^2 + \tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^2(\omega)}, \quad (26)$$

где $\tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ и $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ связаны дисперсионным соотношением, что обеспечивает правильную нормировку выражения для спектральной плотности. В области локализованных состояний, когда выполняется условие (8), эти функции представляют собой мнимую и вещественную части матрицы рассеяния [34,35], усредненной по конфигурации. Если в каждой флуктуационной яме образуется лишь одно локализованное состояние, соотношение между $\tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ и $\rho(\omega)$ имеет вид

$$\tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega) = \frac{6\nu_0}{\pi^3} \Delta^2 \sqrt{(\omega/\Delta)} \left(\frac{E_{\text{cr}}}{\Delta} \right)^{3/2} |I_1(\mathbf{k})|^2 \rho(\omega), \quad (27)$$

где зависимость $\rho(\omega)$ дается соотношением (9), а коэффициент пропорциональности находится из сравнения (9) и (24)

$$I_1(\mathbf{k}) = \left(\frac{2M\omega}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \varphi_{tr}(\mathbf{r}), \quad (28)$$

причем при $k = 0$

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_{tr}(\mathbf{r}) = \frac{\Delta}{\omega} \int d^3\mathbf{r} \varphi_{tr}(\mathbf{r}) p(\mathbf{r}), \quad (29)$$

поскольку $p(\mathbf{r})$ описывает конфигурацию флуктуационной ямы и связано с $\varphi_{tr}(\mathbf{r})$ уравнением движения (15). Полученный результат (27) дает возможность найти мнимую часть матрицы рассеяния в интересующей нас области.

Значительно более сложной задачей является нахождение функции $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$, поскольку для этого необходимо знать $\tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ в широкой области спектра, после чего функция $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ может быть вычислена при помощи дисперсионного соотношения. В отличие от $\tau_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$, которая в области $\omega > \omega_0$ изменяется по экспоненциальному закону, вещественная часть матрицы рассеяния $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ убывает с ростом ω медленно, по степенному закону, стремясь в пределе больших ω к нулю как $1/\omega$. Поэтому для приближенного описания спектральной плотности в относительно узкой области энергий в окрестности ее максимума можно заменить $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\omega)$ на постоянную величину $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^0$. В результате получаем при $k \approx 0$

$$\langle \text{Im } G_{00}(\omega) \rangle \approx \frac{\tau_{00}(\omega)}{\left[\omega - \Delta_{00}^0 \right]^2 + \tau_{00}^2(\omega)}, \quad (30)$$

где Δ_{00}^0 выбирается таким образом, чтобы совместить положения экспериментального и теоретического максимума $1s$ -состояния экситона в спектре поглощения ω_{max} . Выражение (30) позволяет описать контур полосы $1s$ -состояния экситона в модели I или локализованной дырки и связанного с ней кулоновским потенциалом электрона в модели II в области $\omega \geq \omega_0$, т.е. основную часть бесфононной полосы поглощения.

3) Связь параметров модели с экспериментальными данными. Основными параметрами задачи, которые определяют урбаховские наклоны и полуширины бесфононной полосы основного состояния экситона, являются Δ и Δ/E_{cr} и величина p_c , которая считалась равной 0,2, что с хорошей точностью совпадает с критической концентрацией для гранцентрированной подрешетки [36]. Экспериментальные значения урбаховских наклонов были получены из измерений коэффициентов поглощения [1,8]. Данные по полуширинам полос при различных концентрациях оценивались по результатам экспериментальных измерений [1] с учетом того обстоятельства, что наблюдаемые полуширины имеют вклад, обусловленный экситон-фононным взаимодействием (см. далее). Дополнительный параметр ω_0 влияет на форму полосы основного состояния экситона в области ее коротковолнового крыла. Из возможных значений ω_0 , которые удовлетворяют условию (8), выбирались те, которые приводили к форме коротковолнового крыла полос, наиболее близко соответствовавшей экспериментальным данным.

Анализ положения максимума полосы основного состояния экситона [1,8] показал, что концентрационная зависимость сдвига максимума включает в себя линейное слагаемое и нелинейную составляющую, которая носит название прогиба дна зоны [37,38] и имеет вид $bc(1-c)$. С учетом этого положение дна зоны можно записать в виде

$$E_G = \langle E \rangle_G - bc(1 - c).$$

В рассматриваемой модели нелинейный вклад может быть найден как первая поправка к положению дна зоны за счет рассеяния на одноузельных флуктуациях. Такой подход, однако, не обеспечивает для многих твердых растворов количественного описания прогиба. Современная теория, приводящая к количественному согласию прогибов запрещенных зон твердых растворов, которые включают вклады двух зон [37,38], требует весьма совершенных моделей и значительных по объему вычислений. Учитывая этот факт, а также то обстоятельство, что аккуратные вычисления концентрационной зависимости прогиба [37,38] сохраняют приведенный выше вид, будем считать величину b параметром теории и примем для нее значение, найденное в [1,8] из экспериментальных данных. Как было показано в [1,8], концентрационная зависимость сдвига максимума включает в себя и нелинейную несимметричную относительно точки $c = 0.5$ составляющую. Параметр Δ_{00}^0 определяет положение максимума полосы относительно края запрещенной зо-

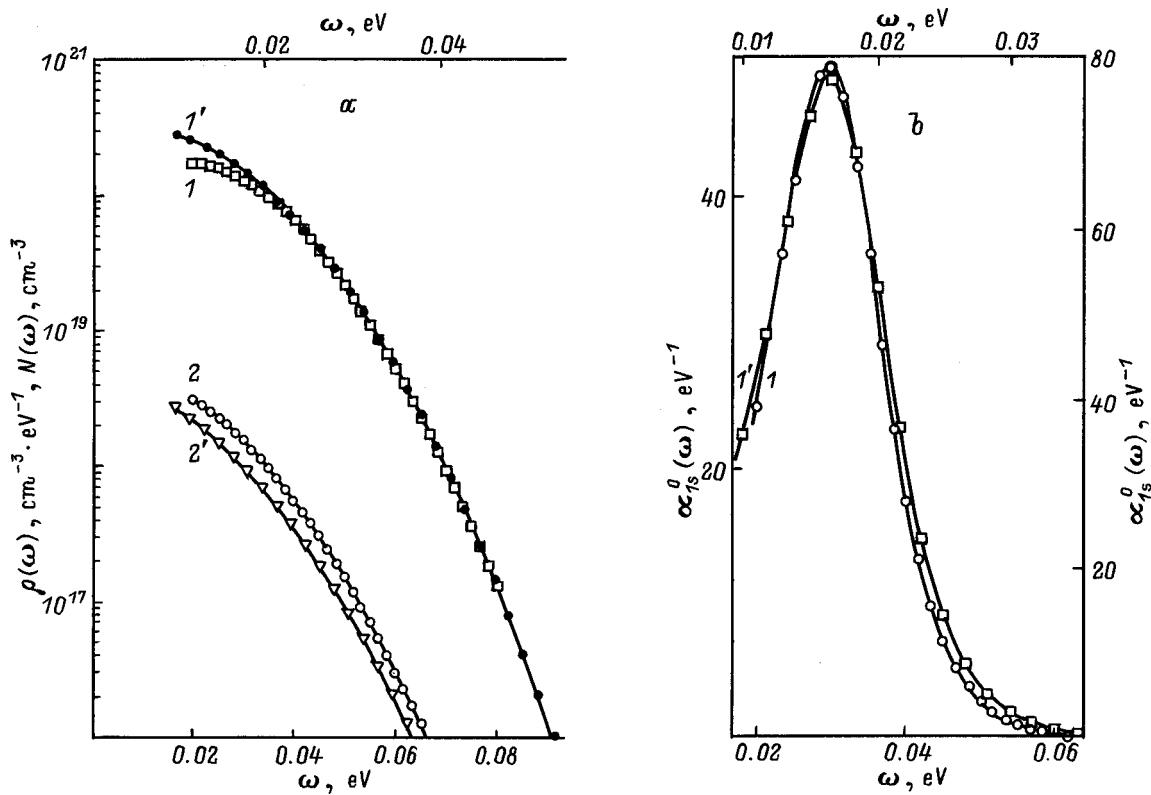


Рис. 1. а) Вычисленные плотность состояний $\rho(\omega)$ (1, 1') и интегральная плотность $N(\omega)$ (2, 2') флуктуационных хвостов основного состояния экситона в твердом растворе $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$. $c = 0.2$ (1, 2) (нижняя шкала энергий) и 0.51 (1', 2') (верхняя шкала энергий). б) Спектральная плотность основного состояния экситона твердого раствора $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$ $\alpha_{1s}^0(\omega)$ без учета взаимодействия с фононами. $c = 0.2$ (1) (нижняя шкала энергий, левая шкала ординат) и 0.51 (1') (верхняя шкала энергий, правая шкала ординат).

ны, найденного с учетом симметричного прогиба ее зависимости от концентрации, и представляет собой несимметричную составляющую прогиба. Его величина выбиралась таким образом, чтобы положение максимума полосы $1s$ -состояния с учетом взаимодействия с решеткой соответствовало экспериментальным данным.

Результаты вычислений плотности и интегральной плотности состояний для двух значений концентрации приведены на рис. 1, а. Полосы спектральной плотности основного состояния экситона для тех же значений концентрации приведены на рис. 1, б. Используемые в вычислениях значения Δ и $\Delta/E_{\text{ст}}$ оказались равными 0.6 ± 0.02 eV и 0.28 ± 0.015 соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что кривые практически совмещаются в широкой области энергий путем изменения масштаба энергий.

2. Бесфононная полоса люминесценции

Как было показано в разделе 1 этой работы, флуктуационные потенциальные ямы, приводящие к локализации экситона, могут быть представлены в виде кластеров атомов узкозонной компоненты твердого раствора, при-

чем за образование флуктуационных состояний в данной модели ответствен диагональный беспорядок. Проведенное выше рассмотрение предполагает, что флуктуационные потенциальные ямы хаотически распределены по объему кристалла и состояния изолированы друг от друга. Это справедливо пока энергия локализации достаточно велика. В данном разделе мы разовьем подход к проблеме люминесценции, учитывающей образование суперкластеров, который основан на аналогии задачи протекания по флуктуационным состояниям и задачи классической теории протекания по перекрывающимся сферам.

1) Классификация локализованных состояний. Для качественного описания локализованных состояний при приближении к порогу подвижности с использованием классической теории протекания удобно использовать представление теории сильной связи. Этот подход предполагает, что все состояния с энергией локализации ω_j , превышающей энергию ω_0 , можно считать в нулевом приближении локализованными и изолированными друг от друга и описывать волновой функцией вида $\phi_{\omega_j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, принадлежащей потенциальной яме с центром в точке \mathbf{r}_j .

Будем считать, что для каждого локализованного состояния можно указать сферу радиуса $R_{\text{int}} > a$, такую,

что если при данной концентрации локализованных состояний в пределах объема сферы $4\pi R_{\text{int}}^3/3$ в среднем находится более чем одна потенциальная яма, то волновые функции состояний этих ям будут зависеть от их взаимного расположения. Величина R_{int} не может превышать такое расстояние между двумя ямами, при котором время экситон-фононного перехода между ними составляет величину порядка радиационного времени жизни экситона.

Волновые функции суперкластеров, образованных потенциальными ямами, расположенными на расстояниях, меньших R_{int} , в приближении сильной связи представим в виде линейных комбинаций волновых функций изолированных ям

$$\Psi_{\sigma}^s(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s c_{\sigma}^j \phi_{\omega_j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

Здесь $|c_{\sigma}^j| \sim \sqrt{(1/s)}$ — собственная функция задачи сильной связи, соответствующая собственному значению ω_{σ} , s — размер суперкластера, т.е. число потенциальных ям, образовавших его. Эффективное смешивание волновых функций разных ям будет иметь место, если весь набор исходных энергий локализации в отдельных ямах ω_j заключен в таком интервале $\delta\omega$, что матричный элемент взаимодействия V_{ij} , возникающий за счет взаимного проникновения волновых функций в соседние ямы, удовлетворяет условию $2Z|V_{ij}| \approx \delta\omega$, где Z — среднее число соседних ям в пределах суперкластера. Если возникающие при этом поправки к собственным значениям меньше самих собственных значений, т.е. $|\delta\omega_j| < \omega_j$, то плотность состояний, сформированная диагональным беспорядком, не изменится существенно в результате ее перераспределения из-за учета недиагонального беспорядка.

Теория протекания по перекрывающимся сферам [23–29] дает зависимость от числа сфер в рассматриваемом объеме таких характеристик, как $\langle n_s \rangle$, представляющих собой среднее количество кластеров, состоящих из s перекрывающихся сфер в расчете на одну сферу. Применительно к рассматриваемой задаче можно сказать, что $\langle n_1 \rangle$ представляет собой количество изолированных локализованных потенциальных ям, $\langle n_2 \rangle$ — количество суперкластеров, состоящих из парных ям и т.д. Используя известное выражение для $\langle n_1 \rangle$ [23–28], получаем применительно к данной задаче соотношение

$$\langle n_1(\omega) \rangle \approx \exp\left(-[R_{\text{int}}/\overline{r(\omega)}]^3\right) \equiv \exp\{-2\mathcal{P}(\omega)\}. \quad (31)$$

Здесь

$$\overline{r(\omega)} = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\mathcal{N}(\omega)}\right)^{(1/3)}. \quad (32)$$

и $\langle n_1(\omega) \rangle \equiv \langle n_1(\mathcal{N}(\omega)) \rangle$. Концентрация потенциальных ям $\mathcal{N}(\omega)$ с энергией локализации, ограниченной с одной стороны величиной ω , а с другой — границей Лифшица, определяется соотношением вида (7). Функция

$\mathcal{P}(\omega)$ представляет собой плотность локализованных экситонов в единицах первого вириального коэффициента. В классической теории протекания данные различных авторов по величине критического значения плотности для протекания по сферам собраны в работе [27]. Эти значения заключены в интервале $1.17 \geq \mathcal{P}_{\text{cr}}^{\text{cl}} \geq 1.40$. Из сравнения (31) и (32) видно, что критическое значение $\mathcal{P}(\omega_{ME})$ в нашем случае зависит от величины введенного параметра R_{int} и значения интегральной плотности на пороге протекания $\mathcal{N}(\omega_{ME})$.

Разложение по степеням концентрации сфер в области малых концентраций для пяти первых $\langle n_s \rangle$ было получено в работе [27]. Для использования этих функций в области порога протекания мы провели следующие экстраполяции полученных там рядов для $s = 2, 3, 4$:

$$\langle n_2(\omega) \rangle = \mathcal{P}(\omega) \exp\{-3.073\mathcal{P}(\omega)\},$$

$$\langle n_3(\omega) \rangle = 1.375\mathcal{P}^2(\omega) \exp\{-4.09\mathcal{P}(\omega)\},$$

$$\langle n_4(\omega) \rangle = 2.1842\mathcal{P}^3(\omega) \exp\{-5.084\mathcal{P}(\omega)\},$$

Разложение полученных выражений по степеням $\mathcal{P}(\omega)$ приводит к результатам, которые с высокой точностью совпадают с рядами из [27]. Результаты численных расчетов функции $P_3(p_{\text{норм}})$ в [23] позволяют оценить точность приведенной экстраполяции для функции $\langle n_2(\omega) \rangle$, которая важна для дальнейших вычислений. Функция $P_3 = 1 - \langle n_1 \rangle - 2\langle n_2 \rangle$ дает вероятность того, что случайно выбранная потенциальная яма принадлежит суперкластеру с размером $s \geq 3$. Сравнение функции, полученной с помощью экстраполяции, и результатов вычислений [23] показало хорошее согласие в наиболее важной области $p_{\text{норм}} > 0.1$. Величина $p_{\text{норм}}$ связана с $\mathcal{P}(\omega)$ соотношением $p_{\text{норм}} = \mathcal{P}(\omega)/8$.

2) Времена жизни локализованных состояний. Рассмотрим простейшую из возможных ситуаций, считая, что локализованное состояние может либо излучательно рекомбинировать, либо перейти в другое состояние, расположенное по энергии ниже, излучив при этом некоторое количество фононов. При этом будем пренебрегать взаимодействием между двумя или большим числом реально возбужденных экситонов, считая, что степень заполнения состояний близка к нулю как следствие слабости возбуждения. Используя классификацию локализованных состояний по их принадлежности к суперкластерам разного размера, можно утверждать, что состояния, принадлежащие к единичным ямам, могут только рекомбинировать. Состояния, принадлежащие к парным суперкластерам $s = 2$, делятся на два типа: одно из них (нижнее) при нулевой температуре также может только рекомбинировать, в то время как второе (верхнее) имеет возможность для распада на нижнее с излучением фононов. Очевидно, что полная концентрация состояний, которые могут только рекомбинировать, есть

$$\mu_0(\omega) \equiv \mu_{\text{rad}}(\omega) = \left\langle \sum_{s=1}^{\infty} n_s(\omega) \right\rangle. \quad (33)$$

Здесь $n_s(\omega)$ — количество суперкластеров, состоящих из s потенциальных ям с энергией локализации, большей или равной ω , в расчете на одну яму, а угловые скобки означают усреднение по всем возможным реализациям суперкластера данного размера.

В рамках рассматриваемой модели $\mu_{\text{rad}}(\omega)$ дает долю состояний, которым следует приписать полное время жизни, равное радиационному времени

$$\tau^{(0)} \equiv \tau_{\text{rad}}, \quad (34)$$

которое мы будем считать величиной, не зависящей от энергии локализации. Остальные состояния суперкластера будут иметь времена жизни, ограниченные процессами распада с излучением фононов. Так, верхние состояния парных кластеров и вторые состояния кластеров большего размера (состояния суперкластера нумеруются в порядке уменьшения их энергии локализации) будут иметь единственную возможность для распада. С ростом номера состояния в суперкластере возрастает количество каналов распада с излучением фононов. Для простоты предположим, что время жизни состояния зависит только от количества каналов распада данного состояния и не зависит от конфигурации суперкластера. Тогда состоянию с номером $s > 1$ мы должны приписать полное время жизни

$$\tau^{(s-1)} = \frac{\tau_{\text{dec}}^{(s-1)} \tau_{\text{rad}}}{\tau_{\text{dec}}^{(s-1)} + \tau_{\text{rad}}}, \quad (35)$$

где индекс $(s-1)$ равен числу каналов распада, а $\tau_{\text{dec}}^{(s-1)}$ — время жизни относительно переходов в нижележащие состояния суперкластера. Количество состояний, имеющих s каналов распада, по аналогии с соотношением (33) дается выражением

$$\mu_s(\omega) = \left\langle \sum_{k=s+1}^{\infty} n_k(\omega) \right\rangle. \quad (36)$$

Величина μ_{rad} в первом приближении может быть представлена как

$$\mu_{\text{rad}} \approx \langle n_1(\omega) + n_2(\omega) + \dots \rangle = \exp\{-2\mathcal{P}(\omega)\} + \mathcal{P}(\omega) \exp\{-3.073\mathcal{P}(\omega)\} \dots, \quad (37)$$

а для доли состояний, которые имеют один канал релаксации μ_1 , имеем

$$\mu_1 \approx \langle n_2(\omega) + n_3(\omega) + \dots \rangle = \mathcal{P}(\omega) \exp\{-3.073\mathcal{P}(\omega)\} + 1.375\mathcal{P}^2(\omega) \exp\{-4.09\mathcal{P}(\omega)\} + \dots \quad (38)$$

Суммы (33) и (36) с хорошей точностью определяются их нижним пределом [29], т.е. несколькими первыми их слагаемыми, которые представлены в соотношениях (37), (38). Они хорошо определены как ниже, так и в критической области

$|\delta\mathcal{N}(\omega)| \equiv |1 - \mathcal{N}(\omega)/\mathcal{N}(\omega_{ME})| \ll 1$ и выше нее, хотя в последних двух областях они экспоненциально малы. Сингулярная часть сумм (33) и (36), обусловленная высшими слагаемыми, в критической области с использованием подхода, описанного в работе [29], может быть представлена как $|\delta\mathcal{N}(\omega)|^{D\nu+1}$, где D — размерность системы, ν — критический индекс параметра порядка. Для $D = 3$ значение $\nu \approx 0.8$, что приводит к пренебрежимо малым сингулярным частям этих сумм в критической области.

3) **Контур бесфононной полосы люминесценции.** Стационарная концентрация заселенных состояний при непрерывном и достаточно слабом межзонном возбуждении пропорциональна плотности состояний при данной энергии и времени их жизни. Учитывая, что вклад каждого заселенного состояния в спектральную плотность излучения совпадает с вкладом в коэффициент поглощения $1s$ -состояния, мы можем представить бесфононную полосу люминесценции в виде

$$I_{1s}^0(\omega) \sim \alpha_{1s}^0(\omega) P(\omega), \quad (39)$$

где

$$P(\omega) = \sum_{s=1}^{\infty} \mu_{(s-1)}(\omega) \tau^{(s-1)} \equiv \sum_{s=1}^{\infty} P^{(s-1)}(\omega) \quad (40)$$

дает суммарную относительную заселенность состояний с энергией локализации ω , принадлежащих суперкластерам различного размера. Первые два слагаемых $P(\omega)$ дают

$$I^0(\omega) \sim \alpha^0(\omega) \tau_{\text{rad}} \left[\exp\{-2\mathcal{P}(\omega)\} + \mathcal{P}(\omega) \exp\{-3.073\mathcal{P}(\omega)\} \right], \quad (41)$$

а первая поправка может быть представлена в виде

$$\alpha^0(\omega) P^{(1)}(\omega) \approx \alpha^0(\omega) \langle n_2(\omega) \rangle \tau^{(1)} = \alpha^0(\omega) \mathcal{P}(\omega) \times \exp\{-3.073\mathcal{P}(\omega)\} \frac{\tau_{\text{dec}} \tau_{\text{rad}}}{\tau_{\text{dec}} + \tau_{\text{rad}}}. \quad (42)$$

Последнее выражение показывает, что роль поправки зависит от соотношения между τ_{dec} и τ_{rad} . Роль поправки наиболее существенна, когда

$$\tau_{\text{dec}}(\omega) \approx \tau_{\text{rad}}.$$

Суперкластеры минимального размера обеспечивают во всех случаях основные вклады, в то время как старшие члены дают лишь малые поправки как в области малых концентраций $\mathcal{N}(\omega)/\mathcal{N}(\omega_{ME}) \ll 1$ за счет того, что их число пропорционально нарастающим с размером суперкластера степеням концентрации [27] $\mathcal{P}(\omega)$, так и в окрестности порога подвижности за счет дополнительных экспоненциально малых множителей.

На рис. 2 представлены результаты вычисления контуров бесфононных полос люминесценции основного состояния экситона для двух значений концентрации

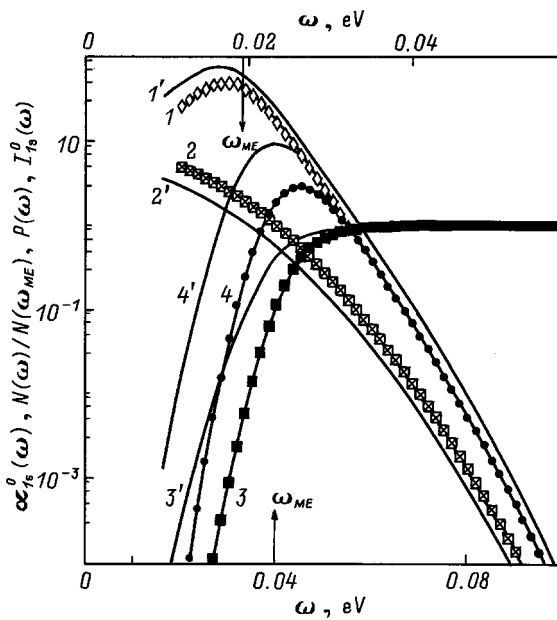


Рис. 2. Спектральная плотность основного состояния экситона $\alpha_{1s}^0(\omega)$ твердого раствора $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$ без учета взаимодействия с фононами (1), относительная интегральная плотность состояний $N(\omega)/N(\omega_{ME})$ (2), относительная заселенность состояний $P(\omega)$ (3) и бесфононная полоса люминесценции $I_{1s}^0(\omega)$ (4), $c = 0.2$ (нижняя шкала энергий). Кривые 1'–4' — то же для $c = 0.51$ (верхняя шкала энергий). Стрелками показано положение порога подвижности ω_{ME} для этих двух концентраций.

$c = 0.2$ и 0.5 . Оба результата получены при значении $P(\omega_{ME}) = 1.4$, что равно величине, полученной в работе [27] для критической концентрации в классической задаче перекрывающихся сфер. При этом критическая концентрация достигается в точках, где значения кривых 2 и 2' равны единице. Электрон-фононное взаимодействие влияет на форму спектров как поглощения, так и люминесценции вследствие того обстоятельства, что поглощение и рекомбинация сопровождаются излучением как акустических, так и оптических фононов.

3. Электрон-фононное взаимодействие

Для описания взаимодействия экситонов как с LO-, так и с LA-фононами мы можем использовать хорошо известные результаты работ [39,40]. Коэффициент поглощения и интенсивность люминесценции при нулевой температуре с учетом взаимодействия с фононами могут быть записаны как

$$\alpha_{1s}(\omega) = \int_0^\infty dz \alpha_{1s}^0(\omega + z) F(z), \quad (43)$$

и

$$I_{1s}(\omega) = \int_{-\infty}^0 dz I_{1s}^0(\omega - z) F(z). \quad (44)$$

Здесь

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty dt \exp \left[i\omega t + \sum_q \frac{|H_{\Phi\Phi\mathbf{q}}|^2}{\Omega_q^2} (\exp(-i\Omega_q t) - 1) \right] \quad (45)$$

дает плотность электронно-колебательных состояний крыла.

Волновая функция локализованного экситона может быть представлена в виде

$$\Phi = \phi_{tr}(\mathbf{R}) \psi_{1s}(\boldsymbol{\xi}), \quad (46)$$

где $\phi_{tr}(\mathbf{R})$ описывает состояние частицы, локализованной случайным потенциалом твердого раствора [32], в то время как $\psi_{1s}(\boldsymbol{\xi})$ представляет собой волновую функцию основного состояния в кулоновском потенциале.

Мы рассматриваем для локализованных экситонов две модели: в модели I экситон локализован как целое, в модели II экситон состоит из дырки, локализованной в случайном потенциале твердого раствора, и электрона, связанного с ней кулоновским потенциалом. Этим двум моделям соответствуют волновые функции Φ_I и Φ_{II} , взятые в форме, приведенной в уравнении (46). Аргумент \mathbf{R} в выражении ϕ_{tr} есть радиус-вектор центра масс в случае Φ_I и описывает координату дырки $\mathbf{R} = \mathbf{r}_h$ в случае Φ_{II} . Аргумент ψ_{1s} определяется как $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e$ в случае Φ_I и представляет собой координату электрона $\mathbf{x} = \mathbf{x}_e$ для Φ_{II} . Используя функции Φ_I и Φ_{II} или их линейную комбинацию, мы будем описывать спектр люминесценции во всем интересующем нас интервале составов.

Запишем гамильтониан экситон-фононного взаимодействия в виде

$$H(\mathbf{q}) = H_{LO}(\mathbf{q}) + H_{LA}(\mathbf{q}),$$

где q нумерует волновые векторы фононов, а каждое слагаемое представляет собой сумму электронного и дырочного гамильтонианов

$$H_{LO,LA}(\mathbf{q}) = H_{LO,LA}^e(\mathbf{q}) + H_{LO,LA}^h(\mathbf{q}).$$

Матричные элементы экситон-фононного гамильтониана могут быть представлены в форме [2,41]

$$H_{\Phi\Phi}^\alpha(\mathbf{q}) = \left[\mathcal{F}_{e,q}^\alpha \exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}_e) + \mathcal{F}_{h,q}^\alpha \exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}_h) \right]_{\Phi\Phi}, \quad (47)$$

где индексы α обозначают механизмы взаимодействия. Мы будем использовать обозначения $\alpha = F$ для френкельского взаимодействия с оптическими фононами и $\alpha = D$ и P для деформационного и пьезоэлектрического взаимодействия с акустическими фононами соответственно.

Принимая во внимание, что для модели I

$$\mathbf{r}_{e,h} = \mathbf{R} + \frac{\mu}{m_{h,e}} \boldsymbol{\xi}, \quad \boldsymbol{\xi} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad \mu = m_e m_h / (m_e + m_h),$$

матричный элемент гамильтониана может быть записан как

$$H_{\Phi\Phi}^{\alpha}(\mathbf{q}) = \left[\exp i(\mathbf{q}\mathbf{R}) \right]_{\phi_{tr}\phi_{tr}} \left[\mathcal{F}_{e,q}^{\alpha} \left[\exp i \left(\mathbf{q}\boldsymbol{\xi} \frac{\mu}{m_h} \right) \right] \right]_{1s1s} + \mathcal{F}_{h,q}^{\alpha} \left[\exp i \left(\mathbf{q}\boldsymbol{\xi} \frac{\mu}{m_e} \right) \right]_{1s1s}. \quad (48)$$

Первый множитель может быть рассчитан численно, в то время как выражение в квадратных скобках может быть сосчитано аналитически [2,41] с помощью волновой функции основного экситонного состояния.

В случае модели II имеем аналогичное выражение, однако каждая экспонента зависит только от одного аргумента. Поэтому

$$H_{\Phi\Phi}^{\alpha}(\mathbf{q}) = \mathcal{F}_{e,q}^{\alpha} \left[\exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}_e) \right]_{1s1s} + \mathcal{F}_{h,q}^{\alpha} \left[\exp i(\mathbf{q}\mathbf{r}_h) \right]_{\phi_{tr}\phi_{tr}}. \quad (49)$$

Функции $\mathcal{F}_{e,q}^{\alpha}$ и $\mathcal{F}_{h,q}^{\alpha}$ приведены в работе [2].

В расчетах спектров $\alpha_{1s}(\omega)$ и $I_{1s}(\omega)$ учитывались фреilihовское взаимодействие с продольными оптическими фононами и деформационное и пьезоэлектрическое взаимодействие с продольными акустическими фононами. Основные параметры твердого раствора, необходимые для расчета (эффективные массы электрона и дырки, константы деформационного потенциала, пьезоэлектрического и фреilihовского взаимодействий), получались путем линейной интерполяции между их значениями для концевых соединений.

4. Основные результаты и обсуждение

Полученные выражения (25), (30) для коэффициента поглощения и соотношения (39)–(42) для спектральной плотности рекомбинации показывают, что только относительно небольшая доля флуктуационных состояний, расположенных в области малых значений коэффициента поглощения, определяет процесс люминесценции. Максимум распределения этих излучающих состояний смещен относительно максимума поглощения в красную область уже без учета взаимодействия с колебаниями решетки, что качественно хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными по неупорядоченным системам. Взаимодействие с фононами приводит к дополнительным стоксовским сдвигам полос поглощения и излучения в противоположных направлениях.

Форма бесфононной полосы излучения в области $\omega > \omega_{ME}$ определяется универсальным урбаховским поведением $\alpha_{1s}(\omega)$, практически столь же универсальной зависимостью $\mathcal{N}(\omega)$, которая близка к урбаховской с несколько меньшим наклоном, и соотношениями теории

протекания, определяющими вид $P(\omega)$. Эта область энергий вносит основной вклад (порядка 80–90% интегральной интенсивности люминесценции).

Более сложной областью является интервал энергий $\omega_0 < \omega \leq \omega_{ME}$. Получаемое в результате вычислений поведение $I_{1s}^0(\omega)$ в этом интервале близко к экспоненциальному, что согласуется с экспериментальными данными [7], причем энергетический параметр, определяющий наклон, т.е. $\left\{ [\ln(I_{1s}^0(\omega))]_{\omega}' \right\}^{-1}$ является, как правило, хорошо наблюдаемой характеристикой полосы люминесценции [6].

Мы рассчитали форму спектра люминесценции твердого раствора $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$ в области составов $0.02 \leq c \leq 0.65$, используя полученные в работе соотношения. В общем случае волновая функция локализованного экситона бралась в виде линейной комбинации волновых функций в моделях I и II. Все параметры экситон-фононного взаимодействия в изученной области составов $0.02 \leq c \leq 0.65$ были получены линейной интерполяцией между соответствующими величинами для чистых соединений CdS и CdSe, приведенными, например, в работе [2]. Из сравнения рассчитанных спектров с экспериментальными было обнаружено, что в областях составов $c \leq 0.05$ и $c \geq 0.4$ оказывается необходимым использовать модель I. В этих областях энергия связи экситона $E_{ex}(c)$ сравнима или даже превышает характерную энергию локализации в окрестности максимума бесфононной полосы люминесценции $E_{ex}(c) \geq \omega_{ML}$, и электрон успеваеет адиабатически следить за движением дырки, что и предполагается в модели I. В то же время в области составов $0.05 < c < 0.4$, где между энергией связи экситона и характерной энергией локализации реализуется неравенство $E_{ex}(c) < \omega_{ML}$, условие адиабатичности нарушается, и электрон взаимодействует с усредненным по флуктуационной яме распределением дырки, что соответствует модели II.

На рис. 3, *a* и *b* приведены результаты расчета и экспериментальные спектры для составов $c = 0.2$ и 0.51 , для которых определяющий вклад вносят модели II и I соответственно. Удовлетворительное согласие с экспериментальными кривыми достигается при учете до четырех LA-фононных повторений, разложение контуров полос люминесценции на их составляющие приведено в [3].

Из сравнения рис. 3, *a* и *b* видно, что при переходе от $c = 0.2$ к 0.5 наблюдается значительное ослабление фононных вкладов в спектр люминесценции, которое не может быть объяснено относительно небольшим изменением констант экситон-фононного взаимодействия с изменением концентрации. В то же время полученные результаты показывают, что такое изменение спектра люминесценции может быть объяснено изменением структуры экситонной волновой функции при переходе из области концентраций, где флуктуационные эффекты максимальны ($c = 0.2$), в область, где они существенно слабее ($c = 0.5$). Этот факт отражен в упомянутых выше моделях I и II.

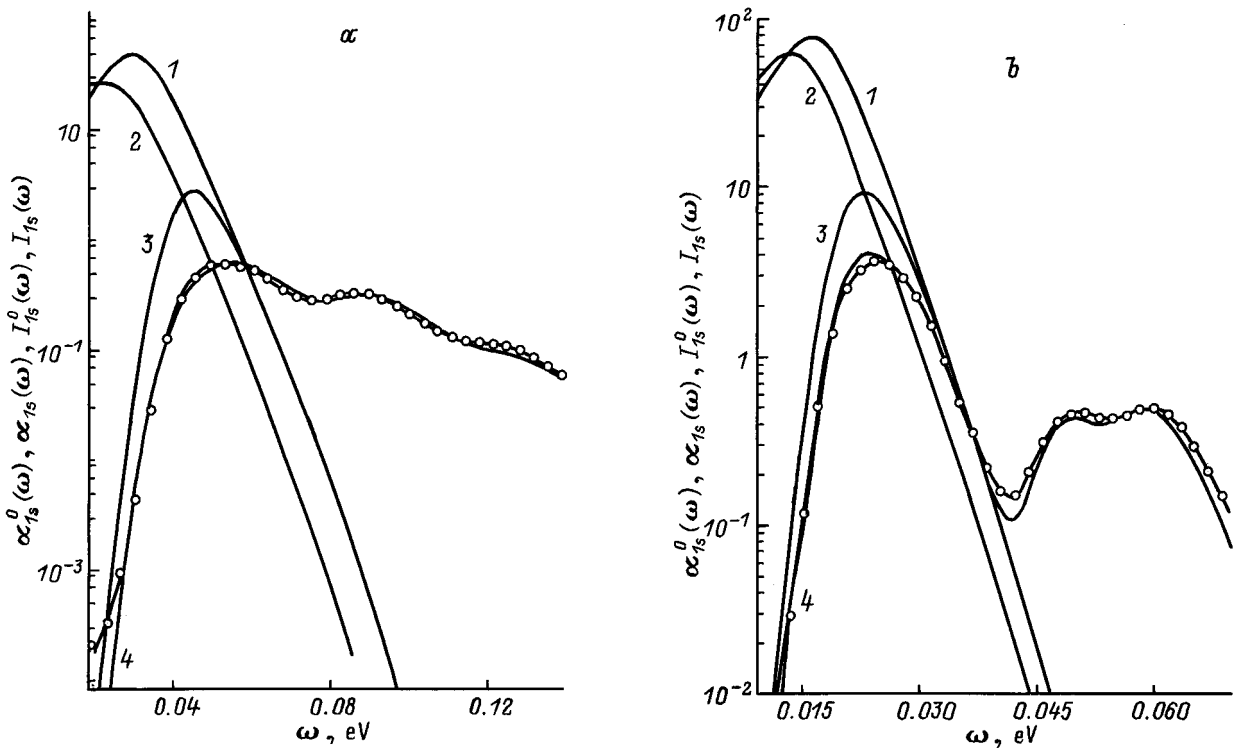


Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции с учетом взаимодействия с фононами для $c = 0.20$ (a) и 0.51 (b). 1 — бесфононная полоса поглощения основного состояния экситона $\alpha_{1s}^0(\omega)$, 2 — полоса поглощения с учетом взаимодействия с фононами $\alpha_{1s}(\omega)$, 3 — бесфононная полоса люминесценции $I_{1s}^0(\omega)$, 4 — полоса люминесценции, рассчитанная с учетом взаимодействия с фононами $I_{1s}(\omega)$. Точками показан экспериментальный спектр люминесценции $\text{CdS}_{(1-c)}\text{Se}_c$ при зонно-зонном возбуждении.

Заметное различие этих двух случаев становится очевидным из сопоставления в полулогарифмическом масштабе наклона длинноволнового края основной полосы люминесценции (кривая 4) с наклоном бесфононной полосы $I_{1s}(\omega)$ (кривая 1). В то время как на рис. 3, b обе линии (кривые 1 и 4) почти параллельны друг другу (модель I), в случае, описываемом моделью II (рис. 3, a), наклоны этих линий заметно различаются.

При промежуточных концентрациях, когда оказывается необходимым использовать линейную комбинацию волновых функций моделей I и II, относительный вклад этих двух моделей зависит от состава твердого раствора.

В заключение следует отметить, что, как можно видеть из рис. 3, длинноволновый край полосы поглощения, так же как коротковолновый край спектра люминесценции, практически не изменяет своего наклона при учете экситон-фононного взаимодействия. Это означает, в частности, что измеряемые в эксперименте параметр Урбаха $\varepsilon_U(c)$ [8] и наклон коротковолнового крыла спектра люминесценции [6] $\left\{ \left[\ln(I_{1s}^0(\omega)) \right]'_{\omega} \right\}^{-1}$ воспроизводят соответствующие характеристики бесфононной полосы люминесценции. Обращает на себя внимание также тот факт, что отношение $\varepsilon_U(c)$ и $\left\{ \left[\ln(I_{1s}^0(\omega)) \right]'_{\omega} \right\}^{-1}$ остается с хорошей точностью постоянной величиной во всем исследованном интервале концентраций.

Таким образом, приведенные в работе данные показывают, что из детального анализа спектров люминесценции может быть получена новая информация о состояниях экситонов в неупорядоченных твердых растворах. Полученные результаты могут быть обобщены на двумерный случай при учете соответствующих изменений в описании плотности флуктуационных состояний и в формулах теории протекания.

Работа поддержана фондом INTAS (гранты 94-324 и 94-481) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-16933).

Список литературы

- [1] S. Permogorov, A. Reznitsky. *J. Lumin.* **52**, 201 (1992).
- [2] E. Cohen, M. Sturge. *Phys. Rev.* **B25**, 3828 (1982).
- [3] A. Klochikhin, S. Permogorov, A. Reznitsky. *J. Crystal Growth* **159**, 848 (1996).
- [4] S. Permogorov, A. Reznitsky, V. Travnikov, S. Verbin, G.O. Müller, P. Flögel, M. Nikiforova. *Phys. Stat. Sol. (b)* **113**, 589 (1982).
- [5] А.Г. Абдукадыров, С.Д. Барановский, С.Ю. Вербин, Е.И. Ивченко, А.Ю. Наумов, А.Н. Резницкий. *ЖЭТФ*, **98**, 2056 (1990).
- [6] A. Reznitsky, S.D. Baranovskii, A. Tsekoun, C. Klingshirn. *Phys. Stat. Sol. (b)* **184**, 159 (1994).

- [7] Я. Аавиксоо, Я. Липпмаа, С. Пермогоров, А. Резницкий, П. Лаваллард, К. Гордон. Письма в ЖЭТФ **45**, 391 (1987).
- [8] A. Naumov, S. Permogorov, A. Reznitsky, S. Verbin, A. Klochikhin. *J. Crystal Growth* **101**, 713 (1990).
- [9] M. Queslati, C. Benoit á la Guillaume, M. Zouaghi. *Phys. Rev.* **B37**, 3037 (1988).
- [10] R.A. Street. *Adv. Phys.* **30**, 593 (1981).
- [11] D.J. Thouless. *Phys. Rep.* **13C**,95 (1974).
- [12] *Progr. Theor. Phys. (Supplement)* N 84. Anderson Localization / Ed. Y. Nagoaka (1985).
- [13] Anderson Localization / Ed. T. Ando, H. Fukuyama. Springer, Berlin (1988).
- [14] P.G. de Gennes, P. Lafore, J.P. Millot. *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 105 (1966); *J. Phys. Rad.* **20**, 624 (1959).
- [15] Y. Cho, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jap. Suppl.* **26**, 71 (1969).
- [16] S. Kirkpatrick, T.P. Eggarter. *Phys. Rev.* **B6**, 3598 (1972).
- [17] A.B. Harris, T.C. Lubensky. *Phys. Rev.* **B23**, 2640 (1981).
- [18] A.B. Harris, T.C. Lubensky. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 296 (1982).
- [19] Y. Shapir, A. Aharony, A.B. Harris. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 486 (1982).
- [20] W.Y. Ching, D.L. Huber. *Phys. Rev.* **B25**, 1096 (1982).
- [21] Y. Meir, A. Aharony, A.B. Harris. *Europhys. Lett.* **10**, 3, 275 (1989).
- [22] I. Chang, Zvi Lev, A.B. Harris, J. Adler, A. Aharony. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2094 (1995).
- [23] D.F. Holcomb, J.J. Rehr, Jr. *Phys. Rev.* **183**, 733 (1969).
- [24] V.K.S. Shante, S. Kirkpatrick. *Adv. Phys.* **20**, 325 (1971).
- [25] J.W. Essam. *Rep. Progr. Phys.* **43**, 833 (1980).
- [26] G.E. Pike, C.H. Seager. *Phys. Rev.* **B10**, 1421 (1974).
- [27] S.W. Haan, R. Zwanzig. *J. Phys. A: Math. Gen.* **10**, 1547 (1977).
- [28] W.T. Elam, A.R. Kerstein, J.J. Rehr, Jr. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1516 (1984).
- [29] A. Bunde, S. Havlin. Percolation I, in *Fractals and Disordered Systems* / Ed. A. Bunde and S. Havlin. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y.-London-Paris-Tokyo-Hong Kong-Barcelona-Budapest (1991). P. 97.
- [30] B.I. Halperin, M. Lax. *Phys. Rev.* **148**, 722 (1966).
- [31] B.I. Halperin, M. Lax. *Phys. Rev.* **159**, 802 (1966).
- [32] A.A. Klochikhin, S.G. Ogloblin. *Phys. Rev.* **B48**, 3100 (1993).
- [33] A.A. Klochikhin. *Phys. Rev.* **B53**, 10979 (1995).
- [34] R.G. Newton. *Scattering Theory of Waves and Particles*. McGraw-Hill, N.Y. (1996).
- [35] А.И. Базь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов. *Рассеяние, реакции и распад в нерелятивистской квантовой механике*. Наука, М. (1971).
- [36] J.W. Essam. In: *Phase transitions and critical Phenomena* / Ed. C. Domb and M.S. Green. Academic Press, London-N.Y. (1972). Ch. 6. V. 2. P. 197.
- [37] J.E. Bernard, A. Zunger. *Phys. Rev.* **B36**, 3199 (1987).
- [38] Su-Huai Wei, A. Zunger. *Phys. Rev.* **B43**, 1662 (1991).
- [39] A.A. Maradudin. *Sol. Stat. Phys.* **18**, 273 (1966); **19**, 1 (1966).
- [40] M.H. Pryce in *Phonons* / Ed. R.W.H. Stevenson. Plenum, N.Y. (1966).
- [41] А.И. Ансельм, Ю.Я. Фирсов. *ЖЭТФ* **1**, 139 (1955).