

УДК 621.315.592.3

МЕХАНИЗМЫ ЭКРАНИРОВАНИЯ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАССЕЯНИЯ ЭКСИТОНОВ В ЛЕГИРОВАННОМ СУЛЬФИДЕ КАДМИЯ

С. В. Богданов

На основе анализа спектров отражения CdS : Cl показано, что основной вклад в экранирование кулоновского взаимодействия при концентрациях примеси вплоть до перехода Мотта дают донорные электроны. С увеличением степени легирования наблюдается уменьшение усредненной по кристаллу силы осциллятора, обусловленное островковой металлизацией. Основной вклад в рассеяние экситонов в диапазоне концентраций примеси 10^{16} — 10^{18} см⁻³ вносят заряженные примеси.

Экранирование кулоновского взаимодействия, вызывающее трансформацию связанных состояний, широко исследуется в настоящее время как теоретически, так и экспериментально. Удобным объектом исследования нам представляется связанное состояние электрона и дырки — свободный экситон в легированном хлором сульфиде кадмия. Ранее было установлено, что главную роль в экранировании кулоновского взаимодействия в CdS : Cl при низких температурах и умеренных концентрациях примеси (меньших критической для перехода металл—диэлектрик) играют донорные электроны [1, 2]. При увеличении степени легирования происходит сдвиг в фиолетовую сторону минимума в спектре отражения свободного экситона и линий фотолюминесценции экситона, связанного на нейтральном доноре. Этот сдвиг интерпретирован как уменьшение энергии связи экситона из-за экранирования кулоновского взаимодействия донорными электронами. Однако увеличение константы затухания с увеличением степени легирования также вызывает сдвиг минимума в спектре отражения в фиолетовую сторону, так что поведение энергии экситона (как и энергии связи) остается неопределенным. Нами определены параметры *A*- и *B*-экситонов (энергия связи, сила осциллятора, константа затухания и глубина мертвого слоя) по спектрам отражения кристаллов CdS с избыточной концентрацией доноров (хлора) 10^{16} — 10^{18} см⁻³. На основе полученных данных сделаны выводы о механизмах экранирования кулоновского взаимодействия и рассеяния экситонов в CdS : Cl.

1. Методика эксперимента и обработки данных

В эксперименте использовались образцы CdS : Cl с $N_D - N_A = 10^{16}$ — 10^{18} см⁻³. Концентрация оценивалась из холловских измерений при температурах 77 и 300 К. Образцы помещались в оптический гелиевый криостат. Излучение лампы ДКСШ-120, поляризованное $E \perp C$, фокусировалось на образце. Отраженный свет анализировался двойным монохроматором ДФС-24 (обратная линейная дисперсия 0.45 нм/мм) и ФЭУ-79 в режиме синхродетектирования.

Определялись следующие параметры *A*- и *B*-экситонов: энергия поперечного экситона E_0 , сила осциллятора $4\pi\alpha_0$, константа затухания Γ ,

глубина мертвого слоя l . Эти параметры подбирались так, чтобы соответствующие экспериментальной и расчетной кривых было наилучшим. Комплексная диэлектрическая проницаемость вычислялась с учетом пространственной дисперсии (зависимости ϵ от волнового вектора k)

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{4\pi\alpha_0\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega + \hbar^2k^2/2m^*},$$

где $m^* = m_n + m_p$, $k = n\omega/c$, m_n и m_p — эффективные массы электрона и дырки, n — комплексный показатель преломления, c — скорость света в вакууме. ϵ определялось отдельно для A - и B -экситонов, затем коэффициент отражения вычислялся для

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_A + \epsilon_B,$$

где ϵ_A и ϵ_B — изменения комплексной диэлектрической проницаемости, обусловленные A - и B -экситонами соответственно. Таким образом, влияние одного экситона на другой учитывалось в фоновой диэлектрической проницаемости. При определении параметров $A_{n=2}$ экситона учитывался вклад B -экситона.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры отражения CdS при различных уровнях легирования. С увеличением концентрации примеси линии $n=1$ экситонов уширяются и ослабевают, а линии $n=2$ экситона почти пол-

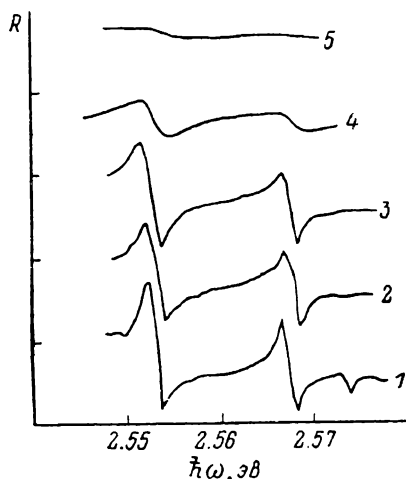


Рис. 1. Спектры отражения CdS:Cl с различной концентрацией примеси. $N_D - N_A$, см⁻³: 1 — 10^{16} , 2 — $3 \cdot 10^{16}$, 3 — 10^{17} , 4 — $5 \cdot 10^{17}$, 5 — 10^{18} .

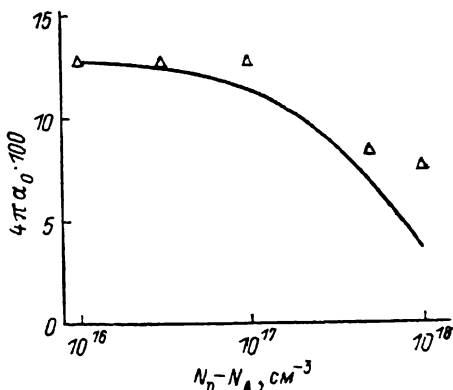


Рис. 2. Зависимость экспериментальной и расчетной «усредненной по кристаллу» силы осциллятора A -экситона от степени легирования.

ностью исчезают при $N_D - N_A = 10^{17}$ см⁻³. Критерий Мотта распада связанного состояния [3, 4]

$$N_c^{1/2} a_B^* = 0.25,$$

где N_c — критическая концентрация примеси, a_B — радиус связанного состояния, дает для CdS $N_c = 7 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для $n=1$ и $N_c = 9 \cdot 10^{16}$ см⁻³ для $n=2$ состояний экситона. Однако структуры, обусловленные $n=1$ экситоном при $N_D - N_A = 10^{18}$ см⁻³ и $n=2$ экситоном при $N_D - N_A = 10^{17}$ см⁻³ (в обоих случаях $N > N_c$) еще видны. Это вызвано тем, что из-за хаотичности распределения примеси не весь кристалл металлизирован при $N > N_c$. В то же время возможна металлизация части кристалла при $N < N_c$,

что должно проявляться как уменьшение «усредненной по кристаллу» (экспериментально наблюдаемой) силы осциллятора

$$f = f_{v0} n_0,$$

где f_{v0} — «сила осциллятора на один электрон», n_0 — плотность узлов решетки, в которых может существовать экситон [5]. Предполагая распределение примеси пуассоновским, мы можем оценить, какая часть кристалла не металлизирована. Заметим, что условие Мотта эквивалентно условию «в объеме $64 a_B^3$ находится в среднем один примесной атом». Тогда вероятность того, что в объеме $64 a_B^3$ нет ни одного примесного атома и будет искомым оценкой. Для распределения Пуассона вероятность найти примесной атом i в элементе dR_i около точки R_i объема Ω

$$dP(R_i) = dR_i / \Omega.$$

Тогда вероятность отсутствия примесных атомов i ($i=1, \dots, N\Omega$, где $N\Omega$ — полное число кулоновских центров и $N \sim N_D - N_A$, поскольку

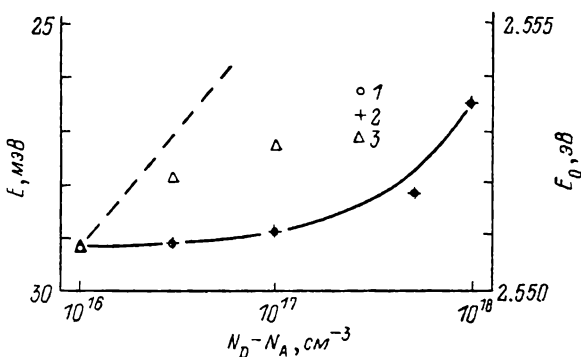


Рис. 3. Зависимость энергии экситона и определенной в водородоподобном приближении энергии связи экситона от степени легирования.

1 — энергия А-экситона; 2 — энергия В-экситона; 3 — $E = 4(E_{n=2} - E_{n=1})/3$ для А-экситона. Для удобства сравнения данные для В-экситона смещены по энергии, правая ордината относится к А-экситону.

большая часть акцепторов в слабокомпенсированном донорном CdS при низких температурах входит в состав нейтральных комплексов и ассоциатов) в объеме $dR_i = 64 a_B^3$,

$$dP(R_1, \dots, R_{N\Omega}) = \prod_{i=1}^{N\Omega} (1 - dR_i / \Omega) = \prod_{i=1}^{N\Omega} (1 - 64 a_B^3 / \Omega) \approx (1 - 1/N_c \Omega)^{N\Omega} \approx \exp(-N/N_c),$$

дает относительный объем неметаллизированной части кристалла. На рис. 2 изображена зависимость определенной по спектрам отражения «усредненной силы осциллятора», сплошной линией изображена зависимость

$$f = f_{v0} \exp(-N/N_c).$$

Расхождение, наблюдаемое лишь при больших концентрациях доноров, объясняется тенденцией примеси и дефектов собираться в ассоциаты [6].

На рис. 3 показано положение энергий А- и В-экситонов для различных концентраций примеси. Сплошной кривой изображена теоретическая зависимость энергии экситона для случая экранирования кулоновского взаимодействия донорными электронами [2]. Теоретическая кривая удовлетворительно описывает поведение как А-, так и В-экситонов. На этом же рисунке изображена зависимость энергии связи экситона, вычисленная по энергиям $n=1$ и $n=2$ экситонов для тех кристаллов, где $n=2$ состояние наблюдается в водородоподобном приближении

$$E = 4(E_{n=2} - E_{n=1})/3.$$

Видно, что определенная таким образом энергия связи изменяется с увеличением $N_D - N_A$ иначе, чем энергия экситона E_0 . Это может быть обусловлено двумя причинами: изменением ширины запрещенной зоны E_g и неприменимостью водородоподобного приближения к возбужденным состояниям при концентрации примеси, близкой к критической для этих состояний. Однако как экспериментальные, так и теоретические исследования свидетельствуют о неизменности E_g при умеренных концентрациях примеси ниже и вблизи перехода Мотта. Кроме того, вклад в $A_{n=2}$ особенность вносят лишь те области кристалла, где это состояние существует, т. е. с локальной концентрацией примеси менее $9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Эта концентрация на порядок ниже критической для основного состояния, и влияние примеси на E_g при такой концентрации пренебрежимо мало.

Поэтому мы полагаем, что водородоподобное приближение неприменимо к возбужденным состояниям экситона при концентрациях примеси, близких к критической для этих состояний. Штриховой линией на рис. 3 изображена зависимость $E=4(E_{n=2} - E_{n=1})/3$ для экситона с экранированным кулоновским потенциалом [7]. Различное поведение этой кривой и экспериментальных данных говорит о сравнимых вкладах локализованных на доноре и делокализованных электронов в экранирование возбужденных состояний экситона вблизи критической для этих состояний концентрации примеси. Таким образом, при умеренных концентрациях примеси экранирование кулоновского взаимодействия обусловлено примесными электронами, и только при $N > N_c$ вклад делокализованных электронов становится преобладающим, когда экситон как связанное состояние почти везде в кристалле не существует.

Поскольку даже в самых чистых кристаллах CdS вклад рассеяния на фононах пренебрежимо мал [8], рассеяние в легированных кристаллах может быть обусловлено нейтральными и заряженными примесями и дефектами. Для этих механизмов рассеяния константа затухания Γ может быть вычислена в приближении гладкого случайного поля [9]: $\Gamma \sim N^{1/2}$ для рассеяния на нейтральных и $\Gamma \sim N^{3/2}$ на заряженных примесях. На рис. 4 показана экспериментальная зависимость Γ от концентрации примеси. Поскольку зависимость $\Gamma \sim N^{0.7}$, полученная из эксперимента, близка к зависимости при рассеянии на заряженных примесях, а расчетная величина Γ для рассеяния на нейтральных примесях много меньше наблюдаемой, мы считаем, что основным механизмом рассеяния экситонов является рассеяние на заряженных примесях. Мы можем получить хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями Γ , предположив, что ионизована лишь часть примесей (что вполне естественно при $T=5-7 \text{ K}$). Расчетная кривая показана на рис. 4 сплошной линией. Отклонения при $N \geq N_c$ обусловлены металлизацией большей части образца и повышением доли ионизованных примесей.

Автор признателен В. Г. Лысенко за постановку интересной задачи и плодотворные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Kukimoto H., Shionoya S., Toyotomi S., Morigaki K. J. Phys. Soc. Japan, 1970, vol. 28, N 1, p. 110—119.
- [2] Hanamura E. J. Phys. Soc. Japan, 1970, vol. 28, N 1, p. 120—127.
- [3] Hopfield J. J., Thomas D. G. Phys. Rev., 1963, vol. 132, N 2, p. 563—572.

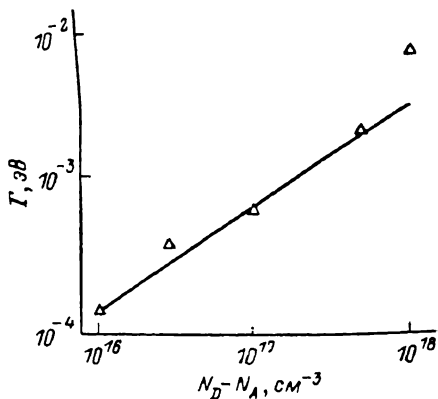


Рис. 4. Зависимость константы затухания Γ от степени легирования.

- [4] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1972. 472 с.
- [5] *Нокс Р.* Теория экситонов. М.: Мир, 1966. 219 с.
- [6] *Williams F. J.* Luminescence, 1973, vol. 7, N 1, p. 35—50.
- [7] *Rogers F. J., Graboske H. C., Jr, Harwood D. J.* Phys. Rev. A, 1970, vol. 1, N 6, p. 1577—1586.
- [8] *Певцов А. Б., Пермогоров С. А., Селькин А. В.* Письма ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 6, с. 261—263.
- [9] *Бонч-Бруевич В. Л., Зяган И. П., Кайпер Р., Миронов А. Г., Эдерлайн Р., Эссер В.* Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука, 1981. 384 с.

**Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых
материалов АН СССР
Черноголовка
Московская область**

Поступило в Редакцию
2 марта 1986 г.
В окончательной редакции
11 августа 1987 г.
