

# Экситон-дырочное рассеяние в ZnTe

© В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

E-mail: багаев@lebedev.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 2005 г.)

Исследована низкотемпературная люминесценция высокочистых поликристаллов ZnTe при различных уровнях стационарного возбуждения. Обнаружено, что при увеличении уровня возбуждения в спектрах краевой люминесценции доминирует излучение, обусловленное рассеянием экситонов дырками, генерация которых обеспечивается Оже-рекомбинацией экситона, связанного на нейтральном акцепторе (Cu).

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-16854, 04-02-17078, а также грантом поддержки ведущих научных школ НШ1923.2003.2.

## 1. Введение

В реальных кристаллах прямозонных полупроводников, содержащих мелкие примеси, при низких (гелиевых) температурах экситоны эффективно локализируются на них. Вследствие больших сил осциллятора экситонно-примесные комплексы обычно доминируют в спектрах краевого излучения в широком диапазоне плотностей возбуждения. Как правило, насытить этот канал рекомбинации в прямозонных полупроводниках удается лишь при достаточно мощном импульсном возбуждении. Далее приводятся результаты экспериментов, в которых в чистых поликристаллах ZnTe удается обнаружить эффект большой плотности экситонов при умеренных плотностях стационарного возбуждения.

## 2. Технология и методика эксперимента

Текстурированные в направлении [111] поликристаллические образцы ZnTe диаметром 25 mm со средним размером зерна 1.5–2 mm были выращены методом свободного роста из паровой фазы при температуре  $\sim 660^\circ\text{C}$  в динамическом вакууме. В качестве исходной шихты использовался очищенный ZnTe, приведенный к составу с минимально возможным отклонением от стехиометрии. Из исходных образцов были вырезаны пластины, которые после шлифовки отжигались в жидком Zn при температуре  $680^\circ\text{C}$  в течение 72 h. Все измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводились на свежетравленных поверхностях. Концентрация остаточных примесей замещения по данным химического анализа составляла  $\sim 10^{14}\text{cm}^{-3}$ . Основными протяженными дефектами в исследуемых образцах были межзеренные границы и двойники. Плотность дислокаций не превышала  $10^2\text{cm}^{-2}$ .

Измерения спектров ФЛ проводились в парах He в интервале температур от 5 до 45 K. Оптическое возбуждение осуществлялось  $\text{Ar}^+$ -лазером ( $\lambda = 488.0$  и  $514.5\text{ nm}$ ), излучение которого фокусировалось на

образец в пятно размером  $\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ . Предельная плотность возбуждения определялась перегревом области возбуждения, который не превышал 5 K. Увеличенное изображение пятна ФЛ, обрезанное по краям промежуточной щелью, фокусировалось на входную щель двойного монохроматора ДФС-24. Запись спектров ФЛ производилась с помощью метода счета фотонов с разрешением не хуже  $0.1\text{ meV}$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведен спектр низкотемпературной ФЛ исследуемых образцов при плотности мощности возбуждения  $W \sim 200\text{ W/cm}^2$ . При этой плотности возбуждения в спектре доминирует излучение связанного на меди экситона ( $A^0X\text{ Cu}$ ). Наличие именно этой примеси подтверждается появлением слабого двухдырочного перехода ( $2S\text{ Cu}$ ), а также тонкой структуры  $A^0X$ , характерной именно для этого акцептора. Спектр в области дна экситонной зоны представляет собой дублетную структуру, обусловленную излучением верхней поляритонной ветви (UP) и областью бутылочного горла нижней

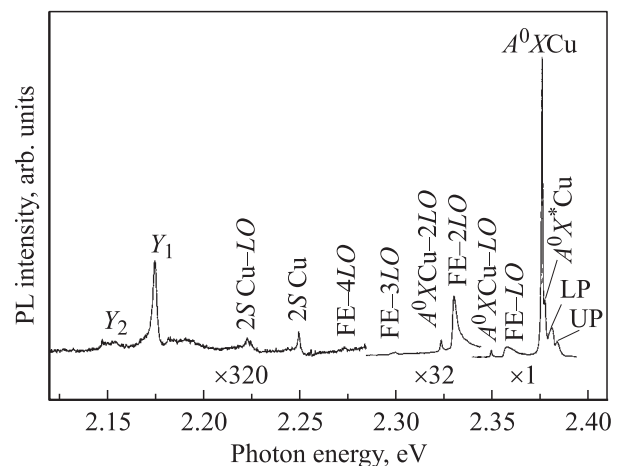


Рис. 1. Обзорный спектр ФЛ при температуре 4.2 K и плотности мощности возбуждения  $190\text{ W/cm}^2$ .

поляритонной ветви (LP). В длинноволновой области присутствует слабое излучение, связанное с протяженными дефектами ( $Y1, Y2$ ), обусловленное, по-видимому, наличием небольшой концентрации дислокаций вблизи границ зерен.

Эволюция спектра ФЛ в экситонной области с увеличением плотности мощности возбуждения приведена на рис. 2. При возбуждении  $W \sim 30 \text{ W/cm}^2$  не разрешается расщепление между LP- и UP-линиями, что свидетельствует о малом времени релаксации поляритона на акустических фоновых. С увеличением  $W$  до  $190 \text{ W/cm}^2$  имеет место классический поляритонный спектр, соответствующий продольно-поперечному расщеплению ( $\hbar\omega_{LT} \sim 2 \text{ meV}$ ) экситона. Наиболее существенная трансформация спектров в области дна экситонной зоны происходит при  $W > 3 \text{ kW/cm}^2$ . При таких плотностях возбуждения имеет место насыщение экситонно-примесного комплекса и в спектре доминирует широкая полоса (полуширина заметно превышает  $kT$ ) с хвостом в длинноволновой области и максимумом существенно ниже ( $\sim 5 \text{ meV}$ ) дна экситонной зоны (C-полоса). Этот факт указывает на возникновение нового процесса рекомбинации, который, как показано далее, определяется рассеянием экситонов на дырках. Отметим, что по нашим оценкам [1] перегрев решетки в центре пятна при  $W = 8 \text{ kW/cm}^2$  не превышает  $5 \text{ K}$ .

На рис. 3 приведена температурная зависимость спектров ФЛ при плотности мощности возбуждения  $W \sim 4 \text{ kW/cm}^2$ . Представленные на этом рисунке спектры получены на аналогичном образце с несколько большей концентрацией акцептора. Из рисунка видно, что при увеличении температуры наблюдается заметное снижение интенсивности этой полосы. Наблюдаемые

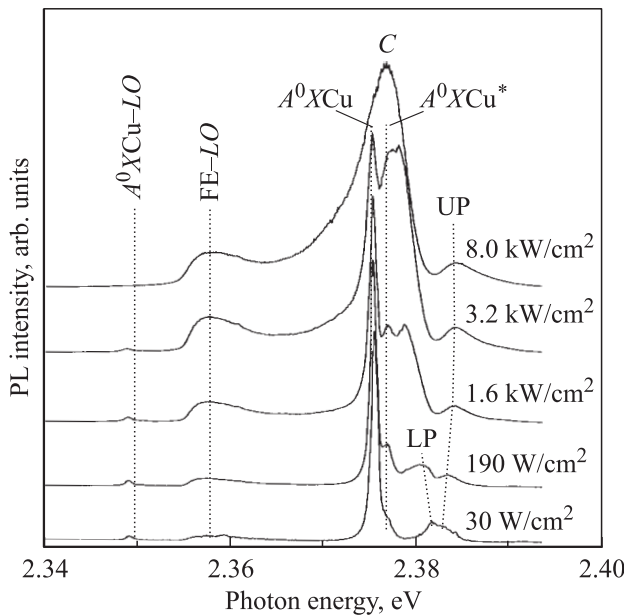


Рис. 2. Спектры ФЛ при температуре  $\sim 4.2 \text{ K}$  и различных плотностях мощности возбуждения.

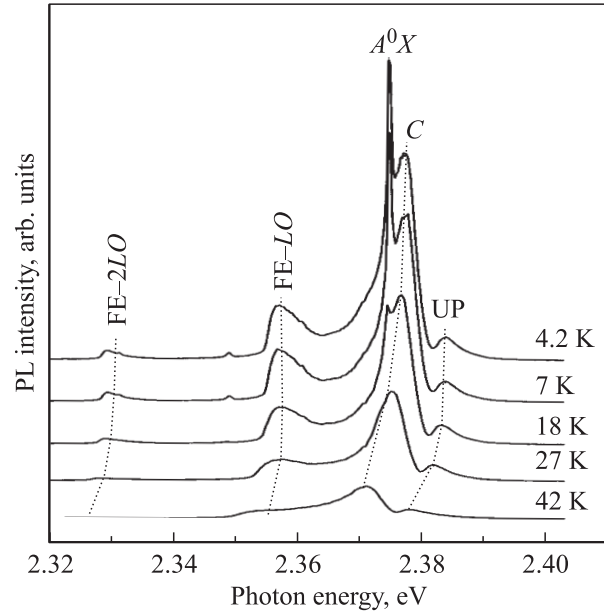


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ФЛ при плотности мощности возбуждения  $\sim 4 \text{ kW/cm}^2$ .

изменения в спектрах краевого излучения, приведенные на рис. 2 и 3, требуют отдельного рассмотрения.

Эффекты, связанные с трансформацией спектров вблизи дна экситонной зоны, исследовались ранее в ZnTe и других прямозонных соединениях [2,3] при достаточно мощном импульсном возбуждении. Для объяснения таких эффектов рассматривались различные процессы, происходящие в системе с большой плотностью экситонов и неравновесных носителей заряда. В работах [2–4] утверждалось, что в ZnTe при температурах менее  $50 \text{ K}$  преобладают процессы неупругого экситон-экситонного рассеяния, а при более высоких температурах — процессы экситон-дырочного рассеяния. Процессы неупругого экситон-экситонного рассеяния должны приводить к возникновению полос, энергетическое положение которых смещено в длинноволновую область более чем на  $(3/4)E_{ex} \approx 10 \text{ meV}$  ( $E_{ex}$  — энергия связи экситона). Таким образом, спектральное положение линий, обусловленных этими процессами, не позволяет связать их с результатами, полученными нами. Поэтому при анализе формы линии нами были рассмотрены процессы рассеяния экситонов неравновесными носителями заряда. Теоретическое рассмотрение проводилось в основном с учетом данных работ [4,5].

Для прямозонных соединений, где сильно взаимодействие экситонов со светом, описание рассеяния экситонов на неравновесных носителях заряда удобно проводить в так называемом поляритонном базисе. При отсутствии вырождения валентной зоны поляритонный спектр определяется двумя ветвями (верхней UP и нижней LP). Наличие вырождения в большинстве кристаллов приводит к достаточно сложной структуре реальных поляритонных состояний. В ZnTe дисперсия

поляритонов определяется тремя ветвями [6]: кроме UP и LP присутствует промежуточная ветвь MP. Тем не менее для приближенного описания рассеяния экситонов на неравновесных носителях можно не учитывать MP из-за малой плотности состояний. По этой же причине можно не учитывать процессы рассеяния UP → LP и UP → UP при рассматриваемых температурах. Таким образом, задача сводится к изучению двух процессов: LP → LP и LP → UP.

Интенсивность люминесценции, обусловленная рассеянием экситоноподобного поляритона на электроне (дырке) с образованием фотоноподобного поляритона верхней или нижней ветви, определяется выражением [4]

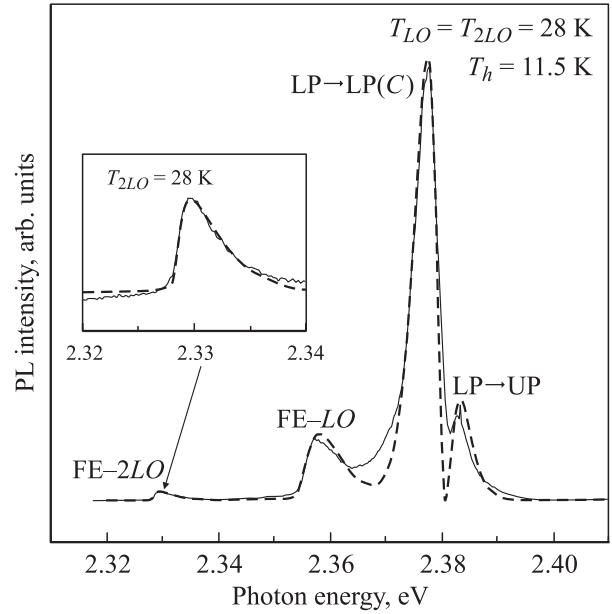
$$I(\hbar\omega) = |c_{11}|^2 |c_{12} - c_{14}|^2 \times \int_{-\infty}^{+\infty} C_{kk} \varphi_{e(h)}(k) \varphi_{ex}(K) d^3k d^3K \delta(\Delta E),$$

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{e(h)}} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m_{e(h)}} + (E_0 - \hbar\omega), \quad (1)$$

где  $E_0$  — дно экситонной зоны;  $q = K + k$  — импульс электрона (дырки) после рассеяния;  $\delta(\Delta E)$  отражает закон сохранения энергии при рассеянии;  $K, k$  — импульсы экситона и электрона (дырки) до рассеяния;  $C_{kk}$  — вероятность рассеяния экситона и электрона (дырки) с импульсами  $(K, k)$  в  $(0, K + k)$ ;  $c_{ij}$  — коэффициенты преобразования Хопфилда [7];  $\varphi_{e(h)}(k)$ ,  $\varphi_{ex}(K)$  — функции распределения электронов (дырок) и экситонов. В предположении, что  $C_{kk}$  слабо зависит от импульсов, а для функций  $\varphi_{e(h)}(k)$  и  $\varphi_{ex}(K)$  используется больцмановское распределение с эффективными температурами  $T_e$  и  $T_{ex}$  соответственно, для экситон-дырочного рассеяния можно получить следующую спектральную зависимость:

$$I(\hbar\omega) = A_h \frac{(E_0 - \hbar\omega)^2}{((E_0 - \hbar\omega)^2 + \hbar\omega_{LT} E_0)^2} \times \exp\left(-\frac{|E_0 - \hbar\omega|}{2\kappa T_h M} \left(\sqrt{m_e^2 + 4 \frac{T_h}{T_{ex}} m_h M} \mp m_e\right)\right) \times \left(1 + \frac{|E_0 - \hbar\omega|}{2\kappa T_h M} \sqrt{m_e^2 + 4 \frac{T_h}{T_{ex}} m_h M}\right). \quad (2)$$

В формуле (2) знак „минус“ соответствует рассеянию LP → LP, а знак „плюс“ — LP → UP. Для экситон-электронного рассеяния формула аналогична с той лишь разницей, что  $m_e(m_h)$  следует заменить на  $m_h(m_e)$ ,  $T_h$  на  $T_e$ , а параметр масштабирования  $A_h$  на  $A_e$  (отметим, что эти параметры отличаются для процессов LP → LP и LP → UP). В уравнении (2)  $M = m_e + m_h$  ( $m_h$  — масса тяжелой дырки),  $\kappa$  — постоянная Больцмана.



**Рис. 4.** Аппроксимация (штриховая линия)  $C$ -полосы и фоновых повторений свободного экситона формулами (2) и (3) соответственно со следующими параметрами:  $T_{LO} = T_{2LO} = 28$  K,  $T_h = 11.5$  K. Экспериментальная кривая получена при температуре 5 K и плотности мощности возбуждения  $8$  kW/cm<sup>2</sup>.

Известно, что при тепловом равновесии в системе экситона спектральную форму линии экситон-фононной люминесценции можно описать выражением общего вида [8]

$$I_N(E) = \sqrt{E} \exp(-E/\kappa T_{ex}) W_N(E), \quad (3)$$

где  $W_N(E)$  — вероятность экситон-фононного излучения порядка  $N$  для экситона с кинетической энергией  $E$ . Используя этот факт, по форме фоновых (LO) повторений можно определить температуру экситонов  $T_{ex}$ . Типичные результаты подгонки с помощью формулы (3) представлены на рис. 4 (см. вставку).  $T_{LO}$  и  $T_{2LO}$  обозначают температуры, определенные по первому и второму LO-повторению. При аппроксимации  $C$ -полосы формулой (2) варьировались температура дырок (электронов) и множители  $A_h, A_e$ . В результате оказалось, что лучшая подгонка достигается при  $A_e/A_h \rightarrow 0$ , т.е. в процессе рассеяния не участвуют электроны. Таким образом, необходимо предположить, что концентрация неравновесных дырок при повышенной плотности возбуждения существенно превышает концентрацию неравновесных электронов. По-видимому, это связано с тем, что помимо генерации дырок непосредственно при фотовозбуждении полупроводника существует дополнительный канал их генерации, обусловленный так называемым Оже-процессом, при котором при аннигиляции экситона, связанного на нейтральном акцепторе, генерируется свободная дырка [9]. На это, в частности, указывает температурная зависимость  $C$ -полосы, приведенная на рис. 3. Видно, что  $C$ -полоса начинает быстро гаснуть при

температурах  $> 25$  К, соответствующих термической диссоциации экситонно-примесного комплекса, обусловленного связанным на меди экситоном. Энергия связи дырки на таком акцепторе составляет  $\sim 148$  meV, что существенно превышает энергию связи водородоподобного акцептора в ZnTe [6]. Известно [9], что вероятность рассматриваемого процесса Оже-рекомбинации пропорциональна  $E_A^4$ , где  $E_A$  — энергия связи дырки на акцепторе. Таким образом, при повышении концентрации свободных экситонов при стационарном возбуждении возможно достижение условий, когда темп генерации дырок за счет Оже-рекомбинации в экситонно-примесных комплексах становится соизмеримым с темпом обратного захвата дырки на акцептор, что и приводит к увеличению концентрации неравновесных дырок.

#### 4. Заключение

При исследовании спектров ФЛ высокочистых кристаллов ZnTe обнаружен эффект большой плотности экситонов в условиях стационарного возбуждения. Анализ спектров, полученных при различных температурах и плотностях возбуждения, позволяет связать наблюдаемый эффект с рассеянием экситонов дырками. В условиях нашего эксперимента проявление экситонно-дырочного рассеяния и отсутствие каких-либо признаков рассеяния экситонов электронами обусловлено, по-видимому, наличием дополнительного канала генерации свободных дырок в результате Оже-рекомбинации экситонно-примесных комплексов. Существование эффективного процесса такого рода может быть связано с наличием в исследуемых образцах остаточной концентрации меди, которая для ZnTe является глубоким акцептором.

#### Список литературы

- [1] В.С. Багаев, Т.И. Галкина, А.И. Шарков, А.Ю. Клоков, В.П. Марговицкий, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков. ФТТ **45**, 11, 1941 (2003).
- [2] М.С. Бродин, В.М. Бандура, М.Г. Мацко. ФТТ **24**, 8, 2411 (1982).
- [3] C.F. Klingshirn, W. Maier, B. Honerlage. Solid-State Electron. **21**, 1357 (1978).
- [4] C.F. Klingshirn, H. Naug. Phys. Rep. **70**, 5, 315 (1981).
- [5] C.B. Guillaume, J.M. Debever, F. Salvan. Phys. Rev. **177**, 2, 567 (1969).
- [6] В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. ФТП **37**, 3, 299 (2003).
- [7] J.J. Hopfield. Phys. Rev. **112**, 5, 1555 (1958).
- [8] Экситоны / Под ред. Э.И. Рашбы, М.Д. Стерджа. Наука, М. (1985). 616 с.
- [9] P.J. Dean, D.C. Herbert. Top. Cur. Phys. **14**, 55 (1979).