

УДК 621.315.592

ГОФРИРОВКА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ КРИСТАЛЛОВ
ФОСФИДА ИНДИЯ

Алексеев М. А., Карлик И. Я., Мирлин Д. Н., Сапега В. Ф.

Обнаружена значительная анизотропия степени линейной поляризации горячей фотолюминесценции (ГФЛ) в кристаллах фосфида индия, что свидетельствует о существенной гофрировке валентной зоны этого материала. Для определения ее параметров рассчитаны спектр и поляризация ГФЛ в модели, учитывающей непараболичность как зоны проводимости, так и подзоны тяжелых дырок. Из сопоставления результатов расчета и эксперимента определено значение параметра Латтинжера $\gamma_3 = 2.10 \pm 0.10$.

1. Применение методов спектроскопии горячей фотолюминесценции (ГФЛ) позволило выяснить многие существенные черты зонной структуры и особенности поведения носителей заряда при больших значениях их кинетической энергии в арсениде галлия (см. обзор [1], а также [2, 3]). Было показано, что спектр и поляризация ГФЛ в материалах этого типа содержат информацию об энергетическом спектре и структуре состояний валентной зоны. В частности, оказалось, что параметры ее гофрировки определяют как величину, так и спектральную зависимость анизотропии линейной поляризации ГФЛ [4]. В настоящей работе решается обратная задача — определение из спектра и поляризации ГФЛ значений параметров Латтинжера другого материала группы $A^{III}B^V$, фосфида индия.

Имеющиеся в литературе данные по гофрировке валентной зоны InP существенно различаются. Так, в работе [5] приводятся значения параметров $\gamma_1 = 5.04$, $\gamma_2 = 1.56$, $\gamma_3 = 1.73$, дающие практически изотропную зону тяжелых дырок ($\gamma_2 \approx \gamma_3$): $m_{[111]}^h/m_0 = (\gamma_1 - 2\gamma_3)^{-1} = 0.63$, $m_{[100]}^h/m_0 = (\gamma_1 - 2\gamma_2)^{-1} = 0.52$ ($m_{[111]}^h$ и $m_{[100]}^h$ — эффективные массы параболического закона дисперсии в направлениях [111] и [100], m_0 — масса свободного электрона). В то же время по результатам [6] спектр тяжелых дырок в InP резко анизотропен: $m_{[111]}^h/m_{[100]}^h = 4/0.61 = 6.6$ ($\gamma_1 = 4.95$, $\gamma_2 = 1.65$, $\gamma_3 = 2.35$). Столь сильное расхождение в степени гофрировки валентной зоны фосфида индия между [5] и [6] целиком связано с разными значениями параметра γ_3 в этих работах. Величины γ_1 и γ_2 , полученные в независимых экспериментах [5] и [6], практически совпадают.

Проведенное далее исследование ГФЛ показало, что гофрировка валентной зоны InP значительна. Анализ спектра и поляризации высокочастотного края ГФЛ позволил установить величину $\gamma_3 = 2.1 \pm 0.1$, что дает эффективную массу в направлении [111], равную $1.3 m_0$, и довольно большую ее анизотропию $m_{[111]}^h/m_{[100]}^h = 2$.

2. Исследование ГФЛ с целью определения параметров гофрировки валентной зоны удобно проводить в образцах *p*-типа при температуре жидкого гелия. В таких условиях высокочастотный участок спектра ГФЛ формируется излучательной рекомбинацией электронов, фотовозбужденных из зоны тяжелых дырок, с дырками, локализованными на уровне акцептора [1]. При умеренных концентрациях примесей, когда основным механизмом энергетической и импульсной релаксации горячих носителей заряда является испускание *LO*-фононов, удается выделить люминесценцию электронов, рекомбинировавших из точки рождения (не испытавших ни одного акта рассеяния): ей соответствует хорошо

выраженный пик на высокочастотном краю спектра.¹ Положение максимума этого «бесфононного» пика и его поляризационные характеристики непосредственно определяются энергетическим спектром и волновыми функциями состояний зоны проводимости и зоны тяжелых дырок и зависят от величины всех трех параметров Латтинжера [4].

Значение параметра γ_3 при известных из [5, 6] γ_1 и γ_2 можно определить как из положения максимума бесфононного пика, так и из анизотропии степени линейной поляризации. Для этого следует сопоставить результаты эксперимента с соответствующими расчетными величинами при разных значениях γ_3 , причем в области больших энергий кванта возбуждающего света в расчете необходимо

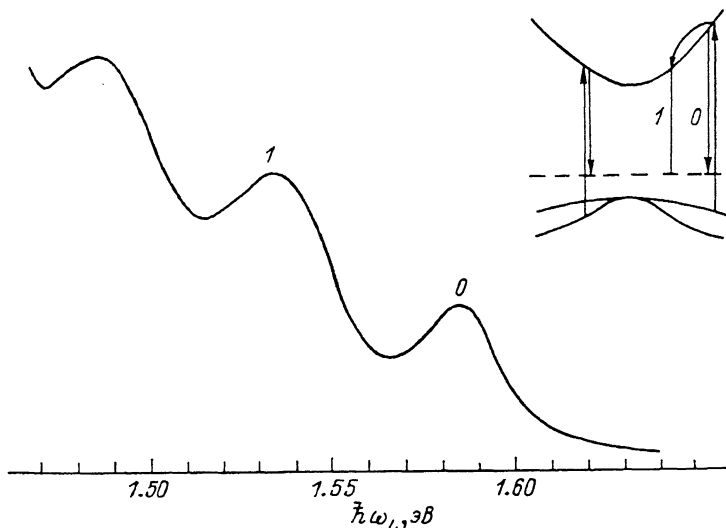


Рис. 1. Высокочастотный участок спектра ГФЛ p -InP при 2 К.

Энергия возбуждения $\hbar\omega_{ex}=1.648$ эВ; максимум 0 — рекомбинация на основное состояние акцепторов электронов, возбужденных из подзоны тяжелых дырок и не испытавших энергетической релаксации; 1 — после испускания LO-фонона. На вставке — схема таких переходов.

учитывать непараболичность не только зоны проводимости, но и зоны тяжелых дырок. Как было показано в [4] для GaAs, именно перестройка волновых функций состояний тяжелых дырок при больших значениях квазимпульса определяет сильную спектральную зависимость анизотропии линейной поляризации.² Кроме того, само изменение закона дисперсии тяжелых дырок приводит к ощутимому сдвигу максимума бесфононного пика в высокочастотную область.

3. Измерения спектров ГФЛ проводились в образце InP, легированном Zn ($5 \cdot 10^{17}$ см⁻³) при температуре 2 К. Образец был вырезан перпендикулярно оси [001]. Возбуждение люминесценции осуществлялось линиями Kr⁺- и He—Ne-лазеров 1.551, 1.648, 1.833, 1.916 и 1.959 эВ. На рис. 1 приведен спектр ГФЛ при возбуждении линией $\hbar\omega_{ex}=1.648$ эВ. Высокочастотный пик (обозначенный 0) соответствует рекомбинации на уровень акцепторов электронов, фотозвозбужденных из зоны тяжелых дырок и не испытавших энергетической релаксации (схему переходов см. на вставке к рис. 1). Энергетическое положение этого пика для всех использованных линий возбуждения приведено в таблице (здесь же для сравнения даны соответствующие расчетные значения для $\gamma_3=$

¹ Рекомбинационная люминесценция электронов, испустивших $n=1, 2 \dots$ LO-фононов, смещена в длинноволновую область спектра на частоту $\Delta\omega = n\omega_{LO}$ от его высокочастотного края ($\hbar\omega_{LO}$ — энергия LO-фонона).

² Зона тяжелых дырок не взаимодействует с зонами легких и спин-отщепленных дырок и зоной проводимости лишь в изотропной модели Кейна. Кристаллическая анизотропия приводит к гофрировке валентной зоны. В результате появляется взаимодействие, перестраивающее спектр и состояния тяжелых дырок вдали от центра зоны Бриллюэна. В кристаллах, где спин-орбитальное расщепление $\Delta \ll \epsilon_p$ (GaAs, InP), в первую очередь, такая перестройка будет обусловлена относительным ослаблением спин-орбитального взаимодействия.

Спектральное положение максимума $\hbar\omega_L$ бесфононного пика для различных энергий возбуждения $\hbar\omega_{ex}$

$\hbar\omega_{ex}$, эВ	$\hbar\omega_L$, эВ (эксперимент)	$\hbar\omega_L$, эВ (расчет) *	
		A	B
1.551	1.499	1.497	1.493
1.648	1.585	1.585	1.583
1.833	1.752	1.754	1.752
1.916	1.826	1.829	1.826
1.959	1.864	1.869	1.865

Примечание. * В расчете использовались значения для A: $\gamma_1 = 4.95$, $\gamma_2 = 1.65$ [°] и $\gamma_3 = 2.06$; для B: $\gamma_1 = 5.04$, $\gamma_2 = 1.56$ [°] и $\gamma_3 = 2.06$.

=2.06). Пик 1 спектра ГФЛ соответствует рекомбинации электрона после испускания LO-фонона. По энергии с ним почти совпадает бесфононный пик для электронов, возбужденных из зоны легких дырок.

На рис. 2 приведена угловая зависимость степени линейной поляризации в максимуме пика 0 от угла между вектором электрического поля E_{ex} возбуждающего света и осью [100] в плоскости образца.³ Сплошная кривая есть результат аппроксимации экспериментальных точек по формулам [4] при следующих значениях максимальной ($E_{ex} \parallel [110]$) и минимальной ($E_{ex} \parallel [100]$) поляризации: $\rho_{45} = 42.5\%$, $\rho_0 = 9.6\%$.

4. Для расчета спектра и волновых функций взаимодействующих зоны проводимости и валентной зоны использовался гамильто-

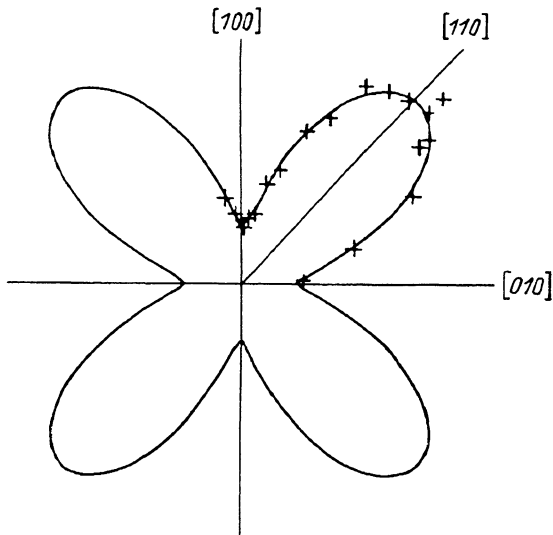


Рис. 2. Угловая индикатриса степени линейной поляризации ГФЛ для энергии возбуждения $\hbar\omega_{ex} = 1.959$ эВ.

Измерения выполнены в максимуме 0 (рис. 1), свет распространялся вдоль [001]. Максимальное значение поляризации $\rho_{45} = 42.5\%$ (вектор электрического поля возбуждающего света $E_{ex} \parallel [110]$), минимальное — $\rho_0 = 9.6\%$ ($E_{ex} \parallel [100]$).

ниан, построенный (кр)-методом в квадратичном по квазиимпульсу p приближении [7],

$$H(p) = \begin{pmatrix} H_{cc} & H_{cv} \\ H_{vc} & H_{vv} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где H_{cc} — гамильтониан зоны проводимости размерности 2×2 , имеющий диагональный вид, а H_{vv} (6×6) — гамильтониан валентной зоны, по своему виду совпадающий с приведенным в [4]. Матрица $H_{cv} = H_{vc}^+$ (2×6) определяет кейновское взаимодействие зон.

В качестве базиса выбраны волновые функции $|S\rangle\chi_{1/2}$, $|S\rangle\chi_{-1/2}$, $\varphi_1\chi_{1/2}$, $\varphi_1\chi_{-1/2}$, $\varphi_0\chi_{1/2}$, $\varphi_0\chi_{-1/2}$, $\varphi_{-1}\chi_{1/2}$ и $\varphi_{-1}\chi_{-1/2}$, где χ_α — их спиновая часть ($\alpha = \pm 1/2$ — проекция спина на ось [001], ось z), а φ_μ — орбитальная часть волновых функций, в изотропном приближении преобразующаяся как собственные функции углового момента $L=1$ ($\mu = \pm 1, 0$ — его проекция на ось z): $\varphi_{\pm 1} = \mp i(|X\rangle \pm$

³ Степень линейной поляризации определялась как $\rho_l = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, где I_{\parallel} и I_{\perp} — интенсивности люминесценции, поляризованной параллельно и перпендикулярно вектору поляризации возбуждающего света.

$\pm i |Y\rangle/\sqrt{2}$, $\varphi_0 = i |Z\rangle$; $|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$ и $|Z\rangle$ — блоховские амплитуды зоны проводимости и валентной зоны в точке Γ , при операциях кубической группы симметрии преобразующиеся как скаляр и координаты x , y и z . В явном виде

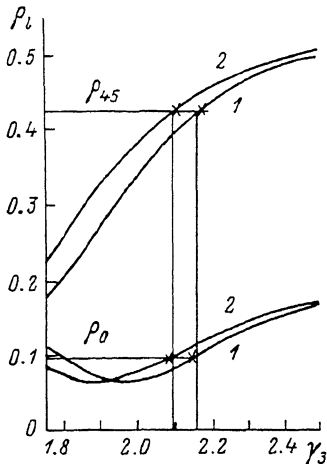


Рис. 3. Определение значения параметра Латтинжера γ_3 из анизотропии степени линейной поляризации.

$\hbar\omega_{\text{ex}}=1.959$ эВ. 1 — расчетные зависимости $\rho_0 = \rho_{45}$ от γ_3 для $\gamma_1=4.95$, $\gamma_2=1.65$ [8], 2 — для $\gamma_1=5.04$, $\gamma_2=1.56$ [4]. Горизонтальные уровни — экспериментальные значения. Согласие результатов расчета и эксперимента достигается при $\gamma_3 \approx 2.09$ для γ_1 и γ_2 из [8] и $\gamma_3=2.16$ для γ_1 , γ_2 из [4]. Волновая функция акцептора для реализующихся квазиимпульсов рекомбинирующих носителей полагалась изотропной [4].

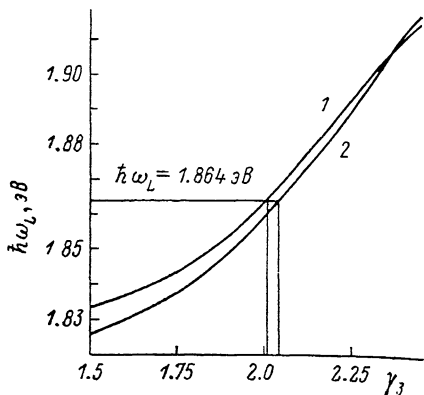
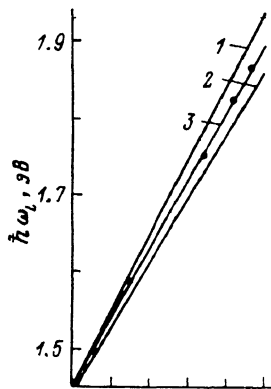


Рис. 4. Определение значения параметра Латтинжера γ_3 из спектрального положения максимума 0 в спектре ГФЛ.

Энергия возбуждения $\hbar\omega_{\text{ex}}=1.959$ эВ. Обозначения те же, что и на рис. 3. Согласно с экспериментом достигается при $\gamma_3=2.01$ (γ_1 и γ_2 из [4]) и $\gamma_3=2.05$ (γ_1 и γ_2 из [8]).

гамильтониан, его вековое уравнение и волновые функции приведены в *Приложении*.

В расчете использовались значения эффективной массы электрона в зоне проводимости $m_c=0.081m_0$ [8], $\mathcal{E}_g=1.423$ эВ и $\Delta=0.110$ эВ [9]. Было учтено



наличие разброса уровней акцепторов вследствие их межпримесного взаимодействия, приводящее к усреднению спектральных характеристик ГФЛ в области энергий порядка полуширины их распределения $\Delta\mathcal{E}_A$. Величины как энергии связи акцептора, так и $\Delta\mathcal{E}_A$ были определены из спектра краевой люминесценции и составили: $\mathcal{E}_A=43$, $\Delta\mathcal{E}_A=13$ мэВ. Так же как и в [4], полагалось, что при достаточно больших квазиимпульсах p ($p \geq \hbar/a$, a — радиус акцептора) волновая функция акцептора построена в основном из функции зоны тяжелых дырок.

Численный расчет показал, что, как и в случае арсенида галлия [4], учет разброса акцепторных со-

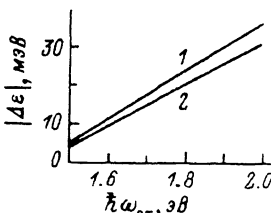


Рис. 5. Спектральная зависимость положения максимума бесфононного пика $\hbar\omega_L$ от частоты возбуждения.

Точками нанесены результаты эксперимента. Сплошные линии — результаты расчета. 1, 2 — для наборов значений параметров Латтинжера из [4] и [8], 3 — для $\gamma_3=2.06$ и $\gamma_1=4.95$, $\gamma_2=1.65$. Внизу — разница между экспериментальным значением $\hbar\omega_L$ и расчетными для наборов параметров Латтинжера [8] (1) и [4] (2).

стояний по энергии практически не влияет на спектральное положение максимума бесфононного пика, но заметно изменяет его поляризационные характеристики.

Для определения величины параметра γ_3 были рассчитаны зависимости ρ_0 и ρ_{45} от γ_3 для $\hbar\omega_{ex}=1.959$ эВ (рис. 3) и положения $\hbar\omega_L$ максимума рассматриваемого пика при всех энергиях возбуждения. При этом использовались значения γ_1 и γ_2 из работ [5, 6]. Численное согласие результатов расчета с данными эксперимента по анизотропии линейной поляризации достигается при значениях $\gamma_3=2.09$ для $\gamma_1=5.04$, $\gamma_2=1.56$ [5] и $\gamma_3=2.16$ для $\gamma_1=4.95$, $\gamma_2=1.65$ [6].

Положение максимума интенсивности также оказалось весьма чувствительным к величине γ_3 . Характерное значение производной $\partial(\hbar\omega_L)/\partial\gamma_3$ составляет 40 мэВ для $\hbar\omega_{ex}=1.648$ эВ и возрастает до 120 мэВ для $\hbar\omega_{ex}=1.959$ эВ [зависимость $\hbar\omega_L(\gamma_3)$ для этой энергии приведена на рис. 4]. Это позволяет установить величину параметра γ_3 при фиксированных γ_1 и γ_2 с точностью 3% (погрешность определения положения максимума бесфононного пика в эксперименте не превышала 2 мэВ). На рис. 5 сопоставляются расчетные спектральные зависимости для наборов значений параметров Латтинжера из [5, 6] и для набора $\gamma_1=4.95$, $\gamma_2=1.65$, $\gamma_3=2.06$, дающего хорошее количественное согласие с результатами эксперимента. Разница $\Delta\mathcal{E}$ между экспериментальным положением максимума интенсивности бесфононного пика и расчетным значением для параметров Латтинжера [5, 6] при больших энергиях возбуждения достигает по абсолютной величине 40 мэВ, что в 20 раз больше ошибки эксперимента.

С учетом погрешности определения γ_1 и γ_2 в работах [5, 6] окончательное значение параметра Латтинжера γ_3 , полученное из спектра и поляризации ГФЛ, составляет 2.10 ± 0.10 .

Авторы признательны Б. П. Захарчене за проявленный интерес к настоящей работе и И. А. Меркулову за плодотворные обсуждения.

Приложение

Гамильтониан (1) в базисе $|S\rangle\chi_{1/2}$, $|S\rangle\chi_{-1/2}$, $\varphi_1\chi_{1/2}$, $\varphi_1\chi_{-1/2}$, $\varphi_0\chi_{1/2}$, $\varphi_0\chi_{-1/2}$, $\varphi_{-1}\chi_{1/2}$, $\varphi_{-1}\chi_{-1/2}$ имеет вид

$$H_{cc} = \begin{vmatrix} \varepsilon_c & 0 \\ 0 & \varepsilon_c \end{vmatrix}, \quad H_{cv} = \begin{vmatrix} P_1 & 0 & P_0 & 0 & P_{-1} & 0 \\ 0 & P_1 & 0 & P_0 & 0 & P_{-1} \end{vmatrix},$$

$$H_{vv} = \begin{vmatrix} F & 0 & -H^* & 0 & K^* & 0 \\ 0 & G & D & -H^* & 0 & K^* \\ -H & D & \Lambda & 0 & H^* & 0 \\ 0 & -H & 0 & \Lambda & D & H^* \\ K & 0 & H & D & G & 0 \\ 0 & K & 0 & H & 0 & F \end{vmatrix},$$

где

$$\varepsilon_c = \frac{p^2}{2m'_c} + \varepsilon_g, \quad F = -\frac{\gamma'_1 + 4\gamma'_2}{2m_0} p^2 + \frac{3\gamma'_2}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 + 2p_z^2),$$

$$G = F - \frac{2\Lambda}{3}, \quad \Lambda = -\frac{\gamma'_1 + 4\gamma'_2}{2m_0} p^2 + \frac{3\gamma'_2}{m_0} (p_x^2 + p_y^2) - \frac{\Lambda}{3},$$

$$D = \frac{\sqrt{2}\Lambda}{3}, \quad H = -\frac{3\gamma'_3}{\sqrt{2}m_0} p_z (p_x + ip_y),$$

$$K = \frac{3}{2m_0} [\gamma'_2 (p_x^2 - p_y^2) + 2\gamma'_3 ip_x p_y],$$

$$P_{\pm 1} = \pm \frac{\mathcal{S}}{\sqrt{2}m_0} (p_x \pm ip_y), \quad P_0 = -\frac{\mathcal{S}}{m_0} p_z, \quad \mathcal{S} = -i \langle S | \hat{p}_x | X \rangle.$$

Параметры m'_c , γ'_1 , γ'_2 и γ'_3 определяются взаимодействием зоны проводимости и валентной зоны с остальными зонами, но не содержат членов, обусловленных взаимодействием между собой. Они связаны с эффективной массой в зоне проводимости и параметрами Латтинжера соотношениями

$$\frac{1}{m'_c} = \frac{1}{m_c} - \frac{\varepsilon_p}{3m_0} \left(\frac{2}{\varepsilon_g} + \frac{1}{\varepsilon_g + \Lambda} \right), \quad \gamma'_1 = \gamma_1 - \frac{\varepsilon_p}{3\varepsilon'_g},$$

$$\gamma'_2 = \gamma_2 - \frac{\varepsilon_p}{6\varepsilon_g}, \quad \gamma'_3 = \gamma_3 - \frac{\varepsilon_p}{6\varepsilon_g}, \quad \varepsilon_p = \frac{2\mathcal{E}^2}{m_0},$$

величина \mathcal{E}_p для InP составляет 20.4 эВ [9]. Собственные значения E гамильтониана (1) являются корнями уравнения четвертой степени

$$(\varepsilon_0 - E) [(F - E)(G - E)(\Lambda - E) - (G - E)|H|^2 - (F - E)|H|^2 - (\Lambda - E)|K|^2 - (F - E)D^2 - 2\text{Re}(K^*H^2)] - |P_1|^2 [(F - E)(\Lambda - E) - |H|^2] - |P_0|^2 [(F - E)(G - E) - |K|^2] - |P_{-1}|^2 [(G - E)(\Lambda - E) - |H|^2 - D^2] + 2\text{Re}\{P_1^*P_{-1}[(\Lambda - E)K + H^2]\} - \text{Re}\{(P_1^*P_0 - P_{-1}P_0^*)[(G - E)H + (F - E)H + 2KH^*]\} = 0.$$

При этом каждому значению энергии E соответствуют две собственные функции ψ_1 и ψ_2 :

$$\psi_n = \left(\sum_{\mu, \alpha} C_{\mu, \alpha}^{(n)}(p) \varphi_{\mu} \chi_{\alpha} + \sum_{\alpha} C_{S, \alpha}^{(n)}(p) |S\rangle \chi_{\alpha} \right) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Коэффициенты разложения $C_{i, \alpha}^{(n)}$ имеют вид

$$C_{S, 1/2}^{(1)} = (C_{S, -1/2}^{(2)})^* = -\frac{1}{N} [(F - E)(G - E)(\Lambda - E) - (G - E)|H|^2 - (F - E)|H|^2 - (\Lambda - E)|K|^2 - 2\text{Re}(K^*H^2) - (F - E)D^2],$$

$$C_{S, -1/2}^{(1)} = C_{S, 1/2}^{(2)} = 0,$$

$$C_{1, 1/2}^{(1)} = -(C_{-1, -1/2}^{(2)})^* = \frac{1}{N} \{P_1[(\Lambda - E)K^* + H^*H^2] + P_0[(G - E)H^* + K^*H] - P_{-1}[(G - E)(\Lambda - E) - |H|^2 - D^2]\},$$

$$C_{1, -1/2}^{(1)} = (C_{-1, 1/2}^{(2)})^* = \frac{D}{N} [HP_{-1} - (F - E)P_0],$$

$$C_{0, 1/2}^{(1)} = (C_{0, -1/2}^{(2)})^* = \frac{1}{N} \{P_1[(F - E)H^* + K^*H] + P_0[(F - E) \times (G - E) - |K|^2] - P_{-1}[(G - E)H + KH^*]\},$$

$$C_{0, -1/2}^{(1)} = -(C_{0, 1/2}^{(2)})^* = \frac{D}{N} [(F - E)P_1 - KP_{-1}],$$

$$C_{-1, 1/2}^{(1)} = -(C_{1, -1/2}^{(2)})^* = -\frac{1}{N} \{P_1[(F - E)(\Lambda - E) - |H|^2] + P_0 \times [KH^* + (F - E)H] - P_{-1}[(\Lambda - E)K + H^2]\},$$

$$C_{-1, -1/2}^{(1)} = (C_{1, 1/2}^{(2)})^* = -\frac{D}{N} (HP_1 - KP_0);$$

N — нормировочный множитель.

Л и т е р а т у р а

- [1] Захарченя Б. П., Мирлин Д. Н., Перель В. И., Решина И. И. — УФН, 1982, т. 136, в. 3, с. 459—499.
- [2] Mirlin D. N., Sapega V. F., Karlik I. Ya., Katilius R. — Sol. St. Commun., 1987, v. 61, N 12, p. 799—802; Карлик И. Я., Катилиус Р., Мирлин Д. Н., Сапега В. Ф. — Письма ЖЭТФ, 1986, т. 43, в. 5, с. 250—252.
- [3] Алексеев М. А., Карлик И. Я., Меркулов И. А., Мирлин Д. Н., Никитин Л. П., Сапега В. Ф. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 11, с. 3369—3372; Алексеев М. А., Дымников В. Д., Мирлин Д. Н., Решина И. И., Сапега В. Ф. — ФТТ, 1986, т. 28, в. 3, с. 793—796.
- [4] Алексеев М. А., Карлик И. Я., Меркулов И. А., Мирлин Д. Н., Ребане Ю. Т., Сапега В. Ф. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 9, с. 2650—2657.
- [5] Bimberg D., Hers K., Lipary N. O., Fischbach J. U., Altarelli M. — Physica, 1977, v. 89B, N 1, p. 139.
- [6] Leotin J., Askenazy R. S., Skolnick M. S., Stradling R. A., Barbaste K. — Sol. St. Commun., 1974, v. 15, N 4, p. 693—697.
- [7] Бир Г. Л., Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М., 1982. 584 с.
- [8] Chamberlain J. M., Simmonds P. E., Stradling R. A., Bradley C. C. — J. Phys. C, 1971, v. 4, N 2, p. L38—L40.
- [9] Landoldt-Börnstein, v. 17a. Semiconductors / Ed. by O. Madelung. N. Y., 1982. 459 p.