

ДЛИННОВРЕМЕННАЯ КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ И РАЗМЫТИЕ КРАЯ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZnSe_{(1-c)}Te_c$

А.Клочихин⁺, С.Г.Оглоблин⁺, С.Пермогоров*, А.Резницкий*, С.Клинширн¹⁾,
В.Лысенко[□], Дж.М.Гвам^{△1)}

⁺ Институт ядерной физики РАН
188350 Гатчина, Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
193021 Санкт-Петербург, Россия

Universität Karlsruhe, Institut für Angewandte Physik
76128 Karlsruhe, Germany

□ Институт проблем технологии микроэлектроники РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

△ Mikroelektronik Centret Technical University of Denmark
DK-2800, Lyngby, Denmark

Поступила в редакцию 16 августа 2000 г.

Показано, что интегральная по спектру интенсивность люминесценции локализованных экситонов в твердом растворе $ZnSe_{(1-c)}Te_c$ содержит компоненту, медленно затухающую со временем. При возбуждении выше порога подвижности интенсивность при больших временах убывает по экспоненциальному закону с дробным показателем, который изменяется от величины, соответствующей критическому индексу аномальной диффузии до величины индекса нормальной диффузии при повышении температуры от 5 до 80 К. Это изменение позволяет оценить масштаб энергий флуктуационного хвоста зоны проводимости.

PACS: 71.50.+t, 71.55.Jv

Оптические исследования твердых растворов $ZnSe_{(1-c)}Te_c$ и $CdS_{(1-c)}Se_c$ при импульсном возбуждении показали, что люминесценция экситонов, локализованных во флуктуационных потенциальных ямах, имеет составленную, медленно затухающую со временем по неэкспоненциальному закону [1, 2]. В данной работе мы покажем, что характер изменения интенсивности со временем зависит от таких параметров эксперимента как энергия возбуждающего фотона и температура образца.

Спектр экситонов вблизи дна зоны в таких твердых растворах, как $ZnSe_{(1-c)}Te_c$ и $CdS_{(1-c)}Se_c$, сильно видоизменяется по сравнению с регулярными кристаллами [1–4]. Флуктуации состава приводят к возникновению случайного потенциала, ямы которого оказываются способными локализовать дырку или экситон. Особенно простая картина, которая позволяет понять спектр люминесценции твердого раствора, имеет место в кристалле $ZnSe_{(1-c)}Te_c$ в области малых концентраций узкозонной компоненты [2, 3]. В области $c \leq 0.2$ при случайном распределении анионов двух типов флуктуации представляют собой кластеры Те конечных размеров в анионной подрешетке. Их концентрация и распределение по размерам для не слишком больших кластеров известны из решеточной теории протекания [5]. Наиболее глубокие

¹⁾ С.Клинширн, J.М.Гвам.

локализованные состояния образуются на изолированных кластерах, более мелкие принадлежат сразу двум или нескольким кластерам Te, образуя суперкластеры. Порог подвижности, ниже которого располагаются только состояния, локализованные на изолированных кластерах и на суперкластерах конечных размеров, соответствует той энергии, при которой возникает протекательный кластер за счет перекрытия волновых функций локализованных экситонов. При этом, однако, и выше порога протекания сохраняются области, где существуют изолированные в пространстве локализованные экситонные состояния, хотя их количество быстро убывает с уменьшением энергии локализации. В частности, для исследованного в этой работе кристалла $ZnSe_{(1-c)}Te_c$ при $c = 0.13$ порог подвижности по данным, полученным из спектров поглощения и люминесценции, расположен в окрестности энергии локализации кластера из четырех атомов Te [2, 3]. Описанная схема оказывается достаточной для описания спектров поглощения и люминесценции, однако необычные черты кинетики люминесценции уже не укладываются в рамки этой простой картины и делают необходимым более внимательное рассмотрение влияния беспорядка на движение электронов в зоне проводимости.

Для объяснения основных закономерностей убывания долговременной компоненты интегральной интенсивности люминесценции будем считать, что после относительно быстрой рекомбинации основной части экситонов, локализовавшихся как целое сразу после импульса возбуждения, небольшая часть носителей остается разделенной. Появление разделенных носителей можно представить себе как результат отставания электронов при релаксации возбужденных носителей. Дырки в этих твердых растворах эффективно взаимодействуют с решеткой и, как следствие, имеют возможность быстро занять уровни локализованных состояний, возникающие в потенциальном рельефе валентной зоны. Электроны значительно медленнее теряют энергию и при условии достаточно глубокой и быстрой локализации дырок не всегда успевают адиабатически следовать за дырками. Детальный ход событий зависит от энергии возбуждающего фотона и от характера состояний в зоне проводимости.

1. Простейшей медленной асимптотикой затухания люминесценции можно считать степенное убывание вида $t^{-\delta}$. Такого рода зависимость можно ожидать как результат бимолекулярной реакции аннигиляции в приближении "среднего поля"

$$dn_e/dt = dn_h/dt = -kn_e n_h, \quad (1)$$

где $n_e \approx n_h$ – средние концентрации электронов и дырок. Если константа реакции k не зависит от времени, то убывание интенсивности будет происходить по закону Беккереля $I(t) \sim (1+t/\tau)^{-2}$, причем этот результат не зависит от того, имеем ли мы дело с подвижными или локализованными электронами. Такая зависимость наблюдалась в [2] для кристалла $CdS_{(1-c)}Se_c$ при возбуждении ниже порога подвижности экситонов.

В случае константы, медленно убывающей со временем, $k \sim (1+t/\tau)^{-1/2}$, зависимость интенсивности должна быть $I(t) \sim (1+t/\tau)^{-3/2}$. Эта зависимость наблюдалась при исследовании аморфного кремния и была теоретически объяснена авторами [6] как следствие диффузии электронов и дырок при учете их кулоновского взаимодействия. К такой же зависимости при $n_e \approx n_h$ приводит другой подход [7] за счет развивающегося неоднородного распределения аннигилирующих частиц в пространстве.

Проведенное в настоящей работе исследование асимптотики затухания полосы люминесценции экситонов твердого раствора ZnSe-Te при возбуждении ниже порога подвижности показало, что в широком интервале времен наблюдаемая зависимость (рис.1) с хорошей точностью описывается соотношением

$$I(t) \sim [(1 + t/\tau)]^{-\delta}. \quad (2)$$

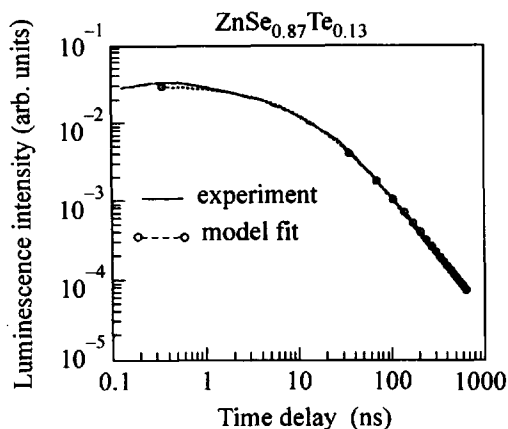


Рис.1. Затухание интегральной интенсивности люминесценции локализованных экситонов (сплошная линия) в $\text{ZnSe}_{1-c}\text{Te}_c$, при $c = 0.13$ при возбуждении ниже порога подвижности. Штриховая линия – подгонка по формуле (2) при $\tau = 14.1$ нс и $\delta = 3/2$

Наблюдение длинновременной компоненты люминесценции показывает, что даже при возбуждении ниже порога подвижности экситонов часть поглощенных фотонов генерирует разделенные в пространстве неподвижные носители, захваченные на флуктуационные уровни. Рекомбинация с излучением в области локализованных экситонов в этом случае возможна только за счет туннелирования подобно донорно-акцепторным парам [8].

2. Спектроскопические данные не дают непосредственно информации о состояниях электронов, однако можно допустить, что анионное замещение производит возмущение потенциального рельефа и в зоне проводимости. Наличие хвоста локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости, даже существенно меньшего по масштабу энергии, чем хвост валентных зон, неизбежно приведет к более сложным зависимостям в кинетике релаксации разделенных электронов и образования локализованных экситонов, а следовательно, и к усложнению характера затухания спектра люминесценции. При этом в случае существенной разницы масштабов энергий возмущения для электронов и дырок форма спектров поглощения и люминесценции будет определяться хвостом валентной зоны.

Если зона проводимости имеет хвост локализованных состояний, то в зависимости от энергии электрона он может оказаться в изолированной потенциальной яме, занимать одно из состояний комплекса (суперкластера), образованного конечным числом потенциальных ям, или, наконец, находиться на одном из состояний перколяционного кластера зоны проводимости. В первом случае электрон можно считать неподвижным и для него существует единственная возможность образовать экситон – это протуннелировать к ближайшей локализованной дырке. Во втором случае электрон может переместиться в пределах размеров суперкластера и затем образовать экситон. Наконец, в третьем случае электрон в принципе можно считать подвижным, однако характер его движения зависит от его кинетической энергии. В области больших кинетических энергий, где плотность состояний уже достаточ-

но велика, влияние беспорядка сводится к рассеянию электрона. Однако в области малых кинетических энергий электрон попадает на состояния, образованные перекрывающимися волновыми функциями потенциальных ям. В этой области энергий возможные траектории движения электрона ограничиваются геометрией перколяционного кластера, размер неоднородностей которого можно охарактеризовать корреляционной длиной ξ , быстро уменьшающейся с удалением от порога подвижности.

Можно ожидать, что при возбуждении выше порога подвижности при достаточно большом числе локализованных состояний в хвосте зоны проводимости только относительно малая часть электронов окажется в области подвижных состояний. В этом случае долговременная компонента люминесценции приобретает новые черты для описания которых оказывается возможным использовать теорию аннигиляции, ограниченной скоростью диффузии [9–11]. В частности поведение интенсивности будет описываться экспоненциальным законом с дробным показателем степени времени – критическим индексом “нормальной” [9–16] или “аномальной” [9, 11] диффузий.

Асимптотика решения уравнения “нормальной” диффузии для вероятности выживания подвижного электрона в объеме сферы радиусом R в течение времени t имеет вид [17]

$$P(R, t) \sim \exp \left\{ -\gamma_d \frac{Dt}{R^2} \right\}, \quad (3)$$

где d – размерность пространства, γ_d – константа, зависящая от размерности, а D – коэффициент диффузии. Заметим, что при неравных концентрациях электронов и дырок такого вида зависимость следует и из уравнения (1).

При случайном распределении дырок по кристаллу вероятность найти сферу радиусом R , свободную от локализованных дырок, есть

$$P_0(R) = \exp \{ -n_h R^d C_d \}, \quad (4)$$

где $C_d = 2\pi^{d/2}/d\Gamma(d/2)$ и $\Gamma(d/2)$ – гамма-функция. Усреднение (4) по всем возможным размерам областей с использованием оптимизационной процедуры [17] приводит к оптимальному значению радиуса области выживания R_{opt} :

$$R_{opt} = \left(\frac{2\gamma_d Dt}{dC_d n_h} \right)^{d/(d+2)}. \quad (5)$$

В результате вероятность выживания подвижных электронов в пределах оптимальных областей, а также изменение их концентрации со временем будут подчиняться зависимости вида

$$P_{opt} = \exp \left\{ -\left(1 + 2/d\right) \gamma_d^{d/(d+2)} \left(\frac{dC_d}{2} \right)^{2/(d+2)} n_h^{2/(d+2)} (Dt)^{d/(d+2)} \right\}. \quad (6)$$

Как следует из уравнения (6), логарифм интенсивности полосы люминесценции пропорционален дробной степени t :

$$-\ln(I(t)) \sim [t/\tau_D]^{d/(d+2)}, \quad (7)$$

что при $d = 3$ приводит к показателю степени $\delta = 0.6$ и соответствует нормальной диффузии.

Если размеры областей диффузии, дающие оптимальный вклад в интенсивность полосы, меньше или сравнимы с корреляционной длиной [11] $R_{opt} \leq \xi$ перколяционного кластера, то режим диффузии станет “аномальным” и в (7) следует заме-

нить размерность пространства d на “гиперуниверсальную” фрактонную размерность [18, 19], то есть спектральную размерность перколяционного кластера d_s , которая считается почти не зависящей [11, 18, 19] от размерности системы:

$$-\ln(I(t)) \sim [t/\tau_D']^{d_s/(d_s+2)} = [t/\tau_D']^\delta, \quad (8)$$

где $d_s = 2d_f/d_w$, d_f – фрактальная размерность ($d_f \approx 2.51$ для трехмерного пространства [20]), а d_w – индекс фрактальной размерности случайных блужданий [11] ($d_w \approx 3.8$ для $d = 3$ и $\delta \approx 0.4$), то есть при движении по состояниям перколяционного кластера процесс заметно замедляется по сравнению с нормальной диффузией.

Дальнейшее замедление может иметь место, если диффузия осуществляется частично по суперкластерам конечного размера. Это приводит к замене в (7) d на индекс $2d_f/d_w'$, где величина $d_w' = d_w/(1 - \beta/2\nu)$ [11] (β и ν – критические индексы параметра порядка и корреляционной длины [20]), для $d = 3$ величина $d_w' \approx 5.01$ [11].

На рис.2 приведена временная зависимость интегральной интенсивности для твердого раствора ZnSe-Te при возбуждении выше порога подвижности экситона, которая в широком интервале времен описывается экспонентой с критическим индексом диффузии $d_f/(d_f + d_w') \approx 0.33$.

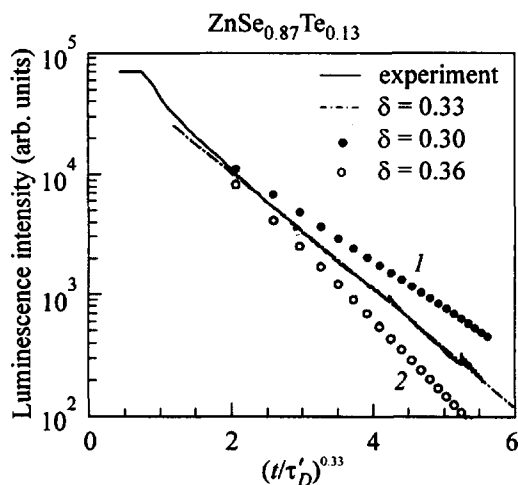


Рис.2. Интегральная интенсивность люминесценции ZnSe_{0.87}Te_{0.13} (сплошная линия) при возбуждении выше порога подвижности как функция $t^{0.33}$. Пунктирная линия – подгонка по формуле (8) при $\tau_D' = 0.74$ нс и $\delta = 0.33$. Символы 1 и 2 представляют кривые с $\delta = 0.30$ и 0.36 , соответственно

При повышении температуры наибольшую роль в процессах диффузии будут играть подвижные электроны с кинетической энергией, определяемой температурой. Увеличение кинетической энергии электронов приведет к уменьшению ξ и к изменению соотношения между R_{opt} и ξ , что должно привести к ускорению диффузии и увеличению критического индекса.

На рис.3 представлено изменение кинетики затухания интегральной интенсивности люминесценции при увеличении температуры. Результаты подгонки показывают, что экспериментальные данные описываются зависимостью вида $\exp(-[t/\tau_D']^\delta)$ при изменении критического индекса δ от величины 0.33 до 0.6, в интервале температур от 5 до 80 К. Переход к нормальной диффузии при $T = 80$ К показывает, что энергия термической делокализации электронов составляет около 5 мэВ. Температура, при которой диффузия становится нормальной, определяет масштаб перестройки спектра электронной зоны. Принимая во внимание, что для ZnSe_(1-c)Te_c при исследовавшейся концентрации величина параметра Урбаха состав-

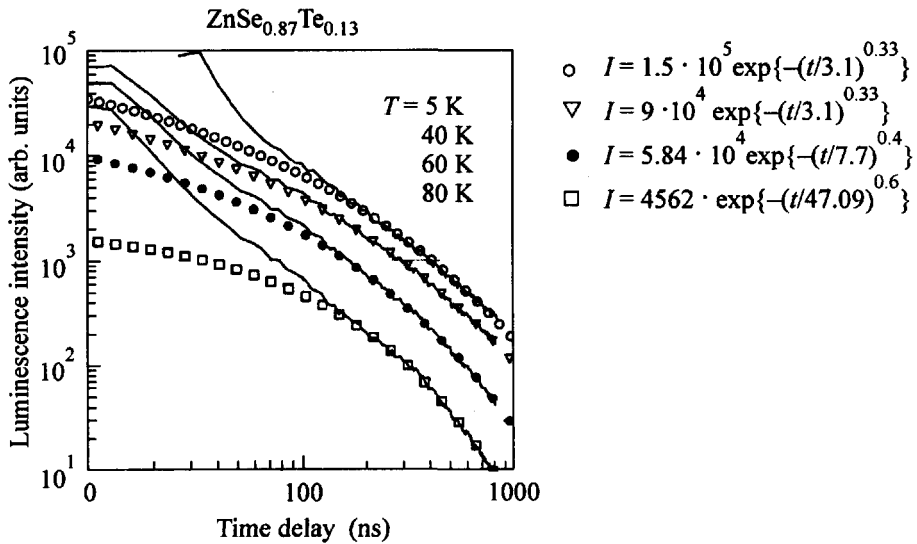


Рис.3. Изменение скорости затухания интегральной интенсивности люминесценции кристалла $\text{ZnSe}_{0.87}\text{Te}_{0.13}$ при изменении температуры

ляет величину около 25 мэВ, мы видим, что масштаб размытия края зоны проводимости по крайней мере в пять раз меньше. При таком соотношении параметров воздействие флуктуационного потенциала зоны проводимости на форму спектра локализованных экситонов не будет заметным, однако кинетику люминесценции в пределе больших времен было бы трудно объяснить без его учета.

Работа выполнена при частичной поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft, Российского фонда фундаментальных исследований и программы "Физика твердотельных наноструктур".

1. A.Reznitsky, A.Naumov, S.Verbin et al., J. of Luminescence. **47**, 297 (1991).
2. A.Klochikhin, A.Reznitsky, S.Permogorov et al., Phys. Rev. **B59**, 12947 (1999).
3. А.А.Клочихин, С.А.Пермогоров, А.Н.Резницкий, ЖЭТФ **115**, 1039, (1999).
4. А.А.Клочихин, С.А.Пермогоров, А.Н.Резницкий, ФТТ **39**, 1170, (1997).
5. M.F.Sykes, D.S.Gaunt, and M.Glen, J. Phys. A.: Math. Gen. **9**, 1705 (1976).
6. J.Noolandi, K.M.Hong, and R.A.Street, Solid State Communications **34**, 45 (1980).
7. V.N.Kuzovkov and E.A.Kotomin, Chem. Phys. **81**, 335 (1983).
8. D.G.Thomas, J.J.Hopfield, and W.M.Augustyniak, Phys. Rev. **140**, A202 (1965).
9. S.Havlin and D.Ben-Avraham, Adv. in Phys. **36**, 695, (1987).
10. V.Kuzovkov and E.Kotomin, Rep. Prog. Phys. **51**, 1479 (1988).
11. S.Havlin and A.Bunde, Percolation II in *Fractals and Disordered Systems*, Eds. A.Bunde and S.Havlin, Springer-Verlag, Berlin, 1994, p.97.
12. В.Я.Балагуров, В.Г. Вакс, ЖЭТФ **65**, 1939 (1973).
13. А.А.Овчинников and Ya.B.Zeldovich, Chem. Phys. **28**, 215 (1978).
14. P.Meakin and H.E.Stanley, J. Phys. **A17**, L173 (1984).
15. K.Kang and S.Redner, Phys. Rev. Lett. **52**, 955 (1984).
16. N.D.Donsker and S.R.S.Varadhan, Commun. Pure Appl. Math. **32**, 721 (1979).
17. P.Grassberger and I.Procaccia, J. Chem. Phys. **77**, 6281 (1982).
18. S.Alexander and R.Orbach, J.Physique-Letters **43**, L-625 (1982).
19. T.Nakayama, K.Yakubo, and R.Orbach, Rev. Mod. Phys **66**, 381 (1994).
20. A.Bunde and S.Havlin, Percolation I in *Fractals and Disordered Systems*, Eds. A.Bunde and S.Havlin, Springer-Verlag, Berlin, 1991, p.51.