

УДК 535.37

©1995

## НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ И ИЗЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ZnTe В КРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

В.С.Вавилов, А.А.Клюканов, К.Д.Сушкевич, М.В.Чукичев,  
А.З.Ававедех, Р.Р.Резванов

Молдавский государственный университет, Кишинев  
Поступила в Редакцию 13 апреля 1994 г.

Проведены исследования катодolumинесценции (КЛ) в кристаллах ZnTe, выращенных методом газофазного переноса и специально не легированных, в зависимости от уровня возбуждения и температуры. Красная полоса излучения ZnTe состоит из линий приблизительно одинаковой ширины, среди которых помимо LO-фононных повторений наблюдается более тонкая структура с характерным расстоянием 7–8 meV, обусловленная излучением низкочастотных плазмонов.

Многоквантовые оптические переходы с участием низкочастотных плазмонов, обусловленных колебаниями плазмы зонных носителей заряда, исследовались в излучательной рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП) в ZnTe авторами работы [1]. При низких уровнях возбуждения краевая люминесценция ZnTe состоит из серии линий в экситонной области спектра без участия плазмонов. В исследованных в [1] образцах наиболее интенсивна линия ЭПК  $I_1$  (2.3758 eV) — экситона, локализованного на нейтральном акцепторе — вакансии цинка. На ее длинноволновом крыле наблюдаются LO-фононные повторения линии свободных экситонов и линии  $I_1$  ( $\hbar\omega_0 = 26$  meV). С ростом уровня возбуждения возрастает роль коллективного кулоновского взаимодействия, линии излучения уширяются и, наконец, происходит мотовский переход экситонного газа в ЭДП [1,2]. При высоких уровнях возбуждения доминирует взаимодействие с плазмой. В ZnTe в интервале решеточных температур  $T = 30 \div 110$  K наблюдалась многоплазменная структура полосы излучения ЭДП в области  $E \simeq 2.3$  eV [1]. Для таких свободно-свободных переходов константа выделения плазмонов  $a = 2e^2/\epsilon_0\hbar\omega_p\lambda_0$ , которая характеризует силу взаимодействия с плазмой, принимает значение больше единицы [1].

Здесь мы исследуем излучение кристаллов ZnTe в красной области спектра ( $E \simeq 1.9$  eV) и проанализируем условия наблюдения многоплазменной структуры полосы излучения при связанно-связанных переходах. Число возбуждаемых при рекомбинации зонных носителей заряда низкочастотных плазмонов определяется величиной константы

выделения плазмонов, которая, согласно [1], в случае переходов между состояниями дискретного спектра в двухуровневом приближении может быть представлена в виде

$$a = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar \omega_p \varepsilon_0} \int_0^\infty \left( \int_0^\infty \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon^*(\boldsymbol{\kappa}, \omega)} \right\} \frac{d\omega}{\omega} \right) |M(\boldsymbol{\kappa})|^2 d\boldsymbol{\kappa}. \quad (1)$$

Здесь  $\omega_p = (4\pi N e^2 / \varepsilon_0 m^*)^{1/2}$  — частота плазмона,  $\varepsilon(\boldsymbol{\kappa}, \omega)$  — продольная диэлектрическая функция плазмы зонных носителей заряда. Матричный элемент

$$M(\boldsymbol{\kappa}) = \langle f | \{ \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_e) - \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_h) \} | f \rangle \quad (2)$$

вычисляется на функциях  $|f\rangle$  связанных состояний электрона и дырки, радиус-векторы которых  $\mathbf{r}_e$  и  $\mathbf{r}_h$ . Отметим, что для прямых межзонных переходов свободных носителей заряда вместо  $M^2(\boldsymbol{\kappa})$  в формуле (1) нужно подставить множитель 2 [1]. Это ведет к тому, что величина константы плазмовыделения  $a$  становится больше единицы [1].

Сильное взаимодействие с плазмой рекомбинирующих свободных электронов и дырок, обеспечивающее многоквантовость излучательных переходов, обусловлено дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия со многими частицами в большой области пространства. Благодаря этому взаимодействию вокруг зарядов образуется облако плазмонов, а переходы происходят между состояниями, в начальном из которых есть взаимодействие с плазмонами, а в конечном нет. Многоквантовые излучательные процессы возникают при стряхивании плазмонной «шубы» в результате рекомбинации  $e-h$  пары.

Основной вклад в интеграл (1) по волновым векторам  $\boldsymbol{\kappa}$  дает область значений  $\boldsymbol{\kappa} \lesssim 1/\lambda_0$ , где  $\lambda_0$  — длина экранирования в плазме. Связанные состояния электрона и дырки могут существовать при условии, что их радиусы  $a_{e,h}$  меньше длины экранирования. При этом выполняются неравенства  $\boldsymbol{\kappa} r_{e,h} \sim a_{e,h}/\lambda_0 < 1$  и  $M^2(\boldsymbol{\kappa}) \ll 2$ , а следовательно, как правило, взаимодействие с плазмой как свободных, так и связанных экситонов несущественно, что подтверждается и экспериментально в экситонной области спектра  $E \simeq 2.3 \text{ eV}$  [1]. Тем не менее это не означает, что при связанно-связанных переходах многоплазмонные процессы всегда маловероятны. Например, в случае рекомбинации донорно-акцепторных пар константа плазмовыделения имеет вид

$$a = \frac{2e^2}{\varepsilon_0 \hbar \omega_p \lambda_0} \left\{ 1 - \frac{\lambda_0}{R} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{R}{\lambda_0}\right) \right] \right\}. \quad (3)$$

Величина  $a$  (3) может принимать значения  $a > 1$  для далеких пар, расстояние  $R$  между которыми удовлетворяет неравенству  $R > \lambda_0$ .

Красная полоса излучения кристаллов  $\text{ZnTe}$  обусловлена рекомбинацией связанных экситонов, и для нее, казалось бы, участие плазмонов маловероятно. Однако, как будет показано далее, возможно такое соотношение параметров состояний для сильно связанных экситонов с энергией связи  $\simeq 0.4 \text{ eV}$ , когда константа плазмовыделения удовлетворяет неравенству  $a > 1$ . С другой стороны, красная полоса излучения

ZnTe имеет такие особенности структуры спектра, объяснить которые в рамках высказанных в литературе [3-9] предположений невозможно. Все это и обусловило цель настоящего исследования.

Монокристаллы теллурида цинка были выращены методом газофазного переноса в условиях, не исключающих проникновение кислорода сквозь стенки кварцевой ампулы, и специально не легировались. Спектры излучения возбуждались электронным пучком с длительностью импульса  $0.5 \mu\text{s}$  и частотой их следования  $200 \text{ Hz}$ . Плотность тока возбуждения изменялась в пределах  $0.05\text{--}15 \text{ A/cm}^2$ . Энергия электронного пучка была равной  $40 \text{ keV}$ . Температура образцов изменялась в интервале  $4.2\text{--}300 \text{ K}$ . На рис. 1 представлены спектры КЛ, снятые при температуре  $4.2 \text{ K}$  и различных плотностях тока возбуждения. В области  $\lambda = 625\text{--}670 \text{ nm}$  полоса излучения состоит из серий эквидистантных линий, расстояние между которыми составляет  $7\text{--}8 \text{ meV}$ . Эти линии группируются в полосы по три линии с расстоянием между полосами, равным энергии  $LO$ -фонона. С ростом уровня возбуждения при фиксированной температуре кристалла линии уширяются, а расстояние между ними несколько увеличивается.

Сглаживание структуры полосы происходит и при увеличении температуры кристалла. Согласно данным, представленным на рис. 2, уже при температуре  $T = 50 \text{ K}$  спектр КЛ состоит из бесструктурной широкой полосы с максимумом около  $E = 1.9 \text{ eV}$ .

Впервые о полосе излучения ZnTe в красной области спектра сообщалось в работе [3]. Условия синтеза и наблюдавшаяся зеркальная симметрия спектров поглощения и излучения относительно бесфонной линии при  $E = 1.986 \text{ eV}$  позволили авторам работы [3] интерпретировать эту полосу как излучение при рекомбинации электронно-дырочной пары, связанной на изоэлектронной примеси кислорода, замещающего теллур. Природа этой полосы обсуждалась во многих работах [4-9]. Наиболее ярко связь красной полосы излучения с наличием изоэлектронных ловушек кислорода была продемонстрирована в работе [9], в которой исследовалось влияние на интенсивность этой полосы лазерного отжига ZnTe в атмосфере, содержащей кислород при различных парциальных давлениях. Сложная форма полосы, по мнению авторов работы [3], обусловлена наряду с излучением фотона и нескольких продольных оптических фононов также и излучением акустических фононов, которые и дают более тонкую структуру полосы в  $7\text{--}8 \text{ meV}$ . В соответствии с этой моделью форм-функцию спектра излучения можно представить в виде [10,11]

$$F(\omega) = \left(\frac{\omega}{\omega_g}\right)^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(\omega - \omega_{\text{BE}})t - \Gamma|t| + N_{LO}e^{i\omega_0 t} + (E_1^2/2\pi^2 \rho w^2 \hbar a_h^2) \int_0^{\infty} \exp[-2x + 2i\omega_a t x^{1/2}] dx\} dt. \quad (4)$$

Здесь  $\hbar\omega_g = E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\hbar\omega_{\text{BE}}$  — энергия линии бесфонной излучательной рекомбинации связанного экситона,  $1/\Gamma$  — время его жизни,  $\omega_0$  — частота оптического, а  $\omega_a$  — акустического фонона,  $E_1$  — деформационный потенциал,  $w$  — скорость звука,

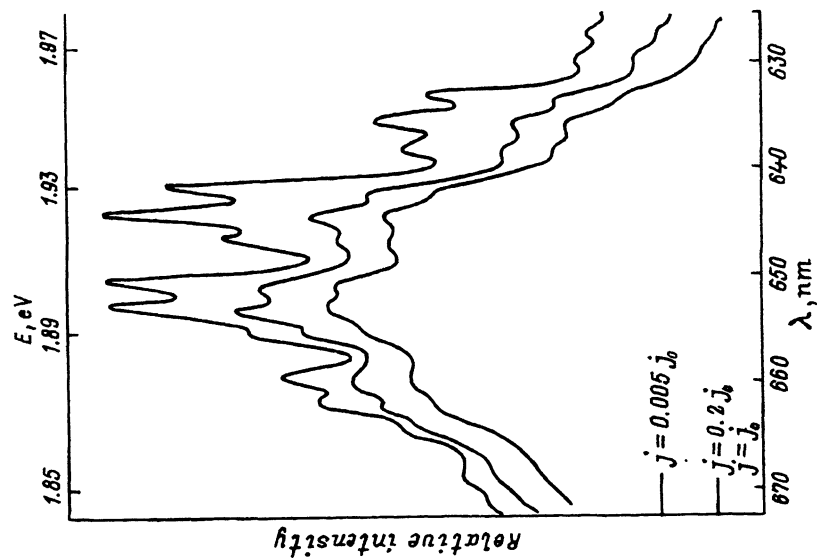


Рис. 1. Спектры излучения кристаллов ZnTe при различных уровнях возбуждения.  $T = 4.2 \text{ K}$ ,  $E = 40 \text{ keV}$ ,  $j = 5 \text{ A/cm}^2$ .

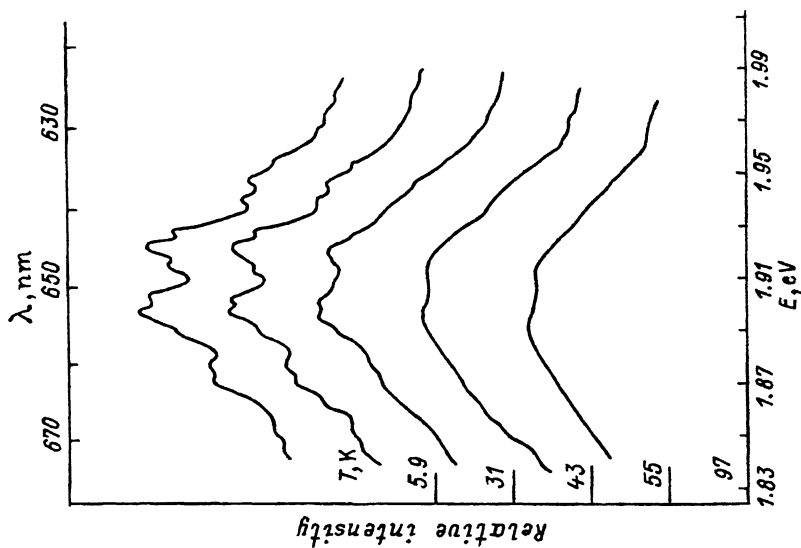


Рис. 2. Температурная эволюция спектров излучения кристаллов ZnTe при  $E = 40 \text{ keV}$ .  $j = 0.1 \text{ A/cm}^2$ .

$\rho$  — плотность кристалла. Предполагая для упрощения оценок, что наиболее сильно с акустическими и  $LO$ -фононами взаимодействуют носители одного рода, например дырки, имеем

$$\omega_a = w a_h^{-1}, \quad N_{LO} = e^2 / (2\pi)^{1/2} \hbar \omega_a \varepsilon^* a_h, \quad \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}. \quad (5)$$

Волновая функция связанного состояния дырки выбрана в виде

$$|h\rangle = (\pi a_h^2)^{-3/4} \exp(-r_h^2 / 2a_h^2). \quad (6)$$

Используя для  $\omega_a$  формулу (5) и экспериментальную величину  $\hbar\omega_a = 7 \text{ meV}$ , находим  $a_h = 3.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , что согласуется по порядку величины с значением  $a_h = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , вычисленным из уравнения  $N_{LO} = 4$ , которое находится в соответствии с числом  $LO$ -фононных повторений на рис. 1.

Если в энергию связи  $E_b$  экситона на ловушке основной вклад вносит дырка и эта энергия пропорциональна  $a_h^{-1}$ , то для двух различных ловушек должно выполняться соотношение

$$E_b^{(1)} / E_b^{(2)} = N_{LO}^{(1)} / N_{LO}^{(2)}. \quad (7)$$

Выбирая в качестве первой ловушки вакансию цинка, для которой  $E_b^{(1)} = 50 \text{ meV}$ , а  $N_{LO} = 1/2$  [11], и учитывая, что для красной полосы  $E_b^{(2)} = 0.4 \text{ eV}$ , находим  $N_{LO}^{(2)} = 4$ , что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рис. 1,2). С другой стороны, как следует из формулы (4), для акустических фононов  $N_a^{(1)} / N_a^{(2)} = (E_b^{(1)} / E_b^{(2)}) = 1/64$ , что также не противоречит эксперименту, так как  $N_a^{(2)} = 2-3$ , а  $N_a^{(1)}$  — пренебрежимо мало. Тем не менее с помощью этой модели и с использованием формулы (4) объяснить экспериментальные данные невозможно. Действительно, как видно из рис. 1, при низких уровнях возбуждения все линии, входящие в полосу, имеют примерно одинаковые полуширины, чего не может быть для акустических фононов благодаря их дисперсии. Численные расчеты с использованием формулы (4) показывают, что однофононная и двухфононная линии имеют максимумы, сдвинутые от бесфононной линии на величину  $\sim \hbar\omega_a$  и  $2\hbar\omega_a$ , однако они оказываются такими широкими, что разрешить их из-за дисперсии акустических фононов невозможно. Замена волновой функции (6) на функцию кулоновского типа не меняет этот результат. Рядом с узкой бесфононной линией на ее длинноволновом крыле акустические фононы дают широкую бесструктурную побочную полосу, которая не имеет ничего общего с экспериментом.

Экспериментальные результаты и теоретические оценки показывают, что спутники красной полосы в  $\text{ZnTe}$ , отстоящие от бесфононной линии на величину энергии, кратную 7–8 meV, обусловлены излучением низкочастотных плазмонов. Действительно, как видно из рис. 1, увеличение уровня возбуждения приводит, помимо уширения линий полосы излучения, также к небольшому увеличению расстояния между спутниками. Кроме того, в пользу плазмонов говорит, хотя и незначительное, но наблюдаемое нами изменение расстояния между спутниками для различных образцов в интервале 7–8 meV. Увеличение

этого расстояния с ростом времени лазерного отжига и парциального давления кислорода можно видеть и на спектрах излучения в работе [9]. Изменение расстояния между сателлитами обусловлено изменением концентрации плазмы  $N$  и частоты плазмонов  $\omega_p$ . Покажем, что константа плазовыделения  $a$  (1) в случае рекомбинации связанных экситонов может быть больше единицы.

При низких и средних уровнях возбуждения разогревом плазмы в ZnTe можно пренебречь (ширина линий меняется незначительно) и считать, что плазма равновесная. В дырочном ZnTe, если  $\hbar\omega_p = 7 \text{ meV}$ , концентрация дырок должна равняться  $1.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Такая плазма при  $T = 4.2 \text{ K}$  является вырожденной, и длина экранирования равна радиусу Томаса-Ферми  $\lambda_0 = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ .

В ZnTe  $\hbar^2 \varepsilon_0 / m_e e^2 = 4.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Считая, что электрон находится от центра на расстояниях порядка длины экранирования  $\lambda_0 = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \simeq a_e$ , а  $a_h \ll \lambda_0$  и  $R_c$  — радиус центра масс также много меньше радиуса экранирования, легко показать с использованием формулы (1), что константа плазовыделения

$$a = \frac{2e^2}{\pi \varepsilon_0 \hbar \omega_p \lambda_0} \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{x^2}{4} \left( \frac{a_e}{\lambda_0} \right)^2 \right] \right\}^2 \frac{dx}{1+x^2} \quad (8)$$

принимает значение  $a = 4$ . Результат существенно не изменится, если кислород представляет собой ловушку акцепторного, а не донорного типа [4].

При  $a \simeq 4$  легко объяснить наблюдаемую экспериментальную форму полосы излучения (рис. 1). В этом случае последнее слагаемое в формуле (4) нужно заменить выражением  $N_p e^{i\omega_p t}$ , аналогичным вкладу LO-фононов ( $N_p = a/2$ ), а полоса будет представлять собой суперпозицию линий равной полуширины.

Таким образом, эквидистантная структура красной полосы излучения в спектрах ZnTe:O при низких температурах обусловлена излучением низкочастотных плазмонов.

### Список литературы

- [1] Вавилов В.С., Ключанов А.А., Павленко Н.М. Сабри Джасин Мухаммед, Сенокосов Э.А., Стойкова В.Г., Чукичев М.В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 132-139.
- [2] Лукашевич П.Г., Иванов В.А. // ЖПС. 1980. Т. 32. № 1. С. 160-163.
- [3] Dietz R.E., Thomas D.G., Hopfield J.J. // Phys. Rev. Lett. 1962. V. 8. N 10. P. 391-393.
- [4] Hopfield J.J., Thomas D.G., Lynch R.T. // Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. N 6. P. 312-315.
- [5] Cuthbert J.D., Thomas D.G. // Phys. Rev. 1967. V. 154. N 3. P. 763-771.
- [6] Kennedy D.I., Russ M.J. // J. Phys. Chem. Sol. 1971. V. 32. N 4. P. 847-855.
- [7] Tan J.T., Khosla R.P., Fischer J.R. // J. Phys. Chem. Sol. 1973. V. 34. P. 2215-2220.
- [8] Яблонский Г.П., Грибковский В.П., Тушневич П.А. // ФТП. 1973. Т. 7. № 2. С. 314-318.
- [9] Schneider M., Tews H., Legros R. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 293-296.
- [10] Hopfield J.J. // J. Phys. Chem. Sol. 1959. V. 10. N 1. P. 110-119.
- [11] Гросс Ф., Суслина Л.Г. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 12. С. 3684-3690.