

TÁI HỢP PHÁT QUANG CỦA EXCITON TRONG BẢN DẪN LOẠI n

NGUYỄN BÁ AN, ĐỖ NAM, LÊ QUÍ THÔNG

I. Mở đầu

Ở trạng thái kích thích cao, ngoài dây P ra, người ta còn quan sát thấy một dải huỳnh quang mới nữa được gọi là dải H. Dải này lần đầu tiên quan sát được trong GaAs [1] khi tinh thể này được kích thích bằng laser argon ở nhiệt độ 300°K; Sau đó dải H cũng được quan sát trong hàng loạt các chất khác nhau như CdS [2], GaSe [3], CuCl, CuBr, CuI,... Các tác giả của [1 - 4] cho rằng dải H là do kết quả của quá trình tương tác giữa exciton và điện tử tự do hoặc điện tử donor; Về mặt lý thuyết, trong trích dẫn đầu tiên của [2] đã tính được biểu thức cho dạng điệu của H trong đó cơ chế tương tác là tương tác Coulomb giữa các hạt mang điện và tương tác của ánh sáng và hệ hạt tải. Quá trình được xét trong gần đúng bậc của 2 lý thuyết nhiễu loạn. Các tác giả của [5] cũng xét chính vấn đề này nhưng trong gần đúng bậc một của lý thuyết nhiễu loạn (chưa cần chú ý tới tương tác Coulomb). Sở dĩ các tính toán có thể tiến hành ở gần đúng bậc một của lý thuyết nhiễu loạn là vì các tác giả đã chú ý tới nguyên lý Pauli đối với điện tử trong exciton và điện tử ở ngoài. Nguyên lý Pauli cũng cho phép tính quá trình ngược lại—quá trình hấp thụ trong bậc một của lý thuyết nhiễu loạn [6].

Bài này xét quá trình tái hợp phát quang của exciton trong bán dẫn pha tạp loại n. Ở một nhiệt độ T nhất định ($k_B T \ll E_g$, E_g là độ rộng vùng cấm, k_B là hằng số Boltzmann) trong đó các bán dẫn loại n sẽ cùng tồn tại cả các điện tử tự do ở vùng dẫn và các điện tử liên kết tại các tâm donor. Vì vậy, không chỉ các điện tử tự do gây ảnh hưởng lên quá trình huỳnh quang mà các điện tử liên kết cũng cho đóng góp. Theo các tác giả, ngoài cơ chế ảnh hưởng đã xét trong [5] còn có những cơ chế khác mà trong đó vai trò của điện tử tự do và điện tử liên kết được thể hiện một cách thống nhất. Mục đích của bài này là xét tất cả các cơ chế khả dĩ và so sánh chúng với nhau để từ đó xét xem: trong những điều kiện nào, cơ chế nào cho đóng góp chủ yếu. Dưới góc độ tương tự, bài toán hấp thụ một photon sinh exciton đã được xét ở [7].

II. Các vectơ trạng thái và Hamiltonian tương tác.

Xét chất bán dẫn hai vùng đơn giản: Vùng dẫn C và vùng hóa trị V đây vùng dẫn c và đỉnh vùng v rơi vào điểm đối xứng Γ của vùng Brillouin; ở đây bỏ qua tương tác spin — quỹ đạo.

Trong biểu diễn lượng tử hóa lần thứ 2, các vectơ trạng thái của điện tử tự do và điện tử tự donor được xác định như sau:

$$|\vec{k}\mu\rangle = e_{\vec{k}\mu}^+ |0\rangle \quad (1)$$

$$|n\mu\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}} \varphi_n(\vec{p}) e_{\vec{p}\mu}^+ |0\rangle \quad (2)$$

trong đó $e_{\vec{k}\mu}^+$ là toán tử sinh điện tử có chuẩn xung lượng \vec{k} , hình chiếu spin μ ;

$\varphi_n(\vec{p})$ là hàm dạng hydrogen.

Là tổ hợp của điện tử và lỗ trống, exciton có thể có hai loại với spin toàn phần bằng 0 và bằng 1. Trong bài này chỉ xét các exciton thuộc loại thứ nhất. Vectơ trạng thái của nó có thể viết như sau:

$$|\vec{v}\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{p}\mu\mu'} f_v(\vec{p} - \beta\vec{k}) S_{\mu\mu'} e_{\vec{k}-\vec{p},\mu}^+ e_{\vec{p},\mu'}^+ |0\rangle \quad (3)$$

$$S_{\mu\mu'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \delta_{\mu,\frac{1}{2}} & \delta_{\mu',-\frac{1}{2}} & +\delta_{\mu,-\frac{1}{2}} & \delta_{\mu',\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad (4)$$

f_v là hàm dạng Hydrogen mô tả chuyển động tương đối của điện tử và lỗ trống trong exciton nằm ở trạng thái v .

Trong các công thức trên, V là thể tích chuẩn hóa của tinh thể, $\beta = \frac{m_b}{M}$,

$$M = m_e + m_b$$

(m_e và m_b là khối lượng hiệu dụng của điện tử và lỗ trống)

Ký hiệu $e_{\vec{q}}^+$ là toán tử sinh photon với xung lượng \vec{q} , ta có vectơ trạng thái một photon:

$$|\vec{q}\rangle = e_{\vec{q}}^+ |0\rangle \quad (5)$$

Hamiltonian tương tác chính là Hamiltonian tương tác của trường sóng ánh sáng gây ra những chuyển mức vùng-vùng:

$$H_{int} = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{e}{m} \sum_{\vec{k}\mu} \frac{1}{\sqrt{2\omega_{\vec{q}}}} \vec{\epsilon}_{\vec{q}} \vec{P}_{cv}(\vec{k}, \vec{q} - \vec{k}) e_{\vec{q}}^+ e_{\vec{k},\mu} e_{\vec{q}-\vec{k},\mu} \quad (6)$$

trong đó e và m là điện tích và khối lượng của điện tử tự do; $\vec{\epsilon}_{\vec{q}}$ và $\omega_{\vec{q}}$ là

vectơ phân cực đơn vị và tần số của photon; e là hằng số điện môi của môi trường; \vec{P}_{cv} là yếu tố ma trận chuyển vùng của toán tử xung lượng.

III. Xác suất tái hợp phát quang.

Xét một chất bán dẫn pha tạp donor với nồng độ n_d . Ở một nhiệt độ xác định nào đó $0 < k_0 T \ll E_g$ sẽ có một phần hoặc toàn bộ các donor trung hòa bị ion hóa.

Nếu bỏ qua sự có mặt của các lõi ion dương của các tâm donor bị ion hóa thì ảnh hưởng của các điện tử tự do trong vùng c lên quá trình tái hợp phát quang của exciton sẽ theo cơ chế sau [5]:

Exciton + điện tử tự do \rightarrow Photon + điện tử tự do (7).

Ngược lại, nếu bỏ qua sự có mặt của các điện tử tự do ở vùng c thì quá trình có thể xảy ra theo cơ chế sau:

Exciton + điện tử liên kết \rightarrow photon + điện tử liên kết (8)

Về mặt vật lý, có thể hiểu (8) như sau: sau khi bị ion hóa một phần, ở phía dưới đáy vùng dẫn c còn lại một số donor trung hòa và các lõi ion dương. Theo quan điểm điện tử, thì các lõi ion dương có thể coi là các chỗ trống mà các điện tử liên kết đang ở trong các donor trung hòa. Như vậy, một điện tử donor tái hợp với lỗ trống trong exciton để phát ra một photon, còn điện tử của exciton lại nhảy vào lấp chỗ trống mới xuất hiện để tạo thành một donor trung hòa khác.

Nhưng tự nhiên hơn và hiện thực hơn là xét ảnh hưởng đồng thời của hai loại điện tử: điện tử tự do và điện tử donor. Trong trường hợp này, điện tử có thể gây ảnh hưởng bằng cách nhảy từ các mức donor ở phía dưới đáy vùng dẫn c lên vùng này hoặc ngược lại. Có hai khả năng như vậy:

Exciton + điện tử donor \rightarrow photon + điện tử tự do (9)

Exciton + điện tử tự do \rightarrow photon + điện tử donor (10)

Xác suất tái hợp phát quang phụ thuộc vào trạng thái ban đầu của exciton. Với $v = 1s$, ta có

$$f_{1s}(\vec{p}) = \frac{8\sqrt{\pi} a_{ex}^{3/2}}{(1 + a_{ex}^2 \vec{p}^2)^2} \quad (11)$$

với a_{ex} là bán kính Bohr của exciton. Bỏ qua xung lượng của photon so với chuẩn xung lượng của điện tử và exciton; coi điện tử và exciton nằm trong trạng thái cân bằng nhiệt với cùng một nhiệt độ T và phân bố theo Maxwell, ta tính được xác suất tái hợp phát quang trong trường hợp chuyển mức cho phép đối với cả 4 cơ chế, dưới dạng.

$$W_i^{1s} = A B_i e^{-C_i G_i} I_i(a_i, b_i, c_i, d_i) \quad (12)$$

với $i = 1 \div 4$ tương ứng với các cơ chế (7) - (10) theo thứ tự đã cho; còn:

$$A = \frac{e^2(\hbar \vec{p}_{cv})}{\epsilon m^2} = \text{Const} \quad (13)$$

$$I_i = \int_0^\infty x e^{-a_i x^2} \text{Sh}(b_i x (\sqrt{c_i + d_i x^2})) \theta(c_i + d_i x^2) dx \quad (14)$$

ở đây $\theta(x)$ là hàm bước: $\theta(x) = 0$ nếu $x \leq 0$ và $\theta(x) = 1$ nếu $x > 0$

Với $i = 1$, tức là với cơ chế (7), ta có:

$$B_1 = \frac{27 \pi a_{ex} n_c n_{ex} \beta^2}{(m_e M)^{1/2} (k_0 T)^2 (\beta I_{ex} G_1 + E_g - I_{ex}^1)}$$

$$C_1 = (\alpha + \beta^2) \frac{I_{ex}^1}{k_0 T} \quad G_1 = \frac{\omega + I_{ex}^1 - E_g}{\beta D_{ex}^1} \quad (15)$$

$$\text{và: } a_1 = 4\beta^2 + \frac{2\alpha\beta l_{ex}^{1s}}{k_0 T} + \frac{\beta^2 l_{ex}^{1s}}{k_0 T}$$

$$b_1 = \frac{2\alpha l_{ex}^{1s}}{k_0 T} ; c_1 = \beta G_1 ; d_1 = \beta^2 \quad (16)$$

Các kết quả của cơ chế (7) trùng khớp với kết quả của [5] với sự sai khác một hệ số số. Nguyên nhân của sự khác biệt là do ở đây sử dụng hệ đơn vị $\hbar = c = 1$ trong đó $e^2/4\pi = 1/137$, còn trong [5] thì $e^2 = 1/137$.

Với $i = 2$, tức là với cơ chế (8), ta có:

$$B_2 = \frac{2^{25/2} \pi^{3/2} n_d^+ n_d^0 n_{ex} a_{ex}^5 \beta^5}{M^{1/2} (k_0 T)^{3/2} \left(\beta l_{ex}^{1s} G_2 + E_g + l_{ox}^{1s} \right) (1 + \beta)} \quad (17)$$

$$C_2 = \frac{\beta^2}{\alpha} + \frac{\beta l_{ex}^{1s}}{k_0 T} ; G_2 = G_1$$

$$\text{và: } a_2 = 4(1 + 2\beta^2) ; b_2 = 8\beta(1 + \beta) \quad (18)$$

$$c_2 = \frac{G^2}{\alpha} ; d_2 = 0$$

Với $i = 3$, tức là với cơ chế (9), ta có:

$$B_3 = \frac{2^{19/2} \pi^{1/2} n_{ex} n_d^0 \beta^3 a_{ox}^2 \alpha}{(\alpha + \beta^2) M^{1/2} (k_0 T)^{3/2} \left(\beta l_{ex}^{1s} G_3 + E_g - l_d^{1s} - l_{ox}^{1s} \right)}$$

$$C_3 = 4(1 + \beta^2) ; G_3 = G_1 + \frac{1}{\beta^2} \quad (19)$$

$$\text{và: } a_3 = 4(1 + \alpha)(\alpha + \beta) + \frac{\alpha \beta l_{ex}^{1s}}{k_0 T} ; b_3 = -8(\alpha + \beta^2)$$

$$c_3 = G_3 = \frac{\alpha + l_{ox}^{1s} - E_g + l_d^{1s}}{\beta l_{ex}^{1s}} ; d_3 = \alpha \quad (20)$$

Và cuối cùng với $i = 4$, tức là với cơ chế (10), ta có.

$$B_4 = \frac{\pi^3 2^{10} a_{ex}^2 n_d^+ n_{ex} n_0}{(k_0 T)^3 m_e^{1/2} M^{3/2} (1 + \beta) \left(\beta l_{ox}^{1s} G_4 + E_g + l_d^{1s} - l_{ex}^{1s} \right)}$$

$$C_4 = 4(1 + \beta^2) + \frac{\beta l_{ex}^{1s}}{k_0 T} ; G_4 = G_1 - \frac{1}{\beta^2} \quad (21)$$

$$\text{và: } a_4 = 4(\beta^3 + \beta^2 - \alpha) ; b_4 = 8\beta(1 + \beta)$$

$$c_4 = G_4 = G_1 - \frac{1}{\beta^2} ; d_4 = -\alpha \quad (22)$$

Trong các công thức từ (15) đến (22) ta đã dùng các ký hiệu sau :

$$\alpha = 1 - \beta = \frac{m_e}{M}$$

I_{ex}^{1s} (I_d^{1s}) là năng lượng liên kết của exciton (donor)

n_e , n_{ex} là nồng độ của điện tử tự do và exciton

n_d^+ , n_d^0 là nồng độ của donor đã và chưa bị ion hóa

Các cơ chế ảnh hưởng (7), (8), (9), (10) vừa trình bày ở trên cho đóng góp riêng biệt vào quá trình tái hợp exciton, nhưng trên thực tế chúng xảy ra đồng thời và có liên hệ mật thiết với nhau.

IV. Đánh giá bằng số và thảo luận

Với mục đích đánh giá một cách định lượng, các tính toán bằng số được thực hiện cho CdS với các thông số sau :

$$m_e = 0,25m; m_h = 0,65m; E_g = 2,58 \text{ eV}; \epsilon = 9,1$$

$$k_0T = 0,5 I_{ex}^{1s}; \quad 0,8 I_{ex}^{1s} \quad \text{và} \quad 1,1 I_{ex}^{1s}$$

$$n_d = 10^{13} + 10^{16} \text{ cm}^{-3}; \quad n_{ex} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

trên máy tính PKD-82 tại trường ĐHTH Huế.

Từ kết quả tính số, ta rút ra mấy kết luận sau :

1. Đường cong phụ thuộc của xác suất chuyển dời vào G_1 cho các quá trình, khi $n_d = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ và $k_0T = 0,5 I_{ex}^{1s}$ có dạng như ở hình 1

2. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của các quá trình là rất phức tạp. Việc tính biểu thức giải tích cho sự phụ thuộc đó, trong trường hợp chung, là không thể được, nhưng có thể tìm được các biểu thức này cho trường hợp giới hạn khi $T \rightarrow 0$:

$$W_1^{1s} \sim \frac{e^{-I_d^{1s}/2k_0T}}{(k_0T)^{5/4}} \quad T \rightarrow 0$$

$$W_2^{1s} \sim \frac{C_1}{(k_0T)^{3/4}} e^{-I_d^{1s}/2k_0T} + C_2 C^{-I_d^{1s}/k_0T} \quad T \rightarrow 0$$

$$W_3^{1s} \sim C_3 + C_4 \frac{e^{-I_d^{1s}/2k_0T}}{(k_0T)^{3/4}} \quad T \rightarrow 0 \quad (23)$$

$$W_4^{1s} \sim \frac{e^{-I_{ex}^{1s}/k_0T}}{(k_0T)^{3/2}} \quad T \rightarrow 0$$

trong đó c_1, c_2, c_3, c_4 là các hằng số không phụ thuộc nhiệt độ.

Từ (23) thấy rõ rằng khi $T \rightarrow 0$ các cơ chế (7), (8), (10) không cho đóng góp, chỉ còn cơ chế (9) cho đóng góp:

$$W_1 = W_2 = W_4 = 0, W_3 \neq 0 \text{ khi } T \rightarrow 0 \quad (24)$$

3. Từ hình 1 ta thấy rằng các quá trình (8) và (10) có tính chất ngưỡng tại G_2 và G_4 . Khi $G_2 (G_4) \leq 0$ quá trình (8) ((10)) bị cấm.

4. Xác suất tái hợp exciton trong mỗi một cơ chế ảnh hưởng phụ thuộc vào nồng độ tạp chất pha vào. Có thể thu được bằng các công thức sau:

$$W_1^{1s} \sim \sqrt{n_d}$$

$$W_2^{1s} \sim n_d (C_5 + C_6 \sqrt{n_d})$$

$$W_3^{1s} \sim C_7 n_d + C_8 \sqrt{n_d} \quad (25)$$

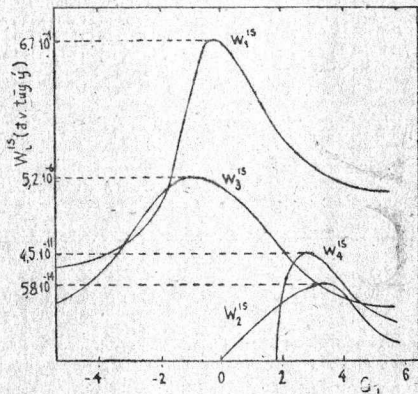
$$W_4^{1s} \sim n_d$$

trong đó C_5, C_6, C_7, C_8 là các hằng số không phụ thuộc nồng độ.

Hơn nữa, nồng độ tạp chất tăng làm thay đổi đáng kể đóng góp tương đối giữa các cơ chế ảnh hưởng khác nhau.

V. Cảm ơn.

Các tác giả chân thành cảm ơn đ/c Lê Mạnh Thanh, Tổ máy tính trường ĐHTH Huế đã có nhiều đóng góp trong quá trình tính số trên máy tính.



Hình 1. Đường cong $W_i^{1s}(G_1)$ với $n_d = 10^{13} \text{cm}^{-3}$, $k_0 T = 0.5 I_{0x}^0$

Xem tiếp trang 38

MEASURING THE FAST VARIATION OF THE WEAK MAGNETIC FIELD BY USING THE HIGH FREQUENCY ANISOTROPIC THIN FERROMAGNETIC FILMS

Varying magnetometer using thin ferromagnetic films can measure continuously the variation of weak magnetic field. This variation is changed into the variation of frequency, then into the variable voltage. The measurement range of the magnetic field variation is $3:20.000$ gamma. The sensitivity is $0,1 \frac{mv}{\gamma}$

$$1 \frac{mv}{\gamma}$$

The precision is $10^{-3} - 10^{-4}$. The inertia of device is $\tau \approx 70ms$. The value of τ can be changed by varying the RC filter of feed back loop.

Bộ môn Vật lý Vô tuyến
Khoa Vật lý, Trường ĐHTH Hà Nội.

Nhận bài
Ngày 8.9.1983

(Tiếp theo trang 25)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. C. C. Leite, J. Shoel, J. D. Gordon: Phys. Rev. Lett. 23, 1332 (1969)
2. C. Benoit à la Guillaume, J. M. Debever, F. Salvan: Phys. Rev. 177, 567 (1969)
3. R. C. C. Leite, E. A. Meneses, N. Januzzi, J. G. Ramos: Sol. St. Commun 11, 1741 (1972)
4. C. I. Yu, J. Goto, M. Ueta: J. Phys. Soc. Jp 34, 639 (1973)
5. P. I. Khadzi, S. A. Moskalenko, A. S. Russu: Fiz. Tekh. Poluprov. 8, 1302. (1974)
6. P. P. Khadzi: Fiz. Tekh. Poluprov. 9, 2156 (1975)
7. N. B. An, Đ. Nam, L. Q. Thông: Tạp chí vật lý, tập X—số 2, 25 (1985)

Nguyễn Ba An, Đỗ Nam, Lê Quý Thông.

RADIATIVE RECOMBINATION OF EXCITON IN n-TYPE SEMICONDUCTORS

The radiative recombination of excitons in n-type semiconductors under the influence of both free and donor electrons is considered. Besides the mechanism of influence of free electrons treated in [5], there may be three other ones. The numerical calculation is made for CdS.

Viện vật lý viện KHVN và
Trường ĐHTH Huế

Nhận bài ngày 25-6-1983