

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°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 10^2cm^{-2} .

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

образец в пятно размером $\sim 70\ \mu\text{m}$. 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 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

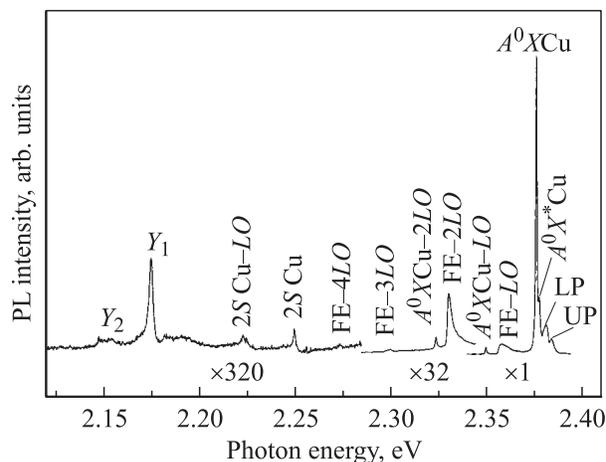


Рис. 1. Обзорный спектр ФЛ при температуре 4.2 K и плотности мощности возбуждения 190 W/cm^2 .

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 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 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

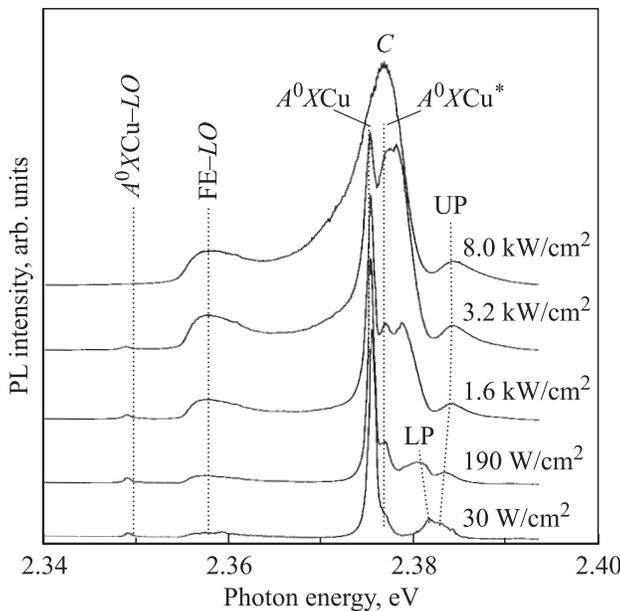


Рис. 2. Спектры ФЛ при температуре $\sim 4.2 \text{ K}$ и различных плотностях мощности возбуждения.

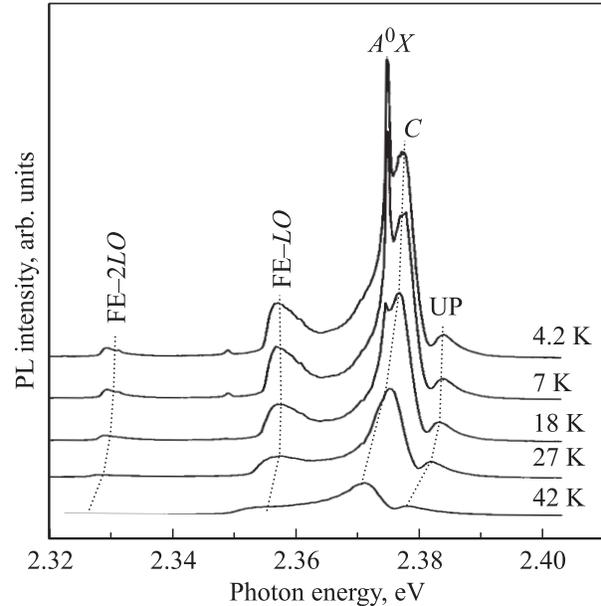


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ФЛ при плотности мощности возбуждения $\sim 4 \text{ kW/cm}^2$.

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 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 бoльцмановское 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), κ — постоянная Больцмана.

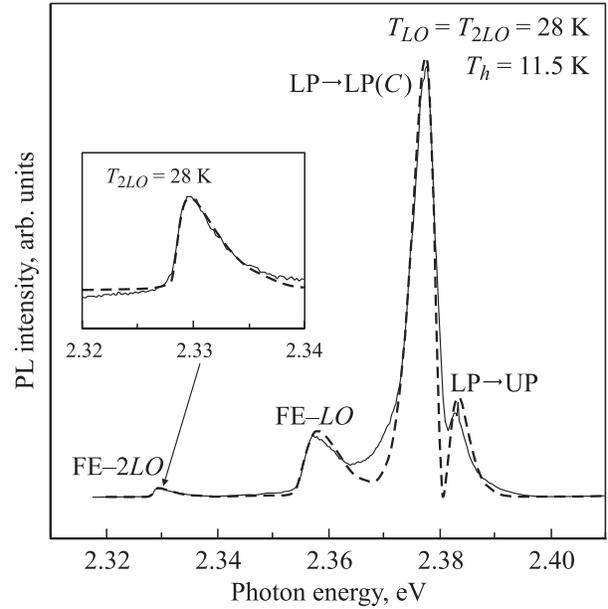


Рис. 4. Аппроксимация (штриховая линия) C -полосы и фоновых повторений свободного экситона формулами (2) и (3) соответственно со следующими параметрами: $T_{LO} = T_{2LO} = 28$ K, $T_h = 11.5$ K. Экспериментальная кривая получена при температуре 5 K и плотности мощности возбуждения 8 kW/cm².

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 ~ 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).