

## ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО НЕУПОРЯДОЧЕНИЯ НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ ЭКСИТОНА ВАНЬЕ-МОТТА

© В.Г.Плеханов

Международный университет социальных наук,  
ЕЕ0001 Таллин, Эстония  
(Поступила в Редакцию 3 октября 1995 г.)

Из анализа экситонных спектров зеркального отражения кристаллов  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) впервые показано влияние эффекта разупорядочения кристаллической решетки на энергию связи экситона большого радиуса. Короткодействующий характер разупорядочения решетки с изотопическим замещением приводит к флуктуационному уширению краев валентной зоны и зоны проводимости. Последнее обуславливает уменьшение энергии связи экситона в области средних концентраций по сравнению с ее значением в модели виртуального кристалла. Детальное сравнение результатов эксперимента по концентрационной зависимости экситонного ридберга с расчетом в рамках модели экситона Ванье-Мотта в разупорядоченной среде показывает хорошее согласие.

В настоящее время имеется значительный прогресс в понимании оптических свойств смешанных кристаллов, сплавов, стекол и т.д. (см., например, [1-4]). Этому способствовали в значительной мере исследования не только фундаментальных спектров отражения (поглощения) этих объектов, но и их спектров люминесценции. Более того, благодаря последним подробно изучена динамика экситонов в этих сильно разупорядоченных средах (см., например, [5-7]). Однако до сих пор остается практически не изученным вопрос о влиянии разупорядочения кристаллической решетки на энергетический спектр экситонов. В первую очередь это относится к энергии связи экситонов большого радиуса — модель Ванье-Мотта. Именно экситоны — связанное состояние электрона и дырки — определяют структуру низкоэнергетического края фундаментального поглощения этих сред, в различной степени разупорядоченных.

Исключением из сказанного выше является работа [8], где теоретически было рассмотрено влияние разупорядочения решетки на энергию связи экситонов Ванье-Мотта. Существенно, что в этой работе рассмотрен случай, когда энергия разупорядочения сравнима с энергией связи экситона. При таком соотношении энергий адиабатическое приближение неприменимо, поскольку случайный характер потенциала не позволяет разделить относительное и трансляционное движение экситона. В [8] энергия связи экситона вычислена в приближении когерентного потенциала путем решения уравнения Бёте-Солпитера применительно к задаче экситона в неупорядоченной среде. Одним

зависимость энергии связи экситона. Кроме этого, было показано уменьшение энергии связи экситона в области средних концентраций компонентов по сравнению с ее значением в модели виртуального кристалла. Уменьшение энергии связи вызвано сокращением энергии межзонных переходов  $E_g$  из-за флуктуационного уширения краев валентной зоны и зоны проводимости. Этот вывод находится в качественном (но не количественном, расхождение — один порядок) согласии с экспериментальными результатами для смешанного кристалла  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  для  $x = 0.37$ , где в спектрах отражения наблюдались два экситонных максимума ( $n = 1, 2s$ ), по которым определялась энергия связи экситонов большого радиуса (см. подробнее [8,9]). Добавим, что стержневым моментом модели работы [8] является короткодействующий характер кулоновского потенциала.

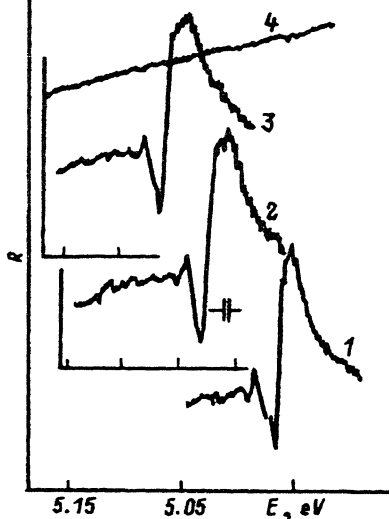
Таким образом, скудость экспериментальных результатов в указанном направлении послужила основным побудительным мотивом настоящей работы. Вторая причина связана с уникальностью объектов исследования в этой работе. При изотопическом замещении изменяется в первую очередь короткодействующая часть потенциала. Это создает благоприятные предпосылки для экспериментального проявления короткодействующего взаимодействия и выяснения его влияния на энергию связи экситона большого радиуса. Третья цель настоящей работы — количественное исследование концентрационной зависимости энергии связи экситона Ванье-Мотта и последовательное сравнение ее с теоретическими результатами работы [8].

Многочисленными исследованиями показано, что бинарные соединения  $\text{LiH}$  являются прямозонными диэлектриками с  $E_g = 4.992 \text{ eV}$  при температуре жидкого гелия (см., например, [10]). Связанная с большой силой осциллятора структура спектра длинноволнового края фундаментального поглощения обусловлена экситонами большого радиуса с энергией связи  $E_b = 42 \text{ meV}$ . Экситоны Ванье-Мотта в этих кристаллах характеризуются слабым экситон-фононным взаимодействием с параметром малости  $E_b/\hbar\omega_{LO} = 0.3$  [11,12] (для сравнения укажем, что для  $\text{CdS}$ , где хорошо работает модель экситонов большого радиуса, это соотношение равно  $0.74$  [6]). Представленные выводы были получены на основе тщательного исследования экситонных спектров отражения и люминесценции, а также резонансного комбинационного рассеяния этих кристаллов с чистой поверхностью [13].

Экспериментальная аппаратура, включающая низкотемпературную технику (гелиевый криостат собственного производства), двойные монохроматоры и фотоэлектрическую систему регистрации с накоплением, уже неоднократно описывалась (см., например, [10,13] и ссылки там). С учетом высокой гигроскопичности исследуемых образцов применялся скол кристалла непосредственно в жидком либо сверхтекучем гелии ванны оптического криостата. Эта методика позволяет получать образцы с чистой поверхностью. Важное значение ее для структуры и формы экситонных спектров этих кристаллов уже рассматривалось ранее [10,13]. Представленные в работе спектры зеркального отражения получены при угле падения в  $45^\circ$  и в неполяризованном свете. Объекты исследования выкалывались из совершенных объемных монокристаллов  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ , выращенных из расплава модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера [14].

Рис. 1. Спектры зеркального отражения кристаллов LiH (1),  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  (2) и LiD (3) при 4.2 K, сколотых в жидком гелии.

4 — распределение интенсивности света от лампы через установку без кристалла. Указано разрешение спектрального прибора.



Спектры зеркального отражения смешанных кристаллов  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  с чистой поверхностью многократно измерялись в широком интервале температур; эти результаты частично публиковались в работах [11,15]. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры отражения трех кристаллов с различным значением  $x$ . Как уже отмечалось в [15], все приведенные на рис. 1 спектры отражения обладают одинаковой длинноволновой структурой. Это обстоятельство послужило основным аргументом в пользу того, что природа этой структуры обусловлена основным и первым возбужденным состояниями экситона большого радиуса [11,12]. С ростом концентрации дейтерия отчетливо проявляются три эффекта: 1) коротковолновый сдвиг спектра отражения как целого; 2) различная скорость сдвига максимумов основного и первого возбужденного состояний экситона; 3) уширение длинноволнового максимума.

В согласии со вторым эффектом (см. также таблицу в работе [15]) следует ожидать нелинейной зависимости энергии связи экситона от концентрации изотопов. Последнее предположение согласуется с результатами эксперимента, представленными на рис. 2. Нанесенные на рис. 2 значения энергии связи экситона Ванье-Мотта определялись по водородоподобной формуле (см. далее) с использованием значения энергии экситонных уровней  $1s$ - и  $2s$ -состояний, найденных по спектрам отражения. Для теоретического описания зависимости энергии связи экситонов от концентрации использовался полином, выведенный в работе [8]:

$$E_b = E_b^{\text{crys}} - E_{\text{bow}} \left[ 1 - \frac{w}{2U_0} \right] - E_{\text{eff}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{eff}} = x(1-x)\delta_c\delta_v/w, \quad (2)$$

$$E_b^{\text{crys}} = U_0 + \frac{w^2}{2U_0} - w. \quad (3)$$

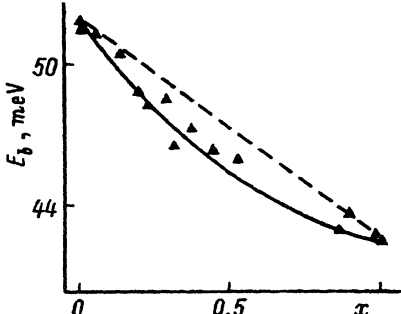


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии связи экситона Ванье-Мотта.

Точки — эксперимент, сплошная линия — теоретический расчет по формуле (1). Штриховая линия — результат модели виртуального кристалла.

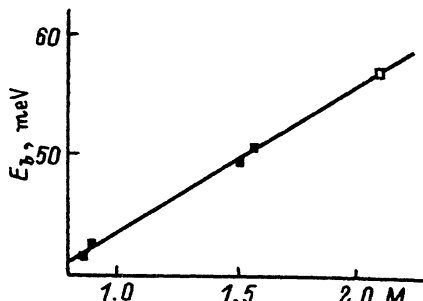


Рис. 3. Зависимость энергии связи экситона Ванье-Мотта от приведенной массы ионов.

Использованы значения приведенной массы ионов для соединений  $\text{Li}^6\text{H}$ ,  $\text{Li}^7\text{H}$ ,  $\text{Li}^6\text{D}$ ,  $\text{Li}^7\text{D}$  и  $\text{Li}^7\text{T}$ .

В формулах (1)–(3)  $w = w_c + w_v$ , где  $w_c$  и  $w_v$  — ширины зоны проводимости и валентной зоны, равные 21 eV [16] и 6 eV [17] соответственно. Здесь  $E_{bow} = 0.046$  eV [10] — параметр кривизны в зависимости  $E_g \sim f(x)$ , а  $\delta_c$  и  $\delta_v$  — величины флуктуационного уширения краев валентной зоны и зоны проводимости, равные  $\delta_c = 0.103$  eV и  $\delta_v = -0.331$  eV. Как видно из рис. 2, приведенные значения параметров позволяют достаточно хорошо описать нелинейный характер концентрационной зависимости энергии связи экситона Ванье-Мотта. Это согласие теории с экспериментом еще раз подчеркивает внутреннюю самосогласованность модели, предложенной в [8], поскольку при изотопическом замещении изменяется короткодействующая часть потенциала взаимодействия.

Полученный вывод о природе нелинейной зависимости энергии связи экситона от концентрации изотопов хорошо согласуется с наблюдаемым уширением, особенно длинноволнового максимума спектра отражения (рис. 1). Количественное исследование концентрационной зависимости уширения линий отражения и люминесценции в кристаллах  $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$  [18], так же как и в спектре экситонной люминесценции германия [19], показывает ее нелинейный характер. Подчеркнем, что нелинейное уширение линий отражения и люминесценции в цитированных работах также связывалось с изотопическим разупорядочением кристаллической решетки.

При 100% замещении водорода дейтерием энергия связи экситона изменяется на 20% (от 42 до 52 meV) [11]. Легко видеть, что в рамках модели виртуального кристалла энергия связи экситона в кристаллах LiT должна составлять 57 meV (рис. 3). Отсюда следует, что в рамках линейного приближения зависимость энергии связи экситона Ванье-Мотта от изотопического эффекта может быть представлена в следующем виде:

$$E_b = E_b^{(0)}(1 + \gamma). \quad (4)$$

Здесь  $E_b^{(0)}$  — чисто кулоновская энергия связи экситона (т.е. в замороженной решетке), равная в нашем случае 31.5 meV, а угловой коэф-

коэффициент  $\beta = 12.18 \text{ meV}/M$ , где  $M$  — приведенная масса ионов лития и водорода (дейтерия, трития), и  $\gamma = \beta M/E_b^{(0)}$ . Записывая стандартный вид для кулоновской энергии связи экситона

$$E_b^{(0)} = \frac{e^4 \mu}{2\hbar^3 \epsilon_0^2}, \quad (5)$$

получим для безразмерной константы кулоновского взаимодействия:  $\eta^2 = \sqrt{E_b^{(0)}/\hbar\omega_{i0}} = 0.47$ . Сравнивая значения  $\eta^2 = 0.47$  и значение константы фрёлиховского экситон-фононного взаимодействия  $g_F^2 = 0.33$  [12], видим, что они близки. Следовательно, и фрёлиховское, и кулоновское взаимодействия между электроном и дыркой в экситоне должны учитываться равноценным образом (мысль, уже высказанная в работе [20]). Сказанное необходимо учитывать при аналитическом описании изотопического эффекта на уровнях экситона Ванье-Мотта, поскольку стандартная формула энергии связи (5) не зависит от изотопического состава, так как  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  связаны соотношением Лиддана-Сакса-Теллера, а относительное изменение  $\epsilon_\infty$  при изотопическом замещении мало [21].

Таким образом, результаты настоящего исследования однозначно показывают, что нелинейный характер концентрационной зависимости энергии связи экситона Ванье-Мотта обусловлен изотопическим разупорядочением кристаллической решетки.

Искренне благодарю профессора Ф.Ф.Гаврилова за возможность исследовать кристаллы  $\text{LiN}_x\text{D}_{1-x}$  в этих экспериментах, профессора Е.Е.Халлера за репринт его статьи.

### Список литературы

- [1] Optical Properties of Mixed Crystals / Ed. R.J.Elliott and I.P.Ipatova. North-Holland. Amsterdam, N.Y., Tokyo (1988).
- [2] Excitations in Disordered Systems / Ed. M.F.Thorpe. Plenum Press. N.Y.-London (1982).
- [3] Аморфные полупроводники / Ред. М.Бродски. М. (1982).
- [4] Лифшиц И.М. Избранные труды. М. (1988).
- [5] Permogorov S., Reznitskii A., Verbin S. Phys. Stat. Sol. (b) **113**, 2, 589 (1982); Cohen E., Sturge M.D. Phys. Rev. **B25**, 6, 3828 (1982); Lai S., Klein M.V. Ibid **B29**, 6, 3217 (1984).
- [6] Пермогоров С.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. **46**, 2, 388 (1982); Пермогоров С.А., Резницкий А.Н., Вербин С.Ю. Там же, **49**, 10, 2019 (1985); Резницкий А.Н., Вербин С.Ю., Пермогоров С.А. ФТТ, **37**, 7, 2140 (1995).
- [7] Бродин М.С., Шевель С.Г. В сб.: Квантовая электроника. Киев (1978). № 15. С. 3.
- [8] Kanehisa M.A., Elliott R.J. Phys. Rev. **B35**, 5, 2228 (1987).
- [9] Nelson R.J., Holonyak N., Jr. J. Phys. Chem. Sol. **37**, 3, 629 (1976); Phys. Rev. **B13**, 12, 5415 (1976).
- [10] Plekhanov V.G. Solid State Commun. **76**, 1, 51 (1990).
- [11] Ключихин А.А., Плеханов В.Г. ФТТ **22**, 2, 585 (1980).
- [12] Плеханов В.Г., Алтухов В.И. ФТТ **23**, 3, 774 (1981).
- [13] Plekhanov V.G., Emelyanenko A.V., Grinfelds A.U. Phys. Lett. **A101**, 5-6, 291 (1984); Plekhanov V.G. Proc. 20 Int. Conf. Phys. Semicond. Thessaloniki. Greece (1990). P. 1955-1958.

- [14] Tyutyunnik O.I., Tyutyunnik V.I., Shulgin B.V., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. *J. Cryst. Growth* **68**, 3, 741 (1984).
- [15] Плеханов В.Г. *ФТТ* **35**, 11, 3035 (1993).
- [16] Nama J., Kawakami N. *Phys. Lett.* **A126**, 5-6, 348 (1988).
- [17] Бегенекова Т.А., Шабанова И.М., Трапезников В.А., Гаврилов Ф.Ф. *ФТТ* **20**, 8, 2470 (1978).
- [18] Плеханов В.Г. *ФТТ* **37**, 5, 1380 (1995).
- [19] Davies G., Hartung J., Ozhogin V., Itoh K., Hansen W.L., Haller E.E. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1, 127 (1993).
- [20] Клочихин А.А. *ФТТ* **22**, 6, 1690 (1980).
- [21] Anderson J.L., Nasise J., Philipson K., Pretzel E.E. *J. Phys. Chem. Sol.* **31**, 3, 613 (1970).