

## ПРИМЕСНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ТЕЛЛУРИДЕ КАДМИЯ И ФОНОН-ПЛАЗМОННЫЕ ПОВТОРЕНИЯ

### IMPURITY PHOTOLUMINESCENCE IN CADMIUM TELLURIDE AND PHONON-PLASMON REPLICAS

Александр КЛЮКАНОВ<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0002-4175-5261

Александр ВАРЗАРЬ<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0002-3391-6723

Денис НИКА<sup>2</sup>, ORCID: 0000-0002-3082-3118

Серджиу ВАТАВУ<sup>1</sup>, ORCID: 0000-0001-7328-126X

<sup>1</sup> НИЛ Физики Полупроводников и Устройств, Молдавский Государственный Университет, Кишинев, Республика Молдова

<sup>2</sup> НИЛ Физики и Инженерии Наноматериалов им. Е.П. Покатилова. Молдавский Государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

CZU: 621.315.592

e-mail: alexandr.cliucanov@usm.md

e-mail: alexandru.varzari@usm.md

e-mail: denis.nica@usm.md

e-mail: sergiu.vatavu@usm.md

*The photoluminescence (PL) spectra in CdTe is determined by radiative transitions of band to impurity level type, containing a large number of phonon-plasmon replicas, as well as by excitonic PL. The problem of the impurity PL spectra analysis in CdTe, for a wide PL excitation power range, is considered using Green's functions, infinitesimal perturbations and the Fluctuation-Dissipation Theorem taking into account the interaction with coupled phonon-plasmon modes. According to the experimental data, the equidistant structure of replicas with increasing excitation power is preserved, but the distance between satellites in the energy scale decreases. Each n-th satellite is due to emission of a photon, n-bounded LO-phonons, and absorption of the same number of phonon-bounded plasmons. Phonons and plasmons take part in radiative processes in pairs.*

**Ключевые слова:** плазмоны, примесная люминесценция, фононы, функции Грина

#### ВВЕДЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным [1] по фотолюминесценции полупроводниковых материалов CdTe в широкой области изменения мощности возбуждающего лазера – 0.01-30 mW – в области примесной люминесценции (1.4 eV) наблюдаются излучательные переходы с большим числом фонон-плазмонных повторений. При низких уровнях возбуждения расстояние между фононными репли-

ками равно энергии LO-фонона – 21 meV, а с ростом уровня возбуждения, когда фононы связываются с плазмонами, эквидистантная структура повторений сохраняется, однако расстояние между ними уменьшается [2].

Проблема спектра излучательных переходов зона-примесь в CdTe рассмотрена в рамках метода корреляционных функций [3,4], инфинитоземальных возмущений и Флуктуационно-Диссипационной Теоремы (ФДТ) [5,6] с учетом взаимодействия возбужденных носителей со связанными фонон-плазмонными модами колебаний. Таким образом, наблюдаемые на эксперименте закономерности спектров люминесценции обусловлены многоквантовыми переходами с излучением нескольких пар связанных фонон-плазмонных квантов колебаний.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Мощность излучения полупроводника прямо пропорциональна произведению энергии фотона на скорость спонтанной излучательной рекомбинации:  $W_\omega = \hbar\omega r(\omega)$ . В случае фотоэлектронной регистрации фототока сигнал эмиссии света описывается функцией  $r(\omega)$ . Рассматривается система электронов и ядер, взаимодействующих друг с другом по закону Кулона, в рамках вторичного квантования. Учесть электрон-фононное взаимодействие можно, если ввести зависимость матричных элементов гамильтониана смещений ядер  $\vec{U}_n^k$ . В приближении Дебая-Валлера согласно формуле Кубо [7] уравнение для скорости примесной излучательной рекомбинации  $r(\omega)$  с учетом многоквантовых переходов и использованием обозначений [2] имеет вид [2-7]:

$$r(\omega) = \frac{4e^2 N_I |p_{cv}|^2}{3\hbar\omega n c m^2 \pi} \int_0^\infty dk_c k_c^2 n_c (1 - n_v) \sum_{\{n\}} F(\vec{n}, \vec{k}_c) F(\vec{n}', \vec{k}_c) \text{Re} \int_0^\infty dt e^{-i(\tilde{\omega} - \frac{\hbar k_c^2}{2m_e})t} \left\langle e^{i\vec{k}_c \cdot \vec{U}_n^k(t)} e^{-i(\vec{k}_c \cdot \vec{U}_{n'}^{k'})} \right\rangle \quad (1)$$

Теоретический анализ проблемы примесной люминесценции с учетом многоквантовых процессов сводится к расчету корреляционной функции, введенной в уравнении (1):

$$S(\vec{k}_c, t) = \left\langle e^{i\vec{k}_c \cdot \vec{U}_n^k(t)} e^{-i(\vec{k}_c \cdot \vec{U}_{n'}^{k'})} \right\rangle \quad (2)$$

Корреляционную функцию  $S(\vec{k}_c, t)$  можно представить в виде экспоненты от бесконечного кумулянтного ряда. Этот ряд в представлении квазичастиц обрывается на второй кумулянте:

$$S_Q(k_c, t) = \exp\left(-W_{k_c}^k - W_{k_c}^{k'} + W_{nk}^{n'k'}(k_c, t)\right) \quad (3)$$

Функция  $W_{nk}^{n'k'}(k_c, t)$  (3) в термодинамическом равновесии усредняется на точной матрице плотности:

$$W_{nn'}^{kk'}(k_c, t) = \langle (k_c \cdot U_n^k)^H (k_c \cdot U_{n'}^{k'}) \rangle = \sum_{\{q_1 j_1\}} (k_c \cdot e_{qj}^{nk}) (k_c \cdot e_{q_1 j_1}^{n'k'}) \langle B_{qj}(t) B_{q_1 j_1} \rangle \quad (4)$$

Расчет сводится к определению фоновой корреляционной функции  $B(q, q_1, t) = \langle B_{qj}(t) B_{q_1 j_1} \rangle$ , которая должна быть вычислена с учетом поляризации кристалла.

Решая уравнение Гейзенберга с учетом вклада кулоновского взаимодействия и экранирования, с использованием инфинитезимальных возмущений, ФДТ и ПСФ [5,6], фоновая корреляционная функция может быть представлена в виде:

$$\sum_{q_1} \langle B_{qj}(t) B_{q_1 j_1} \rangle = \varphi_{qj}(t) \delta_{j_1 j} - \frac{\omega_{qj_1}^{-1/2} S'(0)}{\omega_{qj}^{1/2} 2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dv \varphi(v) \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt_1 (e^{-i\omega_{qj}(t-t')} - e^{i\omega_{qj}(t-t')}) \varphi_{qj_1}(t') (e^{iv(t'-t_1)} - c.c) \quad (5)$$

Причинная функция Грина (4,5) сводится к вычислению тройного интеграла (5) с учетом связанных фонов-плазменных мод колебаний в пределе длинных волн  $q \rightarrow 0$ . Следуя теории Борна-Куна [8], с учетом взаимодействия между собой ядер одной ячейки при  $n' = n$ , было найдено:

$$W_{nn}^{kk'}(k_c, t) = \sum_j (k_c \cdot e_j^{k*}) (k_c \cdot e_j^{k'}) \frac{\hbar \omega_j^{-1} S'(0)}{2\sqrt{m_k m_{k'}} 2\pi \omega_j} F(\omega_j, t) \\ F(\omega_{qj_1}) = \frac{2}{\omega_-} C_- [f_t(\omega_j + \omega_-) + f_t(\omega_j - \omega_-) - 2f_t(\omega_j)] + \\ + \frac{2}{\omega_+} C_+ [f_t(\omega_j + \omega_+) + f_t(\omega_j - \omega_+) - 2f_t(\omega_j)] \quad (6)$$

где:

$$C_{\pm} = \frac{\pi \omega_{\pm} \omega_T^2 - \omega_{\pm}^2}{2\varepsilon_{\infty} \omega_{\pm}^2 - \omega_{\pm}^2}; \beta = \frac{\hbar \omega_{qj}}{k_B T} \quad (7)$$

Электроны взаимодействуют с продольными плазмоноподобными колебаниями с разностной частотой  $\omega_-$  и фононоподобными колебаниями с суммарной частотой  $\omega_+$ :

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (\omega_p^2 + \omega_{Lo}^2) \pm \frac{1}{2} \left( (\omega_p^2 + \omega_L^2)^2 - 4\omega_p^2 \omega_{To}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Плазменная частота зависит от концентрации электронов  $n_p$ .

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_p e^2}{\varepsilon_0 m^*} \quad (9)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как следует из уравнения (6) функция  $W_{nn}^{kk'}$  зависит от комбинаций частот связанных фононов и плазмонов, которые представлены на рисунке 1 при разных

уровнях возбуждения. Уровень возбуждения определяет концентрацию электронов проводимости  $n_p$  и частоту плазменных колебаний  $\omega_p$ . Следовательно, зависимость от  $\omega_p$  отражает зависимость частот от мощности возбуждающего флуоресценцию лазера.

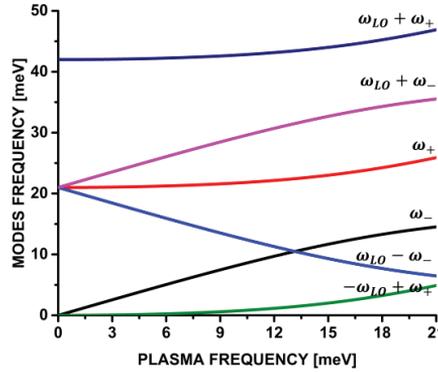


Рис.1. Зависимость частот  $\omega_i$  от плазменной частоты  $\omega_p$  при  $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 0.715$  – CdTe.

Согласно численным расчетам, частота  $1 - \omega_-$  с ростом уровня возбуждения уменьшается. Следовательно, и расстояние между репликами этой частоты  $\omega_n = n(1 - \omega_-)$  при  $n = 1, 2, 3 \dots$  также падает с увеличением  $\omega_p$  и уровня возбуждения в соответствии с экспериментом. Процессы излучения и поглощения пар квантов  $1 \mp \omega_-$  и  $\omega_+ - 1$  характеризуются константами  $Z_{1,2,3}$ , которые определяются уравнениями:

$$Z_1 = \frac{\hbar k_c^2 S'(0)}{12 \epsilon_\infty M_r (\omega_+^2 - \omega_-^2)} \frac{(\omega_T^2 - \omega_-^2)}{\omega_- (2 - \omega_-)}$$

$$Z_2 = Z_1 \frac{2 - \omega_-}{2 + \omega_-}$$

$$Z_3 = Z_1 \frac{\omega_+^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega_-^2} \frac{\omega_- (2 - \omega_-)}{\omega_+ (2 - \omega_+)}$$
(10)

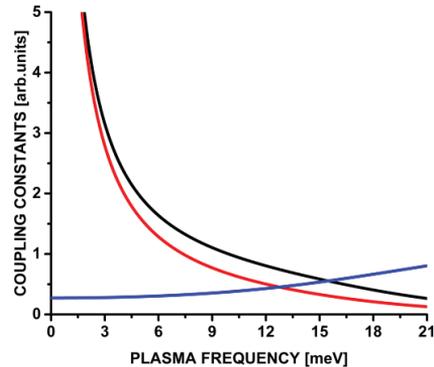


Рис.2. Зависимость констант  $Z_{1,2,3}$  от частоты плазмона  $\omega_p$

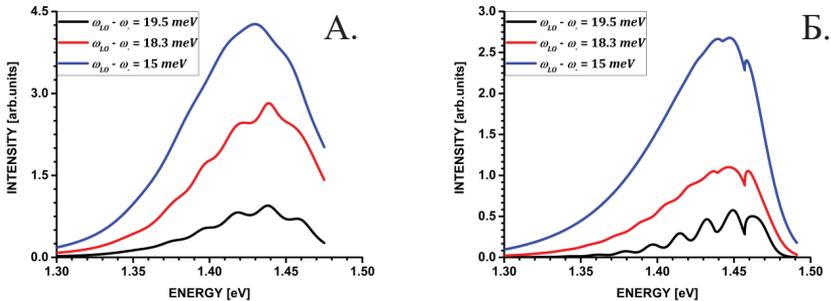
Используя полученные результаты, в соответствии с уравнением (6), была найдена форм-функция спектра излучения в общем случае в зависимости от четырех частот пар квантов  $1 \mp \omega_-$  и  $\omega_+ \mp 1$ . Основной вклад вносит частота  $\omega_{LO} - \omega_-$ . Таким образом форм-функция спектра излучения кристаллов с частично ионной связью определяется уравнением:

$$F_{lm}(\omega, \omega_p) = \sum_{n=0}^{\infty} I_n \left( \frac{\omega_n z}{sh(\beta/2)} \right) \exp\left(\frac{n\beta}{2}\right) \times \left( 1 + \exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T_e} (\omega_n - \mu)\right) \right)^{-1} (\omega_n)^{1/2} (1 + v\omega_n)^{-4} \theta(\omega_n) \quad (11)$$

Здесь константа  $v = 2\omega_{LO} m_e a^2 / \hbar = \omega_{LO} / \omega_A$ ,  $a$  – радиус состояния связанной дырки,  $\theta(\omega_n)$  – ступенчатая функция  $\theta(x) = 1, x > 0$  и  $\theta(x) = 0, x < 0$ .

Распределение Ферми-Дирака термализованных электронов в начальном состоянии в зоне проводимости  $\left( 1 + \exp\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T_e} (\omega_n - \mu) \right)^{-1}$  с учетом закона сохранения энергии  $\frac{\hbar k_c^2}{2m_e \omega_{LO}} = \omega_n$  характеризуется при низких температурах уровнем Ферми  $\mu = 0.8\omega_p^{4/3}$ . Концентрация электронов здесь выражена через частоту плазмона в CdTe. Аргумент функции Бесселя  $I_n$  для переходов зона-примесь будет также зависит от частоты перехода, так как  $k_c^2 = \omega_n 2m_e \omega_{LO} / \hbar$ ,  $z_{1,2,3} = \tilde{z}_{1,2,3} \omega_{n,m,l}$ , в силу закона сохранения энергии.

На рисунке 3 представлены экспериментальные и теоретические спектры излучательной рекомбинации зона-примесь в зависимости от энергии кванта излучения при различных уровнях возбуждения кристалла с использованием уравнения (11). Коротковолновый спад полосы характеризуется распределением Ферми-Дирака. Полуширина реплик зависит от химического потенциала  $\mu$ .



**Рис.3.** Спектры примесной излучательной рекомбинации в CdTe с ростом уровня возбуждения:

А. Экспериментальные спектры люминесценции при низком ( $W = 0.3 \text{ mW}$ ), среднем ( $W = 3 \text{ mW}$ ), и высоком ( $W = 30 \text{ mW}$ ) уровне возбуждения при температуре  $4.7 \text{ K}$ .

Б. Теоретически рассчитанные форм-функции спектра люминесценции с ростом уровня возбуждения

## ВЫВОДЫ

Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными данными по фотолюминесценции в CdTe [1]. Каждая  $n$ -я реплика обусловлена излучением фотона,  $nn$  связанных LO-фононов и поглощением такого же числа плазмонов частоты  $\omega_{-}$ . Фононы и плазмоны участвуют в излучении парами, то есть процессы излучения и поглощения плазмона в паре не являются независимыми. Не только пары, но и квазичастицы в каждой паре излучаются одновременно, но не последовательно. Пара излучается как один квант. С ростом уровня возбуждения кристалла эквидистантность реплик сохраняется, однако расстояние между ними и их разрешенное число в соответствии с экспериментальными данными уменьшается.

## Литература:

1. C. ROTARU, S. VATAVU, C. MERSCHJANN, C. FERKIDES, V. FEDOROV, T. TYBORSKI, M. CARAMAN, P. GASIN, M. LUX-STEINER, M. RUSU. *Low-temperature Photoluminescence Studies of CdTe Thin Films Deposited on CdS/ZnO/Glass Substrates*. MRS Online Proceedings Library 2013, vol.1538, p.261-267
2. A. VARZARI, A.A. KLYUKANOV, D. NIKA, S. VATAVU. *Multiquantum band-to-impurity optical transitions in CdTe luminescence and phonon-plasmon replicas*. European Materials Research Society Spring Meeting (EMRS-2023) Symposium B – Materials for energy conversion systems: fundamentals, designs, and applications, May 29- June 02, 2023, Strasbourg, France
3. Д. Н. ЗУБАРЕВ. *Неравновесная статистическая термодинамика*. Москва: «Наука», 1971. 415 с. ISBN 999-0014-3172-0-0
4. В.Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ, С.В. ТЯБЛИКОВ. *Метод функции Грина в статистической механике*. Государственное издательство физико-математической литературы. Москва: „Наука“, 1961. 312 с. ISBN 210-0013-5939-9-0
5. C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics 8th ed*. New York: Wiley, 2004. 704 p. ISBN 978-0471-4152-6-8
6. P. M. PLATZMANN, P.A. WOLFF. *Waves and Interactions in Solid State Plasmas*. New York: Academic Press, 1973. 304 p. ISBN 978-0126-0777-3-5
7. R. KUBO. *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*. Journ. Phys. Soc. Japan. 1957, vol.12, p.570-586
8. M. BORN, K. HUANG. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1998. 432 p. ISBN 978-0198-5036-9-9

Данная работа выполнена в рамках проекта Государственной Программы Молдовы: “Materiale și structuri multifuncționale pentru detectarea radiațiilor electromagnetice”. Cifrul: 20.80009.5007.12.