

«ТОНКАЯ» СТРУКТУРА КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ

Абдуллаев М. А., Кохановский С. И., Коцуг О. С., Сейсян Р. П.

Первое экспериментальное наблюдение «тонкой» структуры края поглощения монокристаллов CdTe выполнено при 2 К благодаря приготовлению очень тонких ненапряженных образцов для исследования. В спектрах поглощения помимо максимумов основного ($n_0=1$) и возбужденного ($n_0=2$) состояний и ЭПК на фоне континуума присутствуют особенности, связанные с экситон-фононным взаимодействием. Выполненные расчеты энергии связи свободного экситона $R^*=9.05$ мэВ и глубины внецентрового минимума экситонной зоны $\Delta\epsilon_k = 1.08$ мэВ позволяют удовлетворительно описать экситонную серию с краем диссоциации $\epsilon_g^0 = 1606.5$ мэВ. Экспериментально измеренная температурная зависимость полуширины экситонных максимумов $n_0=1, 2$ показывает, что их температурное уширение связано главным образом со взаимодействием с LO -фононом, характеризуемым константой, более чем на порядок превышающей фрёлиховскую константу электрон-фононного взаимодействия в CdTe. Что же касается экситон-фононного максимума на фоне континуума, то поведение при повышении T позволяет считать его связанным не с ЭФК, а с непрямыми переходами во внецентровый минимум экситонной зоны с излучением LO -фонона.

Исследованию деталей спектра края поглощения кристаллов CdTe препятствует гигантская величина коэффициента поглощения (α) в основном состоянии экситона $n_0=1$. Она более чем на порядок превышает соответствующую величину в Ge или $A^{111}V$ и достигает $\sim 10^5$ см $^{-1}$. Поэтому помимо высокого кристаллофизического совершенства материала для исследования необходимо, чтобы при отсутствии заметных механических напряжений толщина образца (d) была существенно меньше 1 мкм. Это, по-видимому, и оказалось причиной того, что до сих пор в краевом поглощении CdTe не исследована тонкая структура серии экситонного поглощения, включающая в себя не только состояния экситон-примесных комплексов (ЭПК) и возбужденные состояния свободного экситона, но и основное состояние $n_0=1$.

Структура, включающая $n_0=1$ и $n_0=2$, наблюдалась только в спектрах отражения [1] и люминесценции (см., например, [2]). Однако в первом случае точный анализ таких спектров осложнен вращением контура экситонного отражения в зависимости от состояния поверхности, а во втором — поляритонной структурой при чрезвычайной слабости люминесценции через состояния свободного экситона.

В [3] был выполнен теоретический расчет, из которого следует, что закон дисперсии в экситонной зоне $\epsilon(K)$ не является монотонным и содержит в наиболее интересной для нас области $K \approx 0$ довольно протяженный ($-3.4 < K < 3.4$) $\cdot 10^6$ см $^{-1}$ участок отрицательной экситонной массы. В связи с большим значением фрёлиховской константы электрон-фононной связи (α_f) интересно исследовать проблему существования экситон-фононного комплекса (ЭФК), который был предсказан в работе [4], обсуждался в [5-8] и может проявиться в CdTe главным образом на фоне континуума. Для надежного экспериментального решения этой проблемы также необходимы данные по поглощению.

Экспериментальное исследование края оптического поглощения CdTe было выполнено нами с использованием уникально тонких образцов (толщиной $d=0.4 \div 0.8$ мкм). Образцы монокристаллов, выращенных в различных отече-

венных лабораториях,¹ первоначально утоньшали механически до $10 \div 20$ мкм, затем до необходимой толщины в полирующем травителе. Для измерений образцы упаковывались в свободном виде (без приклейки) в футляр из пкровного стекла и помещались в криостат непосредственно в среду жидкого гелия. Температурная зависимость устанавливалась по спектрам, зарегистрированным при медленном естественном разогреве образца от $T=2$ К. Использовался дифракционный монохроматор спектрофотометра ДФС-12.

Спектр пропускания, полученный при 2 К, приводится на рис. 1. Можно убедиться в том, что, по-видимому, впервые нам удалось наблюдать достаточно подробную «тонкую» структуру края поглощения CdTe, включающую в себя различные ЭПК, основное и возбужденное состояния свободного экситона. Эта часть спектра аналогична ранее наблюдавшимся спектрам GaAs [⁹, ¹⁰] и InP [¹¹].

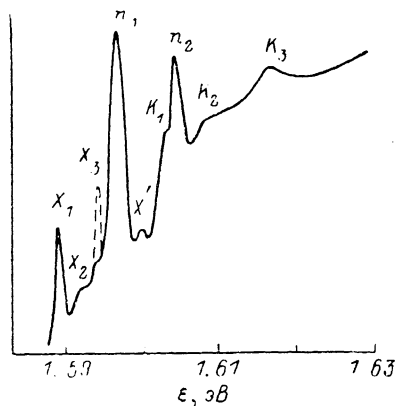


Рис. 1. Спектр края поглощения кристаллов p -CdTe с $d \approx 0.38$ мкм при 2 К.

Штриховая кривая — изменения, характерные для n -CdTe (появляется максимум X_2 , а максимум X_3 исчезает).

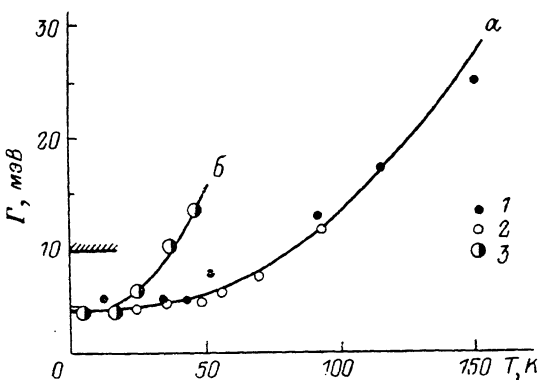


Рис. 2. Зависимость полуширины линии поглощения на основном ($n_0=1$) (а) и первом возбужденном ($n_0=2$) (б) экситонных состояниях CdTe от температуры.

1, 2 — основное (различные образцы), 3 — первое возбужденное состояния.

Необычный вид имеет коротковолновая часть спектра, где на фоне переходов в континуум состояний наблюдается структурированный широкий максимум, наивысшая точка которого приходится на 1.6165 эВ, что приблизительно на энергию оптического фонона $\hbar\Omega_{LO}$ превышает энергию основного состояния $n_0=1$ свободного экситона. Для точного сравнения с $\hbar\Omega_{LO}$ на этом же материале были получены спектры фотолуминесценции, в которых доминировала узкая линия рекомбинации ЭПК A^0X при 1.5884 эВ с фоновыми повторениями.² Расстояние между основной линией и ближайшим повторением составляло $\hbar\Omega_{LO}=21.2$ мэВ, что практически совпадает с известными литературными данными [¹²].

Положение основных максимумов и особенностей поглощения в сопоставлении с расчетными данными в соответствии с предлагаемой интерпретацией приводится в таблице. Там же приведены предполагаемые энергии связи состояний, использованные соотношения и исходные параметры.

Применение параметров зон CdTe, рассчитанных по данным циклотронного резонанса [¹³], позволяет достаточно точно оценить по [¹⁴] энергию связи свободных экситонов: $R^* = R_0 + \Delta\epsilon_i = 9.05$ мэВ. Здесь R_0 — изотропная часть энергии связи: $R_0 = (m_c^{*-1} + \gamma_1 m^{-1})^{-1} e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_0^2$; $\Delta\epsilon_i$ — анизотропная поправка, зависящая от γ_2 и γ_3 ; m_c^* — эффективная масса электрона; m — масса свободного электрона; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость; $\gamma_{1, 2, 3}$ — параметры v -зоны, по Латтинджеру. Для возбужденного состояния соответствующая энергия связи $R^{*'} = R_0/4 + \Delta\epsilon_i' = 2.3$ мэВ. Более точна оценка ϵ_g , полученная из последнего

¹ Наиболее высококачественные спектры получены на образцах, изготовленных из монокристалла p -CdTe, любезно предоставленного И. П. Гавалешко (Черновицкий государственный университет).

² Спектры фотолуминесценции получены Д. Р. Строгановым.

Энергетическое положение линий на краю поглощения кристаллов CdTe при 2 К и энергии связи состояний

Условное обозначение на рис. 1	Экспериментальное значение энергии, мэВ	Энергия связи, мэВ	Значение энергии в спектрах фотолюминесценции, мэВ	Интерпретационное обозначение	
X_1	1589.3	7.2	1588.2, 1589.3*	A^0X	$\epsilon = \epsilon_g - R^* - R_X^{(1)}; R_X^{(1)} = \alpha E_A;$ $E_A = 100, \alpha \approx 0.07$
X_2	1591.7	4.8	1591.3	D^+X	$\epsilon = \epsilon_g - E_D - R_X^{(2)}; R_X^{(2)} = \beta E_D;$ $E_D = 13, \beta \approx 0.37$
X_3	1594.4	2.1	1592.9	D^0X	$\epsilon = \epsilon_g - R^* - R_X^{(3)}; R_X^{(3)} = \gamma E_D;$ $E_D = 13, \gamma \approx 0.16$
n_1	1596.5	9.05**	1594.5, 1596.7	Свободный экситон, $n_0=1$	$\Delta_{обл} = -0.08, \Delta\epsilon_k = 1.08,$ $R_{теор}^* = 9.05$
X'	1600.2	—	—	$(D^0X)'$?	Слабая, растет с понижением T $\epsilon = \epsilon_{n=1} + \hbar\Omega_{LA}^m - R_k^{(1)}; \hbar\Omega_{LA}^m = 8 [^{12}],$ слабая
K_1	1603.1	1.4	—	$LA, X?$	
n_2	1604.2	2.3**	1604.5	Свободный экситон, $n_0=2$	$R_{теор}^{*'} = 2, 3$
n_∞	1606.5	0	—	—	$\epsilon_g = \epsilon_{n=2} + R_{теор}^{*'},$ в спектрах не выражена
K_2	1607.9	1.6	—	$TA, X?$	$\epsilon = \epsilon_{n=1} + \hbar\Omega_{TA}^m - R_k^{(2)}; \hbar\Omega_{TA}^m = 13 [^{12}],$ слабая
K_3	1616.5	1.2	—	LO, X	$\epsilon = \epsilon_{n=1} + \hbar\Omega_{LA}^m - R_k^{(3)}; \hbar\Omega_{LA}^m = 21.2$

Примечание. * Дублетная структура со слабым коротковолновым максимумом. ** Теоретические значения; E_A оценивается по положению длинноволнового максимума люминесценции; E_D — энергия ионизации водородоподобного донора, $E_D = e^*m_0^*/2\hbar^2\epsilon_0^2$. В расчетах использованы параметры CdTe [13]: $m_e^* = 0.088m, \gamma_1 = 5.3, \gamma_2 = 1.7, \gamma_3 = 2.0$.

соотношения, так как здесь менее заметно искажающее влияние таких факторов, как обменное взаимодействие или немонокотный характер зависимости $\epsilon(K)$. Отсюда следует, что $\epsilon_g(0) = 1606.5 \pm 0.3$ мэВ.

Важной особенностью наблюдаемого спектра является наличие серии линий, обозначенных $K_{1, 2, 3}$. Доминирующая линия K_3 могла бы принадлежать ЭФК с LO -фононом. Экспериментальная энергия связи такого комплекса, согласно нашим данным, составляет $R_X^{(3)} = 1.2 \pm 0.1$ мэВ и близка к предсказываемой теорией [4, 8]. Того же порядка могли бы оказаться экспериментальные энергии связи $R_X^{(1, 2)}$, если было бы возможно образовать ЭФК акустическими LA и TA -фононами с максимальной энергией. Интересна другая возможность сводящаяся к непрямому переходу с излучением фонона во внецентровый минимум экситонной зоны. Расчет в соответствии с [3] дает глубину внецентровых минимумов экситонной зоны $\Delta\epsilon_k = 1.08$ мэВ, что практически совпадает с полученными «энергиями связи». Температурная зависимость вида спектра и полуширины линий (рис. 2) показывает, что уширение линий связано в основном с взаимодействием с LO -фононом и для $n_0=1$ происходит пропорционально увеличению их числа заполнения $\Gamma = \Gamma_0 + \alpha^* \hbar\Omega_{LO} N_g$, где $N_g = [\exp(\hbar\Omega_{LO}/kT) - 1]^{-1}$; при этом α^* оказывается существенно больше фрёлиховской константы для электрон-фононного ($\alpha_\phi = 0.36$) или фонон-дырочного взаимодействия и составляет ~ 4.5 . Эта величина также значительно выше, чем в InP, где, несмотря на вдвое меньшую энергию связи, основное состояние наблюдается вплоть до 300 К. Линия K_3 исчезает одновременно с основным состоянием $n_0=1$, что можно рассматривать как аргумент в пользу перехода в несвязанное состояние. Интересно, что при $T \geq 20$ К с коротковолновой стороны линии $n_0=1$ наблюдаются дополнительные уширение и структура, совпадающая по условиям появления с резким изменением характера осциллирующих спектров возбуждения люминесценции [2].

- [1] Marple D. T. F. // Phys. Rev. 1966. V. 150. N 2. P. 728—734.
 [2] Hiesinger P., Suga S., Willmann F., Draybrodt W. // Phys. St. Sol. (b). 1975. V. 67. N 2. P. 641—652.
 [3] Efros Al. L., Gelmont B. L. // Sol. St. Commun. 1984. V. 49. N 9. P. 883—884.
 [4] Toyozawa Y. // Proc. III Int. Conf. Photoconductivity. Stanford. 1969. P. 151—157.
 [5] Dillinger I., Koňak Ć., Prosser V., Sak I., Švara M. // Phys. St. Sol. 1968. V. 29. N 2. P. 707—715.
 [6] Levinson Y. B., Rashba E. I. // Rep. Progr. Phys. 1973. V. 39. N 12. P. 1499—1566.
 [7] Георгобиани А. Н., Озеров Ю. В., Тигвяну И. М. // Тр. ФИ АН СССР. М., 1985. Т. 163. С. 3—39.
 [8] Hermanson I. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 12. P. 5043—5051.
 [9] Сейсян Р. П., Абдуллаев М. А., Захарченя Б. П. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 2. С. 408—410.
 [10] Сейсян Р. П., Абдуллаев М. А. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 4. С. 811—815.
 [11] Абдуллаев М. А., Кохановский С. И., Макушенко Ю. М., Сейсян Р. П. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 7. С. 1156—1159.
 [12] Физика и химия соединений A^2B^6 // Под ред. С. А. Медведева. М., 1970. 620 с.
 [13] Le Si Dang, Nan G., Romestain R. // Sol. St. Commun. 1982. V. 44. N 8. P. 1187—1190.
 [14] Baldereschi A., Lipari N. O. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 2. P. 439—451.

Физико-технический институт
 им. А. Ф. Иоффе АН СССР
 Ленинград

Получена 6.10.1988
 Принята к печати 26.01.1989