

УДК 535.37

©1993

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКИХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ЭКСИТОНАХ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$

В.Г. Плетанов

По экситонным спектрам отражения проведено сравнительное изучение изотопических и температурных эффектов в кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ с чистой поверхностью. Определены величины изотопических ($0 \leq x \leq 1$) и температурных ($2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) сдвигов экситонных уровней в чистых и смешанных кристаллах. Впервые найдена абсолютная величина уменьшения ширины запрещенной зоны ΔE_g кристаллов LiH , обусловленная взаимодействием электронов с нулевыми колебаниями решетки. Сравнение теоретических оценок ΔE_g с экспериментом показывает их существенное расхождение. Возможно, что в первую очередь это расхождение связано с недостаточностью гармонического приближения для оценки влияния нулевых колебаний, если учитывать высокий ангармонизм кристаллов LiH . Кратко обсуждаются открывающиеся возможности экспериментального изучения энергии нулевых колебаний.

Настоящее сообщение посвящено первому сравнительному изучению изотопических и температурных эффектов на примере экситонов в широкощелевом диэлектрике $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ с кубической решеткой типа NaCl . Такой подход, как будет показано ниже, позволяет получить новую информацию об электронно-фононном взаимодействии, лежащем в основе зависимости энергии межзонных переходов от температуры и изотопического состава. Кроме этого, сравнительное изучение этих эффектов выявляет новые возможности экспериментального изучения нулевых колебаний, энергия которых, как известно, зависит только от массы изотопов и не может быть изменена никакими внешними воздействиями.

Многочисленными исследованиями показано, что край фундаментального поглощения не только чистого кристалла LiH (и его изотопического аналога — LiD), но и смешанных соединений на его основе формируется экситонами большого радиуса с относительно слабым экситон-фононным взаимодействием. Эти выводы были получены на основании тщательных исследований экситонных спектров отражения и люминесценции, а также резонансного комбинационного рассеяния света (РКРС) этих кристаллов (см., например, [1] и ссылки там) с чистой поверхностью. Ярко выраженная в широком интервале температур (см. ниже) структура экситонных спектров отражения облегчает решение поставленной в настоящей работе задачи.

Уже после первых классических работ Гросса [2] по спектроскопии экситонов стало понятно, что положение края фундаментального поглощения в твердом теле меняется с температурой. Последующие исследования выявили, что температурная зависимость края поглощения может быть вызвана двумя причинами: расширением решетки и ее колебания-

ми. Колебания кристаллической решетки при этом вызывают не только смещение, но и уширение энергетических уровней электронных возбуждений. Как было впервые показано Фэном [3], именно смещение энергетических уровней в первую очередь ответственно за изменение энергии межзонных переходов ΔE_g большинства веществ, а не их уширение, как предполагалось ранее.

В цитированной работе было продемонстрировано, что при механизме деформационного потенциала электрон-фононного взаимодействия величина ΔE_g прямо пропорциональна не только квадрату деформационных потенциалов валентной зоны и зоны проводимости, но и сумме $q_{\text{макс}}$ и $q_{\text{макс}}^2$, где $q_{\text{макс}}$ — максимальное значение волнового вектора фонона. При учете смещения электронных зон (либо экситонных уровней), связанного с фрёлиховским механизмом электрон-фононного взаимодействия, матричный элемент его обратно пропорционален волновому вектору фононов. Между смещением и уширением энергетических уровней имеется важное различие. Оно состоит в том, что в первом случае в теории рассматриваются виртуальные переходы, а во втором случае — реальные. В последнем должны выполняться законы сохранения квазиимпульса и энергии, тогда как при виртуальных переходах должен выполняться только закон сохранения квазиимпульса. При механизме деформационного потенциала это обстоятельство особенно существенно для акустических колебаний, так как связано с прямой пропорциональной зависимостью матричного элемента электронного перехода от величины волнового вектора фонона. А поскольку в виртуальных переходах могут участвовать фононы не только с малыми значениями q , становится понятным, почему при механизме деформационного потенциала электрон-фононного взаимодействия смещение энергетических уровней намного превосходит их уширение (подробнее см. [4]).

Современное микроскопическое рассмотрение этой задачи позволяет выделить четыре вклада в изменение E_g от температуры (см., например, [5]): 1) фактор Лебая–Валлера в Фурье-разложении периодической части кристаллического потенциала; 2) слагаемое от внутризонных переходов или, как его теперь все чаще называют [6], слагаемое Фэна; 3) вклад от междозонных переходов, который до настоящего времени даже трудно оценить; 4) вклад от термического расширения кристаллической решетки.

Как правило, в подавляющем большинстве экспериментальных работ, посвященных этой задаче (см., например, [6] и ссылки там) рассматривались два вклада: вклад от электрон-фононного взаимодействия, который учитывался либо в форме дебай-валлеровского слагаемого, либо в виде слагаемого Фэна. Последовательное исследование влияния температуры на изменение энергии межзонных переходов, выполненное на большом числе полупроводниковых соединений Кардовой и др. [7–9], показало, что наилучшее согласие теории с экспериментом удается достичь при учете по крайней мере вкладов 1), 2) и 3). Попутно необходимо отметить, что кроме микроскопического подхода к зависимости E_g от T вот уже на протяжении более четверти века делаются попытки получить эмпирическую формулу этой зависимости. Прежде всего здесь следует отметить известную и широко используемую в экспериментальных работах формулу Варшни [10] и не менее популярное в последние годы соотношение Манугьяна–Леклерка (см. [11,12] и ссылки там).

1. Методика

Используемая в экспериментах аппаратура неоднократно описывалась в литературе (см., например, [1,13]). Здесь же для ясности изложения отметим, что в работе использовался иммерсионный гелиевый криостат. Учитывая высокую гигроскопичность исследуемых образцов [14], применяли скол кристалла непосредственно в жидком либо сверхтекучем гелии ванны криостата. Эта методика позволила получать исследуемые образцы с чистой поверхностью. Нами не были замечены изменения форм спектров отражения (или люминесценции свободных экситонов [15], РКРС [16]) при работе с таким образом полученной поверхностью в течение 10–16 ч эксперимента.

Запись спектров отражения производилась в автоматическом режиме. Необходимое время для записи спектра не превышало нескольких минут. Это обстоятельство позволяло измерять их при постоянной температуре в режиме самонагрева криостата. Температура образцов измерялась угольным и свинцовым сопротивлениями (в области температур $T \lesssim 45$ K $\Delta T \simeq 0.1$ K, а при $T \gtrsim 40$ K $\Delta T \simeq 0.5$ K). Устройство системы скола и криостата позволяло измерять спектры отражения в широком диапазоне углов падения света. Представленные в работе спектры зеркального отражения получены при угле падения, равном 45° . Поскольку степень однородности образцов, совершенство их кристаллической структуры, как и наличие примесей, в большей степени зависят от условий выращивания и последующего отжига в атмосфере водорода (дейтерия) [14], для исследования отбирались образцы с малой топографической зависимостью спектров отражения (и люминесценции). Добавим, что регистрация сигнала была фотоэлектрической с применением режима счета фотонов с последующим накоплением.

2. Результаты и обсуждение

Спектры зеркального отражения чистых и смешанных кристаллов, сколотых в жидком гелии, приведены на рис. 1. С ростом концентрации дейтерия наблюдается уширение длинноволнового максимума. Как ясно видно, все спектры обладают одинаковой длинноволновой структурой, обусловленной возбуждением первого и второго экситонных состояний [17]. Значения энергии экситонных максимумов чистых и смешанных кристаллов при 4.2 K представлены в табл. 1. Определенная по водородоподобной формуле энергия связи экситонов Ryd и энергия межзонных

Таблица 1

Значения энергии максимумов в экситонных спектрах отражения при 2 K чистых и смешанных кристаллов, а также значения Ryd и E_g (все значения даны в мэВ)

	LiH	LiH _{0.4} D _{0.6}	LiD
E_1	4950	5003	5043
E_2	4982	5039	5082
Ryd	42	48	52
E_g	4992	5051	5095

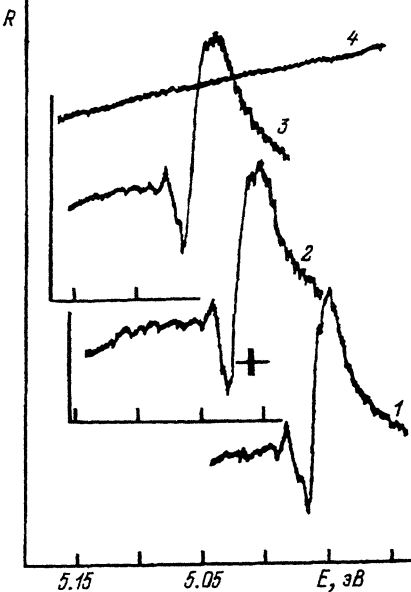


Рис. 1. Спектры зеркального отражения кристаллов LiH (1), $\text{LiHo}_4\text{D}_{0.6}$ (2), LiD (3) при 4.2 К. Распределение интенсивности света от лампы через установку без кристалла (4). Указано разрешение спектрального прибора.

переходов E_g также приведены в этой таблице. В согласии с теоретическими расчетами в модели когерентного потенциала [18] величина Ryd имеет тенденцию к уменьшению в смешанных кристаллах [1] по сравнению с линейной зависимостью в модели виртуального кристалла. Изотопическое замещение приводит также к нелинейной зависимости E_g от композиционного состава кристаллической решетки и тем самым свидетельствует в пользу фононного механизма ¹ перенормировки ее [20]. Как показано теперь для большого числа твердых растворов полупроводниковых соединений, нелинейная зависимость E_g от состава кристаллической решетки является их общим свойством и находит последовательное объяснение либо в диэлектрической, либо в псевдопотенциальной моделях [21,22]. С другой стороны, одномодовый характер экситонных спектров смешанных кристаллов $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$ хорошо согласуется с результатами модели виртуального кристалла [23], являясь одновременно предельным выражением ее, поскольку разность потенциалов ионизации для этого соединения равна нулю.

С ростом температуры спектры отражения чистых и смешанных кристаллов сдвигаются в длинноволновую сторону как целое. Экситонная структура спектров отражения уширяется (будет опубликовано отдельно). В области температур $T \gtrsim 130 \div 140$ К становится не разрешимым пик, обусловленный возбуждением экситонов в состояние $n = 2s$ (рис. 2). Аналогичной зависимостью обладают и спектры отражения кристаллов

¹ Необходимо отметить, что при изотопическом замещении в катионной подрешетке ($\text{Li}^7 \rightarrow \text{Li}^6$)LiH сдвиг в сторону уменьшения E_g составляет $\lesssim 5$ мэВ [17]. Отсюда вытекает, что за изменение $E_g(x)$ в случае замещения в анионной подрешетке LiH ответственно фрёлиховское взаимодействие электронов с оптическими фононами (см. также [1]). Дополнительным аргументом в пользу этого может служить давно известный факт, что спектральное распределение фононов в чистых LiH и LiD в области акустических ветвей идентично и существенно различается в области оптических ветвей (см., например, [19]).

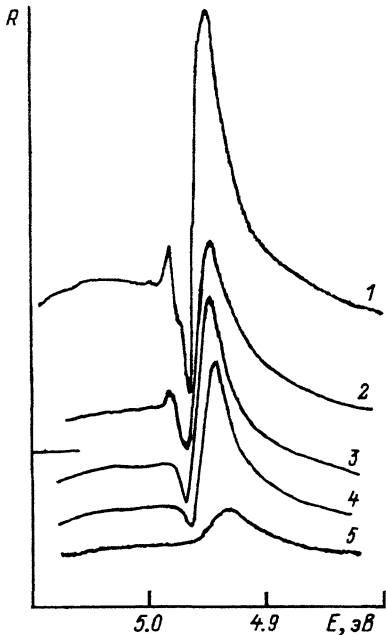


Рис. 2. Температурная зависимость спектра отражения кристалла LiH. 1 — 2; 2 — 71; 3 — 138; 4 — 220; 5 — 228 К.

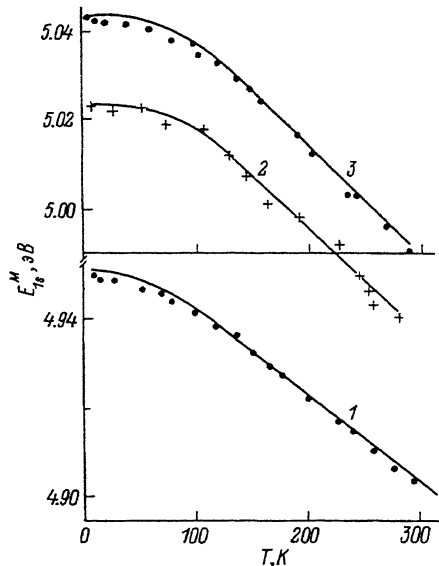


Рис. 3. Температурное изменение положения максимума 1s состояния экситона в спектре отражения кристаллов LiH (1), LiHo_{0.25}D_{0.75} (2) и LiD (3). Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

LiH_xD_{1-x}, включая LiD. На рис. 3 нанесена температурная зависимость длинноволнового максимума в спектре отражения для трех кристаллов. В интервале температур $T \geq 140$ К для всех трех кристаллов зависимость $E_{n=1s} = f(T)$ хорошо описывается линейной функцией. Найденные отсюда температурные коэффициенты линейного сдвига приведены в табл. 2.

В согласии с ранее сказанным температурная зависимость $E_{n=1s}$ (и соответственно E_g) обусловлена двумя главными вкладами: вкладом от расширения кристаллической решетки и вкладом от экситон (электрон)-фононного взаимодействия, являющегося суммой трех слагаемых (см. выше). Первый вклад может быть найден путем оценки барического сдвига $E_{n=1s}$. Действительно, рассматривая величину $E_{n=1s}$ как независимую термодинамическую переменную, можно получить аналитическую форму этой связи [4]

Таблица 2

Значения параметров, найденных по формуле (2), а также величины температурных коэффициентов линейного сдвига (все значения энергии даны в мэВ)

	$E_m(0)$	A	$\hbar\omega_{эфф}$	$\frac{dE_{n=1s}}{dT}$
LiH	4961	12 ± 1	11 ± 1	0.19 ± 0.01
LiHo _{0.25} D _{0.75}	5018	15 ± 1	12 ± 1	0.22 ± 0.01
LiD	5061	17 ± 1	13 ± 1	0.25 ± 0.01

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v - \frac{3\alpha}{k_T} \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T, \quad (1)$$

где первый член обусловлен электрон-фононным взаимодействием, а второй — тепловым расширением кристаллической решетки. Далее учтем, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{k_T} \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = E_d,$$

k_T , α , E_d — коэффициент сжимаемости, линейный коэффициент термического расширения и деформационный потенциал экситонов соответственно.

Значение E_d оценим, воспользовавшись результатами работы [24], в которой при комнатной температуре была измерена зависимость положения максимума длинноволнового пика в экситонном спектре отражения кристалла LiH как функция внешнего квазигидростатического давления ($P \leq 330$ кбар). В работе [24] было показано, что в области значений $40 \leq P \leq 330$ кбар этот сдвиг линеен с коэффициентом $\frac{\partial E}{\partial p = -1.1} \approx 1.1$ мэВ/кбар. Согласно данным работы [25], значение $k_T \sim 3 \cdot 10^{-6}$ Бар $^{-1}$; тогда величина экситонного деформационного потенциала равна 0.36 эВ. Кроме такого низкого значения E_d необходимо отметить немонотонную зависимость $E_{n=1s}(P)$: при $P \leq 40$ кбар в согласии с расчетами зонной структуры $E_{n=1s}$ растет и после $P \geq 40$ кбар уменьшается.

Такое поведение экситонного ($n = 1s$) максимума в спектре отражения может быть связано с двумя причинами: 1) снятием запрета по k на электронный переход $W_1 - X_4$, который, по теоретической оценке, лежит на 0.03 эВ ниже прямого $X_1 - X_4$ перехода в LiH (см. подробнее [26]); 2) включением p -состояний в зоне проводимости, что уже предсказывалось в работе [27]. Не исключено и суммирование обоих эффектов, что может, с другой стороны, обуславливать малое значение E_d , характерное для электронных переходов не в Γ -точке зоны Бриллюэна (ср. с [28]).

Найденное значение E_d позволяет оценить вклад в изменение $E_{n=1s}$ за счет расширения решетки. Его значение при низкой температуре составляет $\approx 12\%$ и при комнатной температуре 20% от всего сдвига для кристалла LiH. Таким образом, основное изменение в $E_{n=1s}$ (E_g соответственно) обусловлено вкладами от дебай-валлеровского члена и члена, учитывающего собственную энергию (вклад Фэна). Как показано в работах [7-9], учет последних двух вкладов (имеющих к тому же различные знаки) наряду с вкладом от расширения решетки дает хорошее согласие теории с экспериментом в зависимости E_g от T .

Микроскопический расчет сдвига E_g от T показывает, что этот сдвиг могут обеспечить только квадратичные по смещениям члены в разложении (см., например, [6-8]). В одноосцилляторной модели Эйнштейна зависимость E_g от T может быть представлена в виде

$$E(T) = E(0) - A \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{\text{эфф}}}{2k_B T}, \quad (2)$$

где $E(0)$ — положение E_g ($E_{n=1s}$) при $T = 0$, а $\hbar\omega_{\text{эфф}}$ — эффективная частота фонона используемой модели.

Рассчитанные по (2) температурные зависимости положения максимума пика основного состояния экситона в спектрах отражения чистых и смешанных кристаллов нанесены на рис. 3 сплошными линиями. Значения используемых в расчетах параметров представлены в табл. 2. Как видно из рис. 3, согласие теоретических кривых с экспериментальными данными довольно хорошее. Укажем также на хорошее согласие экспериментальных данных с результатами расчета по формуле Варши [10]. Последние результаты на рис. 3 не приведены. Полученное в этих расчетах значение энергии актуальных фононов $\hbar\omega_{\text{эфф}}$ лежит в области акустических колебаний. Это свидетельствует о преимущественном механизме деформационного потенциала электрон-фононного взаимодействия. Это разумный вывод, если иметь в виду, что значение энергии оптического фонона, например, для LiD равно 104 мэВ [19] (а для LiH оно равно 140 мэВ). Поэтому представляется естественным на первый взгляд (см., однако, ниже) ожидать вклада в сдвиг $E_g = f(T)$ от фрэлиховского механизма электрон-фононного взаимодействия при более высокой температуре.²

Линейная аппроксимация положения максимума длинноволнового пика $E_{n=1s}$ к $T = 0$ К дает значение $E(0) = 4962$ мэВ для LiH и 5066 мэВ для LiD. Эти величины неплохо согласуются с рассчитанными значениями (см. второй столбец в табл. 2). Разница между этими экстраполированными величинами дает 104 мэВ, что практически точно совпадает с экспериментальным значением при $T=2$ К: $\Delta E_g = E_g(\text{LiD}) - E_g(\text{LiH}) = 103$ мэВ [1].

Предполагая, что эта величина целиком обусловлена взаимодействием электронов с нулевыми колебаниями, ее можно оценить, воспользовавшись приближением Фэна [4]

$$\Delta E_g(\text{эксп}) = \delta E_g \left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} - 1 \right), \quad (3)$$

где M_1, M_2 — массы легкого и тяжелого изотопов; δE_g — сужение ширины запрещенной зоны за счет этого взаимодействия; ΔE_g (эксп) — наблюдаемое в эксперименте сужение, равное 103 мэВ. Подставляя это значение в формулу (3), получим, что $\Delta E_g = 352$ мэВ. Тогда «истинное» (в отсутствие возмущения кристаллической решетки нулевыми колебаниями) значение ширины запрещенной зоны LiH $E_g = 4990 + 352 = 5342$ мэВ. Эта величина почти на 250 мэВ (более чем на энергию двух LO-фононов) превосходит значение E_g при 2 К для LiD (как видно из табл. 1, оно равно 5095 эВ). Это слишком большое расхождение между теорией (в гармоническом приближении) и экспериментом.

Надо отметить, что в случае изотопического замещения в ZnO [30], Ge [31] и алмаза [29] аналогичная теоретическая оценка дает хорошее согласие с экспериментом. Сейчас до конца не ясны причины столь внушительного расхождения в случае LiH. Одной из возможных причин может быть то, что предположение о равновесном распределении фононов, используемое в этих оценках, неверно. Такой вывод получается при сравнении температуры Дебая и температуры плавления гидрида лития, пер-

² Нет этого вклада и в зависимости $E_g = f(T)$ алмаза (см. [29] и ссылки там), где также высока температура Дебая.

вая выше второй. Это заключение подталкивает к мысли о необходимости более последовательного учета квантовых свойств водородной подрешетки гидрида лития в перенормировке электронных уровней нулевыми колебаниями. В то же время следует заметить, что эффект перенормировки нулевыми колебаниями столь велик, что позволяет говорить об открывающейся возможности экспериментального проявления нулевых колебаний путем количественного изучения перенормировки связи экситона и междузонных переходов в широком интервале температур.

Искренне благодарю А.В.Емельяненко за помощь в измерениях, Ф.Ф.Гаврилова за возможность проведения исследований на кристаллах $\text{LiH}_x\text{D}_{1-x}$.

Список литературы

- [1] Plekhanov V.G. // Proc. 20 Int. Conf. Phys. Semicond. (Thessaloniki, Greece, 1990) / Ed. E.M.Anastassakis and J.D.Joanopoulos. World Science, Singapore, 1990. P. 1955-1958.
- [2] Гросс Е.Ф. Избранные труды. Л., 1976.
- [3] Fan H.Y. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 900-905.
- [4] Фэн Г. Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах. М.: Мир, 1969.
- [5] Heine V., Van Vechten J.A. // Phys. Rev. 1976. V. B13. N 4. P. 1622-1626.
- [6] Cohen M.L., Chadi D.J. // Semiconductor Handbook Ed. M.Balkanski. North Holland, Amsterdam, 1980. V. 2. Chapter 4b.
- [7] Logothetidis S., Cardona M., Lautenschlager P., Carriga M. // Phys. Rev. 1985. V. B34. N 4. P. 2458-2468.
- [8] Gopalan Sudha, Lautenschlager P., Cardona M. // Phys. Rev. 1987-1. V. B35. N 11. P. 5577-5584.
- [9] Logothetidis S., Cardona M., Carriga M. // Phys. Rev. 1991-1. V. B43. N 14. P. 11950-11965.
- [10] Varshni Y.P. // Physica. 1967. V. 34. N 2. P. 149-154.
- [11] Manoogian A. // Canad. J. Phys. 1982. V. 60. N 10. P. 1490-1495.
- [12] Quintero M., Gonzales J., Wooley J.C. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 3. P. 1451-1459.
- [13] Plekhanov V.G., Emelyanenko A.V., Grinfelds A.U. // Phys. Lett. 1984. V. A101. N 5,6. P. 291-293.
- [14] Pilipenko G.I., Sabirzyanov A.A., Oparin D.V., Stepanov V.G., Gavrilo F.F. // J. Phys. Condens Matter. 1992. V. 4. N 15. P. 4055-4061.
- [15] Plekhanov V.G. // Proc. Int. Conf. Advances Solid State Lasers. Salt Lake City, UT, 1990, SOQUE, 1990, USA.
- [16] Plekhanov V.G., Altukhov V.I. // J. Raman Spectr. 1985. V. 16. N 6. P. 358-365.
- [17] Клочихин А.А., Плеханов В.Г. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 2. С. 585-588.
- [18] Kanehisa M.A., Elliott R.J. // Phys. Rev. 1987. V. B35. N 5. P. 2228-2236.
- [19] Laplace D. // J. de Phys. (France). 1976. V. 3. N 9. P. 1051-1059.
- [20] Plekhanov V.G. // Solid State Commun. 1990. V. 76. N 1. P. 51-53.
- [21] Van Vechten J.A., Beergstresser T.K. // Phys. Rev. 1970. V. B1. N 8. P. 3351-3358.
- [22] Hill R., Richardson D. // J. Phys. C. Solid State Phys. 1973. V. 6. N 5. P. L115-L119.
- [23] Onodera Y., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. N 2. P. 341-355.
- [24] Kondo Y., Asaumi K.J. // J. Phys. Soc. Japan. 1988. V. 57. N 1. P. 367-371.
- [25] Guinan M.W., Cline C.F. // J. Nonmetals. 1972. V. 1. N 1. P. 11-15.
- [26] Плеханов В.Г., Пустоваров В.А., Бетенекова Т.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 8. С. 2438-2441.
- [27] Hama J., Kawakami N. // Phys. Lett. 1988. V. A126. N 5,6. P. 348-352; Phys. Rev. 1989-1. V. 39. N 5. P. 3351-3360.
- [28] Wolford D.J. // Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. V. 2. Singapore, 1987. P. 1115-1123.
- [29] Collins A.T. // Physica. 1993. V. B185. N 1-4. P. 284-296.
- [30] Крейнгольд Ф.И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3138-3140.
- [31] Агемян В.Ф., Аснин В.М., Крюков А.М., Марков И.И.; Рудь Н.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 101-104.

А/О Элорес
Таллинн

Поступило в Редакцию
26 июня 1993 г.