

Многоплазмонные реплики полос излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe

© А.А. Ключанов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев*, А.З. Ававдех, В. Гурэу, А.В. Катаной

Молдавский государственный университет,
MD-2009 Кишинев, Молдавия

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

E-mail: klukanov@cinf.usm.md

(Поступила в Редакцию 2 июня 2005 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2005 г.)

Проведены исследования катодоллюминесценции кристаллов ZnSe, выращенных из паровой фазы и отожженных в расплаве Bi [ZnSe(Bi)] при температуре 1200 К в течение 12 h, а также в расплаве висмута с добавлением Al [ZnSe(Bi,Al)]. LO-фононные реплики линий излучения свободных экситонов доминируют в спектрах катодоллюминесценции образцов, отожженных в Bi с последующей закалкой. В излучении всех образцов, включая исходные, наблюдались серии линий $I_1^{s,d} - nLO$ связанных экситонов. Найдено, что плазмонные повторения характерны не только для линий $I_1^s - nLO$. Слабое экситон-плазмонное взаимодействие проявляется в виде одноплазмонных стоксовских боковых полос линий $I_1^d - nLO$. Построена теория многоквантовых оптических переходов связанных экситонов с участием смешанных плазмон-фононных мод колебаний, позволяющая вычислить форм-функцию спектра излучения без использования модельных представлений. Теоретические расчеты согласуются с экспериментальными данными.

PACS: 71.35-у, 71.45.Gm

В работах [1–3], посвященных исследованию катодоллюминесценции кристаллов ZnSe, отожженных в вакууме, а также в расплавах Zn, Sb и Bi, были проанализированы особенности спектров излучения связанных экситонов, обусловленных их взаимодействием с LO-фононами и плазмонами при гелиевых температурах. Связанные экситоны, ответственные за линию I_1^s (456 nm), сильно взаимодействуют с фононами и плазмонами, что проявляется в многоплазмонной структуре спектров. Сильная экситон-фононная связь обусловлена природой центров I_1^s с существенно неравными по величине радиусами локализации электрона и дырки в отличие от центра I_1^d . При сравнительно высоких концентрациях свободных электронов $N \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, когда возникает смешивание LO-фононов с плазмонами, константы взаимодействий связанных экситонов с LO-фононами N_{LO} и плазмонами N_p , а также расстояния между сателлитами в сериях линий $I_1^{s,d} - nLO - mPl$ становятся зависящими от N [2]. Было показано, что резонансное взаимодействие связанных экситонов I_1^s и I_1^d с верхней модой плазмон-фононных смешанных колебаний приводит к расщеплению линии I_1^d (445.8 nm) по типу пиннинга [3].

Настоящая работа посвящена дальнейшему исследованию многоплазмонной структуры линий $I_1^{s,d} - nLO$.

Прежде всего, заметим, что в работах [1–3] теория формы спектра излучения связанного экситона была развита с использованием многократно апробированной модели Ванье–Мотта. Рассмотрим здесь форму спектра излучения связанных экситонов без использования модельных представлений. Исходным будем считать неэкранированное кулоновское взаимо-

действие в многочастичной системе электронов и ядер.

1. Многоквантовые оптические переходы

Отклик многочастичной системы, гамильтониан которой имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\alpha, n, m} \hat{h}_{nm}^{\alpha} \hat{a}_{n\alpha}^+ \hat{a}_{m\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \alpha} V_{\kappa}^{\alpha\alpha} \sum_{m, n, l, p} e^{ikr_{\alpha}} e^{-ikr_{\alpha}} \hat{a}_{l\alpha}^+ \hat{a}_{p\alpha}^+ \hat{a}_{m\alpha} \hat{a}_{n\alpha},$$

$$V_{\kappa}^{\alpha\beta} = \frac{4\pi q_{\alpha} q_{\beta}}{V \kappa^2}, \quad (1)$$

на внешние продольные и поперечные электромагнитные поля определяется [1–6] временной зависимостью оператора микроскопической поляризации

$$\hat{P}_{if}^{\alpha} = \hat{a}_{i\alpha}^+ \hat{a}_{f\alpha}, \quad \frac{\partial \hat{P}_{if}^{\alpha}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{P}_{if}^{\alpha}]. \quad (2)$$

Здесь $\hat{a}_{i\alpha}^+$, $\hat{a}_{f\alpha}$ — операторы рождения и уничтожения соответственно, $V_{\kappa}^{\alpha\beta}$ — Фурье-образ кулоновского потенциала. Индексы i, f символизируют наборы квантовых чисел, характеризующих базисные функции многочастичной системы. Индекс $\alpha = e, n$ ($q_e = e$) различает электроны и ядра. Взаимодействие с электромагнитным полем и кулоновское притяжение между электронами и

ядрами включены в оператор

$$\begin{aligned} \hat{h}^\alpha &= \frac{1}{2m_\alpha} \left(\hat{p}_\alpha - \frac{q_\alpha}{c} \hat{A}_\alpha(r_\alpha, t) \right)^2 \\ &+ q_\alpha \varphi(r_\alpha, t) + \sum'_\beta \sum_\kappa V_\kappa^{\alpha, \beta} e^{i\kappa r_\alpha} \hat{\rho}_\kappa^\beta, \quad (3) \\ \hat{\rho}_\kappa^\beta &= \sum_{n, m} e^{-i\kappa r_\beta} \hat{P}_{nm}^\beta, \end{aligned}$$

где \hat{p}_α — оператор импульса, r_α — радиус-вектор частицы α с зарядом q_α , штрих у знака суммы по β означает, что $\beta \neq \alpha$. Остальные обозначения стандартны.

Решение гайзенберговского уравнения движения (2) для оператора \hat{P}_{if} после вычисления коммутатора и преобразования четырехоператорных членов может быть представлено в виде (индекс α временно опустим)

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \hat{P}_{if}}{\partial t} &= -\hat{E}_{fi} \hat{P}_{if} + \hat{P}_{if} \hat{E}_{if}^+, \\ \hat{P}_{if}(t) &= \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{E}_{fi}(s) ds \right\} \hat{P}_{if}(0) \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{E}_{if}^+(s) ds \right\}. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь оператор \hat{E}_{fi} определяется выражением

$$\hat{E}_{fi}(t) = \hat{h}_{ff}^i(t) - \frac{1}{2} \hat{h}_{fi}^i(t) \hat{C}_{fi}(t) - \sum_n^{i, f} \hat{h}_{fn}^i(t) \hat{C}_{fn}(t). \quad (5)$$

Знак i, f у суммы по n означает, что слагаемые с $n = i, f$ необходимо исключить. Первый член в формуле (5) определяет диагональную часть оператора \hat{E}_{fi} в обобщенном приближении Хартри–Фока

$$\begin{aligned} \hat{h}_{ff}^i(t) &= \hat{E}_f(t) - \sum_\kappa V_\kappa M_{ff}^{ii} \hat{P}_{ii}(t) - \sum_\kappa V_\kappa \sum_n M_{in}^{ff} \hat{P}_{in}(t), \\ M_{nm}^{kl} &= e_{nm}^{i\kappa r} e_{kl}^{-i\kappa r} - e_{nl}^{i\kappa r} e_{km}^{-i\kappa r}, \\ \hat{E}_f(t) &= \hat{h}_{ff}^f(t) + \sum_\kappa V_\kappa \sum_{nm} M_{nm}^{ff} \hat{P}_{nm}(t). \quad (6) \end{aligned}$$

Недиагональные слагаемые в уравнении движения (2) с помощью операторов коммутации \hat{C}_{nm} приведены к диагональному виду (4). Действие оператора коммутации на оператор микрополяризации \hat{P}_{if} по определению состоит в следующем:

$$\hat{C}_{nm} \hat{P}_{if} = [\hat{P}_{nm}, \hat{P}_{if}] = \hat{P}_{nf} \delta_{im} - \hat{P}_{im} \delta_{nf}. \quad (7)$$

Оператор коммутации уравнения движения (2) рассматривался Березиным [7]. Явный вид громоздких выражений операторов \hat{h}_{mn} в формуле (5) приводить не будем.

Расчет микроскопического отклика на внешние возмущения включает операцию усреднения на равновесной матрице плотности. Ограничиваясь приближением $\hbar \hat{\omega}_{if} = \hbar \hat{\omega}_{if}^{HE} = \hat{h}_{ii}^f(t) - \hat{h}_{ff}^i(t)$, выполняя расщепление и усреднение операторов, находим

$$\hat{P}_{if}(t) = G_{if}(t) \hat{P}_{if}(0),$$

$$G_{if}(t) = \exp \left(i \int_0^t \langle \hat{\omega}_{if}(s) \rangle ds + g_2(t) \right). \quad (8)$$

Здесь функция $g_2(t)$ определяется выражением

$$\begin{aligned} g_2(t) &= - \int_0^t ds \int_0^s ds_1 \left\{ \langle \hat{\omega}_{if}(s) \hat{\omega}_{if}(s_1) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \hat{\omega}_{if}(s) \rangle \langle \hat{\omega}_{if}(s_1) \rangle \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

полученный результат для оператора микрополяризации соответствует учету двух членов разложения в методе кумулянт [8]. Как известно, приближение случайных фаз состоит в замене мгновенного поля, образуемого плазмой, на среднее [9]. Оператор микрополяризации (8), вычисленный в аналогичном приближении средней частоты перехода, может быть использован далее для расчетов функций отклика, например, коэффициента поглощения света и скорости спонтанной рекомбинации [1–9]. Первая кумулянта

$$\begin{aligned} \langle \hbar \hat{\omega}_{if} \rangle &= \langle \hat{E}_i - \hat{E}_f \rangle - \sum_\kappa V_\kappa M_{ff}^{ii} (n_f - n_i), \quad n_f \\ &= \langle \hat{P}_{ff} \rangle \quad (10) \end{aligned}$$

помимо разности хартри-фоковских собственных значений $\langle \hat{E}_i - \hat{E}_f \rangle$ начального i - и конечного f -состояний (приближение Купмэнса) учитывает кулоновское незранированное взаимодействие квазичастицы в f -состоянии и квазидырки в i -состоянии. Вторая кумулянта

$$g_2'(t) = \frac{2}{\hbar^2} \int_0^t ds \int_0^s ds_1 \sum_\kappa (V_\kappa^\alpha)^2 M_i^f \langle \rho_\kappa(t_1) \hat{\rho}_{-\kappa}(t_2) \rangle,$$

$$M_i^f = e_{ii}^{i\kappa r_\alpha} e_{ff}^{-i\kappa r_\alpha} \quad (11)$$

описывает эффект экранировки кулоновского взаимодействия экситона и многоквантовые переходы. Коррелятор плотность–плотность в уравнении (11) с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы выразим через продольную диэлектрическую функцию [9]. Вторая ку-

мулянта принимает вид

$$g'_2(t) = \frac{1}{\pi\hbar} \sum_{\kappa} V_{\kappa} \int_{-\infty}^{\infty} dv (n_v + 1) \text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon^*(\kappa, v)} \right\} \times M_i^f \left[it + \frac{1}{v} (e^{-ivt} - 1) \right],$$

$$n_v = \frac{1}{e^{\beta v} - 1}, \quad \beta = \frac{\hbar}{k_0 T}, \quad (12)$$

линейный по времени t вклад в g'_2 (12) можно преобразовать с использованием правила сумм

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dv}{v} (n_v + 1) \text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon^*(\kappa, v)} \right\} = \int_0^{\infty} \frac{dv}{v} \text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon^*(\kappa, v)} \right\} = \frac{\pi}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{\varepsilon(\kappa, 0)} \right\}. \quad (13)$$

Из формул (8)–(13) видно, что экранировка экситонно-кулоновского взаимодействия определяется статической диэлектрической функцией $\varepsilon(\kappa, 0)$ [10]. Аналогично с учетом оператора \hat{h}_{fi} (5) в приближении второй кумулянты можно показать, что экранировка обменного экситонного взаимодействия является динамической [11]. Полученные результаты являются обобщением работ [1–3] на случай произвольного вырождения в многочастичной системе. Помимо экранирующего действия [10,11] вторая кумулянта (12) описывает многоквантовые процессы излучения и поглощения элементарных возбуждений, частоты которых могут быть найдены из условия обращения диэлектрической функции $\varepsilon(\kappa, \omega)$ в нуль. Динамика решетки и плазмы зонных носителей заряда обуславливает взаимодействие экситона со смешанными плазмон-фоннными модами колебаний [2,9]. При низких температурах ($k_0 T \ll \hbar \omega_{LO}$), согласно формуле (12), LO-фононная структура спектра излучения связанного экситона в гармоническом приближении (диэлектрическая функция имеет полюс первого порядка в точке $v = \omega_{LO}$) должна подчиняться распределению Пуассона для интенсивностей линий. Форма же спектра описывается суперпозицией лоренцианов [1–3]. Параметры лоренцианов (константы взаимодействий N_{LO} и N_p , положения максимумов линий и их ширины) в отличие от работ [1–3] вычисляются здесь из формул (8)–(12), свободных от использования модели Ванье–Мотта. Здесь определим их из сравнения теории с экспериментом.

2. Результаты эксперимента

Катодолуминесценция кристаллов ZnSe возбуждалась электронным пучком с энергией 40 keV при температуре образца 4.2 К. Длительность импульсов была 40 μ s при частоте их следования 200 Hz. Регистрация спектров

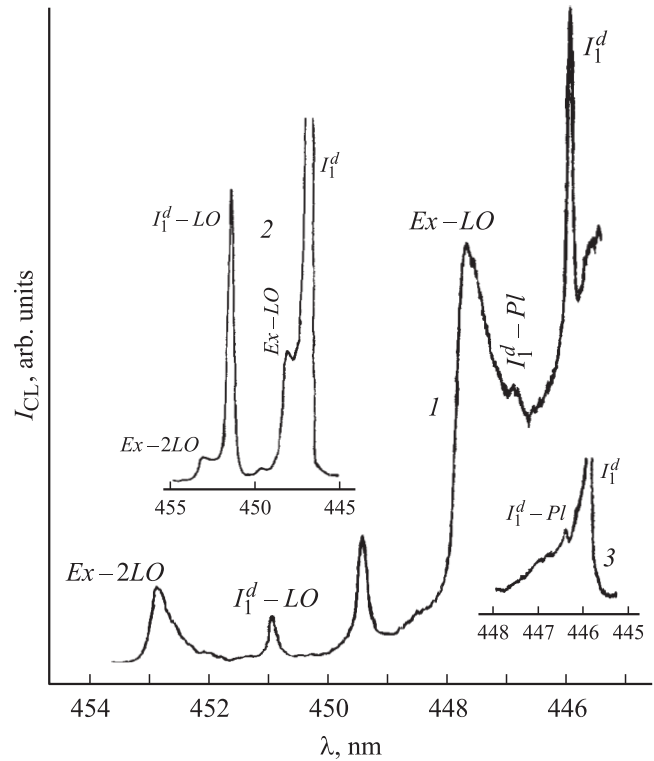


Рис. 1. Экспериментальные результаты катодолуминесценции кристаллов ZnSe.

производилась с помощью дифракционного спектрофотометра в видимой области спектра. Кристаллы ZnSe, выращенные из паровой фазы, отжигались в вакууме, а также в расплавах Bi и Bi + 10⁻³ at.% Al при температуре 1200 К в течение 120 h. Закалка осуществлялась погружением ампулы в воду. На рис. 1 представлены экспериментальные результаты катодолуминесценции кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве Bi с последующей закалкой (кривая 1), в висмуте с добавлением Al [ZnSe(Bi,Al)] (кривая 2) и исходных (кривая 3). LO-фононные повторения линий излучения свободного экситона наблюдались в кристаллах, отожженных в висмуте с последующей закалкой (кривая 1), а также в кристаллах [ZnSe(Bi,Al)] (кривая 2). Как видно из рисунка (кривая 1), экситонные LO-фононные повторения Ex - nLO в кристаллах [ZnSe(Bi)] доминируют над серией линий I₁^d - nLO связанного на вакансии Zn экситона. Взаимодействие как свободного, так и связанного экситона с LO-фононами слабое ($N_{LO} \cong 0.2$ для линии I₁^d). Здесь N_{LO} — среднее число фононов на один испущенный фотон. В кристаллах ZnSe(Bi, Al), наоборот, доминирует серия I₁^d - nLO, а LO-фононные повторения линии излучения свободного экситона проявляются в виде слабых побочных полос линий I₁^d и I₁^d - LO (кривая 2 на рис. 1). Это связано с ростом числа вакансий Zn в кристаллах ZnSe (Bi, Al) по сравнению с кристаллами ZnSe, отожженными в Bi с последующей закалкой. Относительная интенсивность линий на рис. 1

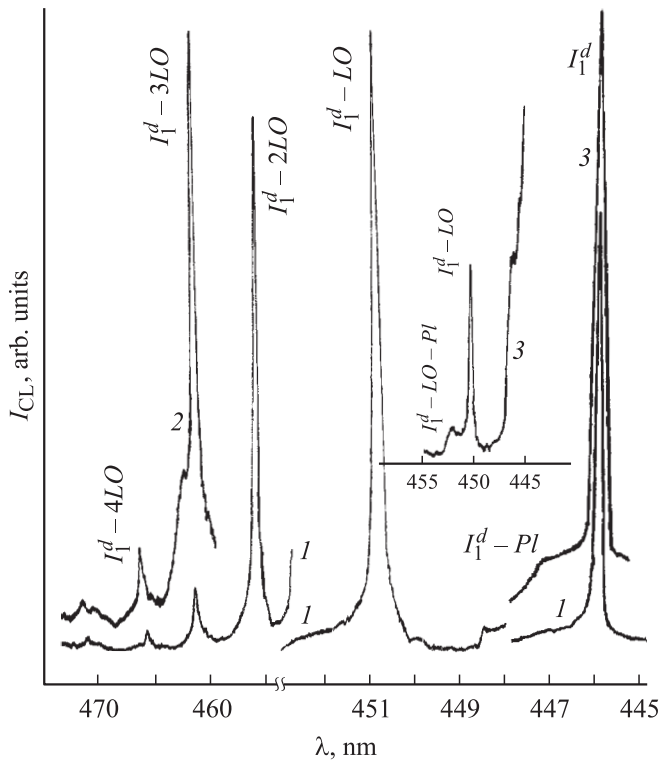


Рис. 2. Спектр излучения исходных кристаллов ZnSe.

(кривые 1 и 2) одна и та же. Спектр 2 можно получить из 1, если просто увеличить концентрацию центров I_1^d по отношению к концентрации излучательно рекомбинирующих свободных экситонов. Кривая 3 на рис. 2, представляющая спектр излучения исходных кристаллов ZnSe, уже не подчиняется этой закономерности. Если считать, что побочные полосы линий I_1^d и $I_1^d - LO$ на кривой 3 рис. 2 представляют собой одно- и двух- LO -фононные повторения экситонной линии излучения $Ex - LO$ и $Ex - 2LO$, то интенсивность побочной полосы $Ex - 2LO$ ($\lambda = 452$ nm) должна была бы быть в два раза больше.

В работах [3,12] боковые полосы линий $I_1^d - nLO$ приписывались участию в излучении акустических фононов, свободных экситонов и плазмонов. Акустические фононы сразу могут быть исключены. Действительно, акустические фононы, обусловленные динамикой решетки, должны были бы проявляться в спектрах излучения всех образцов. Тем не менее, как видно из рис. 2 (кривая 1), в некоторых из исходных образцов ZnSe боковые полосы отсутствуют. Это может быть обусловлено тем, что при низких концентрациях плазмы свободных электронов ($N < 10^{14}$ см $^{-3}$) взаимодействие с электронами зоны проводимости никак не проявляются. Различить же свободные экситоны и плазмоны гораздо сложнее.

Если участие экситонов в излучении кристаллов ZnSe, отожженных в Vi с последующей закалкой, представленном на рис. 1 (кривая 1), не вызывает сомнений, то определить природу боковых полос на кривых 2 (рис. 1)

и 3 (рис. 2) труднее. Тем не менее можно предположить, что боковые полосы на кривой 2 рис. 1 являются LO -фононными повторениями излучения свободного экситона, а на кривой 3 рис. 2 — плазмонными репликами линий I_1^d и $I_1^d - LO$. На это указывает как отличие относительных интенсивностей рассматриваемых линий, так и их спектральное положение. Плазмонные повторения, как следует из экспериментальных данных, расположены ближе к линиям $I_1^d - LO$, чем экситонные. Так, линия $Ex - 2LO$ имеет максимум при $\lambda = 453$ nm (кривая 2 на рис. 1), а $I_1^d - LO - PL$ при 452.5 nm (кривая 3 на рис. 2). С ростом электронной температуры максимумы линий $Ex - nLO$ сдвигаются в коротковолновую область спектра при неизменном положении длинноволнового края, однако при этом увеличивается и их ширина. Следовательно, узкие боковые полосы на кривых 3 на рис. 2 и 1 являются плазмонными репликами линий I_1^d и $I_1^d - LO$.

Наиболее ярко плазмонное повторение линии I_1^d проявляется на кривой 1 (рис. 1), где оно расположено между линиями $Ex - LO$ и I_1^d ($\hbar\omega_p = 6$ meV).

При низких концентрациях взаимодействие связанного экситона с плазмой приводит к уширению линий серии $I_1^d - nLO$. Если же концентрация электронов в зоне проводимости достаточно большая для того, чтобы плазмонные повторения отделились от линий $I_1^d - nLO$, происходит их сужение. В большей степени такое поведение характерно для серии $I_1^s - nLO$ (см. рис. 1 работы [2]) и в меньшей для $I_1^d - nLO$. На рис. 3 представлены

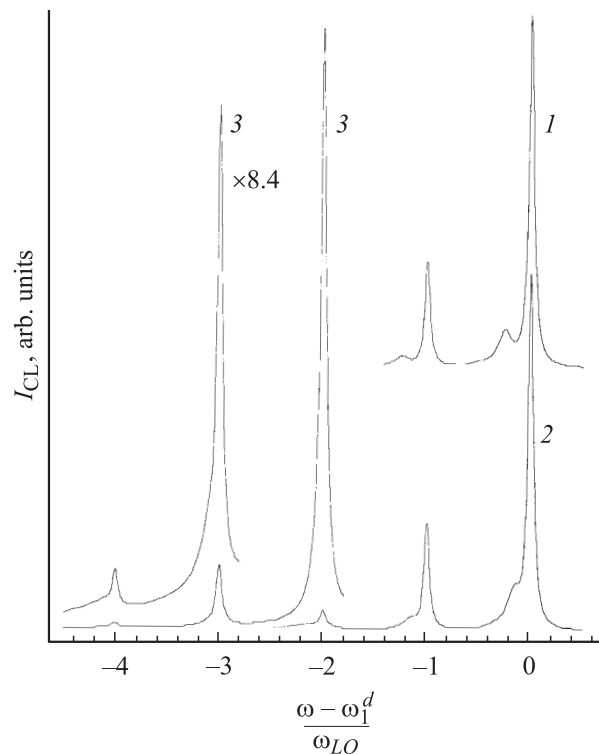


Рис. 3. Результаты расчета спектров излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe.

результаты расчета спектров излучения связанных экситонов в кристаллах ZnSe при различных значениях энергии низкочастотных плазмонов $\hbar\omega_p$ с учетом наложения линий $I_1^s - nLO - mPl$ и $I_1^d - nLO - mPl$, полученные с помощью следующего выражения для интенсивности катодолуминесценции:

$$I_{CL}(x) = \sum_{\alpha=s}^d I_1^\alpha \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(N_{LO}^\alpha)^n}{n!} \frac{(N_p^\alpha)^m}{m!} \times \frac{\gamma_\alpha + m\gamma_{1\alpha}}{(x + n + bm + \delta_\alpha)^2 + (\gamma_\alpha + m\gamma_{1\alpha})^2},$$

$$x = \frac{\omega - \omega_1^d}{\omega_{LO}}. \quad (14)$$

Здесь ω_1^d определяет положение максимума бесфоновной линии I_1^d . В зависимости от относительной интенсивности I_1^s и I_1^d наложение линий может проявляться не только в области I_1^s и $I_1^d - 2LO$ (456 nm, $x = -2$) [2], но и у следующих LO -фононных повторений. Эти особенности спектров излучения находятся в согласии с экспериментом, представленном на рис. 2, кривые 1, 2 в области длин волн 456–472 nm. Сильное взаимодействие связанного экситона на центре I_1^s с плазмонами ($N_p^s > 1$) приводит к уширению линий серии $I_1^s - nLO$ ($N_{LO}^s = 1.5$, $N_p^s = 2$), на которые накладываются узкие линии $I_1^d - (n+2)LO$. Такое наложение наблюдается на рис. 2 на кривых 1 и 2. При $\lambda = 461$ nm имеет место суперпозиция линий $I_1^s - LO$ и $I_1^d - 3LO$, при $\lambda = 467$ nm накладываются друг на друга линии $I_1^s - 2LO$ и $I_1^d - 4LO$ и при $\lambda = 472$ nm наблюдается наложение линий $I_1^s - 3LO$ и $I_1^d - 5LO$.

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 (1999).
- [2] В.С. Вавилов, А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, А.З. Ававдех, Р.Р. Резванов. ФТТ **43**, 5, 776 (2001).
- [3] А.А. Клюканов, К.Д. Сушкевич, М.В. Чукичев, В. Гурзу. ФТТ **46**, 10, 1746 (2004).
- [4] В.М. Агранович. Теория экситонов. Наука, М. (1968).
- [5] Y. Toyozawa. Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **27**, 1, 89 (1962).
- [6] Ф.П. Бассани, Д.П. Парравичини. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. Наука, М. (1982).
- [7] Ф.А. Березин. Метод вторичного квантования. Наука, М. (1965).
- [8] R.Y. Kubo. Phys. Soc. Japan **17**, 7, 1100 (1962).
- [9] Ф. Платцман, П. Вольф. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. Мир, М. (1975).
- [10] S.D. Mahanti, С.М. Varma. Phys. Rev. **B 6**, 6, 2209 (1972).
- [11] В.А. Кисилев, А.Г. Жилич. ФТТ **14**, 1438 (1972).
- [12] J.L. Merz, H. Kukimoto, K. Nassau, J.W.W. Shiever. Phys. Rev. **B 6**, 2, 545 (1972).