

©1994

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГРАНИЦА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСИТОН-ПОЛЯРИТОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ ТЕЛЛУРИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Г.Н.Алиев, О.С.Коцуг, Р.П.Сейсян

В диапазоне $T = 2 \div 280$ выполнено исследование температурной зависимости экситонных спектров поглощения сверхтонких монокристаллических пластинок CdTe и ZnTe. Обнаружены немонотонное поведение минимальной прозрачности в области дискретной полосы основного экситонного состояния при повышении температуры и нарушение закона Бугера для поглощения в низкотемпературной области. Применение подходящей аппроксимации для состояний континуума позволило построить температурную зависимость интегрального поглощения K в дискретном спектре, которое обнаруживает резкий (почти четырехкратный) рост с повышением температуры с последующим насыщением при $K_{\max} = K_{\text{нас}}$. Такое поведение K свидетельствует о превращении «экситонный поляритон-механический экситон», происходящем при весьма высокой температуре — 80 и 110 К для CdTe и ZnTe соответственно. Вычисляемые по $K_{\text{нас}}$ величины продольно-поперечного расщепления ΔE соответствуют 0.45 ± 0.05 для CdTe и 0.65 ± 0.06 мэВ для ZnTe. Парадоксальное наблюдение поляритонных эффектов при ширине линий, многократно превышающих критическое затухание, находит объяснение при обнаружении значительного вклада температурно-зависимого неоднородного уширения, наиболее существенная часть которого создается электрическими полями областей пространственного заряда у поверхностей образца.

Поляритонные эффекты играют определяющую роль в формировании спектров оптического поглощения кристаллов в области экситонных резонансов при низких температурах. Принципиально важно при этом, что само по себе светоэкситонное взаимодействие без связи с диссипативной подсистемой кристалла не может стать причиной истинного поглощения света [1,2]. Светоэкситоны, возникнув на одной поверхности образца, могут преодолеть его толщину d и превратиться в излучение на противоположной поверхности, претерпев потери только на отражение. В этом состоянии поглощение или же, точнее, потеря прозрачности образца может возникнуть только в результате рассеяния (упругого или неупругого), а характер процессов существенным образом зависит от соотношения между электромагнитной и механической частями полной энергии светоэкситона, причем доля электромагнитной энергии определяет вероятность возбуждения светоэкситона или излучения им светового кванта, а доля механической энергии — вероятность всех процессов рассеяния [3,4].

С механической энергией $E_m = \hbar^2 K^2 / 2M$ связано явление пространственной дисперсии, происходящее от конечности трансляционной массы экситона $M = m_c^* + m_v^*$, где m_c^* и m_v^* — эффективные мас-

гы электрона и дырки, образующих экситон. Что же касается электромагнитной доли энергии или же меры светоэкситонного взаимодействия, то она связана с эффектом запаздывания и характеризуется продольно-поперечным расщеплением Δ_{LT} . Эта величина прямо пропорциональна силе осциллятора экситонных переходов f в расчете на элементарную ячейку кристалла с объемом Ω_0 [5]

$$\Delta_{LT} = \frac{1\pi c^2 \hbar^2}{m_0 \kappa_0 \Omega_0 E_t} f, \quad (1)$$

E_T — резонансная энергия поперечного экситона, а κ_0 — фоновая диэлектрическая проницаемость.

Роль и соотношение электромагнитной и механической энергий следуют из уравнения для светоэкситонного взаимодействия или же вида диэлектрической функции (например, [6])

$$\kappa(\omega, K) = \kappa_0 + \frac{4\pi f_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 + \hbar \omega_0 K^2 / 2M - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (2)$$

Здесь $\omega_0 = E_T/\hbar$; $\gamma = \Gamma/\hbar$ — постоянная затухания, определяемая диссипативными процессами; $f_0 = fe^2/m_0\Omega_0\omega_0^2$. В то время как учет запаздывания или же продольно-поперечного расщепления характеризует поляритонные явления вообще, включая фононный поляритон, пространственная дисперсия есть особенность только экситонного поляритона. Из (2) следует, что при $\Gamma > \Gamma_c$, где Γ_c определяется как

$$\Gamma_c = 2E_T \sqrt{2\kappa_0 \Delta_{LT} / M c^2}, \quad (3)$$

эта особенность исчезает и распространяющееся в кристалле излучение практически соответствует одной нормальной волне с комплексным показателем преломления, мало отличающимся от значения, вычисленного без учета пространственной дисперсии [6], т.е. при $M \rightarrow \infty$. В этом смысле именно о $\Gamma > \Gamma_c$ можно говорить как об условии превращения «светоэкситон-механический экситон», хотя формально для потери всех поляритонных особенностей следовало бы потребовать еще и выполнения условия

$$\Delta_{LT} \tau_{\text{в}} / \hbar \gg 1 \quad (4)$$

(здесь $\tau_{\text{в}}$ — время жизни экситона), которое может оказаться как жестче, так и мягче, чем $\Gamma > \Gamma_c$, и решающим оказывается более сильное из этих двух условий.

В опытах по оптическому пропусканию накладывається еще условие «баллистического» переноса экситонов, требующее таких толщин d , чтобы

$$d \lesssim V_g^{\text{min}}(\omega) / \gamma, \quad (5)$$

где $V_g^{\text{min}}(\omega)$ — минимальная групповая скорость поляритона, зависящая от частоты света ω . Важно, что на достаточно тонком образце высокотемпературная граница наблюдения специфики светоэкситонов, связанной с нарушением экспоненциального закона поглощения Бугера, определяется критическим затуханием Γ_c . При превышении Γ_c явление уже практически не отличается от поглощения, например, локализованных водородоподобных центров, действие закона

Бугера восстанавливается и площадь линии поглощения уже вполне соответствует f или Δ_{LT} . Таким образом, критическую температуру T_c наблюдения эффектов светоэкситонного взаимодействия, связанных с пространственной дисперсией, можно определить по моменту, при котором достигается равенство между Γ_c и реальным фактором затухания, зависящим от температуры

$$\Gamma_c = \Gamma(T_c). \quad (6)$$

Судя по экспериментально наблюдаемым ширинам линий, можно думать, что T_c относится к области весьма низких температур. Для «чистых» кристаллов составляющая Γ , связанная с примесями и дефектами и не зависящая от температуры Γ_0 , стремится к нулю, критическая температура помимо Γ_0 зависит только от свойств фоновой подсистемы. Тогда T_c^{\max} становится параметром кристалла, а несовершенство образца только снижает T_c .

Параметр T_c^{\max} весьма важен, так как при его увеличении до температур $T_c > 77$ К, в особенности вплоть до комнатной, теоретически возникает возможность использования поляритонных эффектов в целях создания сверхбыстродействующих оптоэлектронных приборов. Здесь на фотоподобной ветви возможен энергетический транспорт через базу активного элемента с предельно возможной в кристалле скоростью — $c/\sqrt{\epsilon_0}$.

Существенное повышение T_c возможно при использовании квантовых ям и сверхрешеток, в которых поляритонные эффекты были обнаружены впервые, по-видимому, в [7], а в [8] было показано, что в квазидвумерной (2D) ситуации, когда «боровский» радиус экситона $a^* = \epsilon^2 \epsilon_0 / \hbar^2 \mu$ (μ — приведенная масса электрона и дырки в экситоне) равен или больше ширины ямы L_z , но период сверхрешетки d не меньше некоторой критической величины d^{\min} , определяемой эффектами туннелирования, расщепление $\Delta_{LT}^{(2D)}$ можно определить как

$$\Delta_{LT}^{(2D)} = \Delta_{LT} \cdot 8a^*/d, \quad (7)$$

и эта величина может значительно превысить объемный аналог как за счет численного множителя 8, так и за счет отношения a^*/d .

Мы ставили целью в настоящей работе экспериментальное определение $T_c - T_c^{\max}$ в объемных кристаллах со значительными величинами Δ_{LT} (CdTe и ZnTe) путем изучения температурной зависимости спектра краевого поглощения чистых сверхтонких кристаллов.

1. Техника эксперимента

В работе использовались образцы CdTe и ZnTe, энергетический спектр и экситонная структура которых изучались и подробно описаны [9,10]. Образцы имели толщину $d \sim 1$ мкм и изготавливались из наиболее совершенных монокристаллов среди оказавшихся доступными авторам при помощи процедуры последовательного механического и химического утоньшения. Кристаллы CdTe имели p -тип проводимости, и концентрация дырок при комнатной температуре в них не превышала $p \simeq 10^{15}$ см $^{-3}$. Кристаллы Zn также имели p -проводимость,

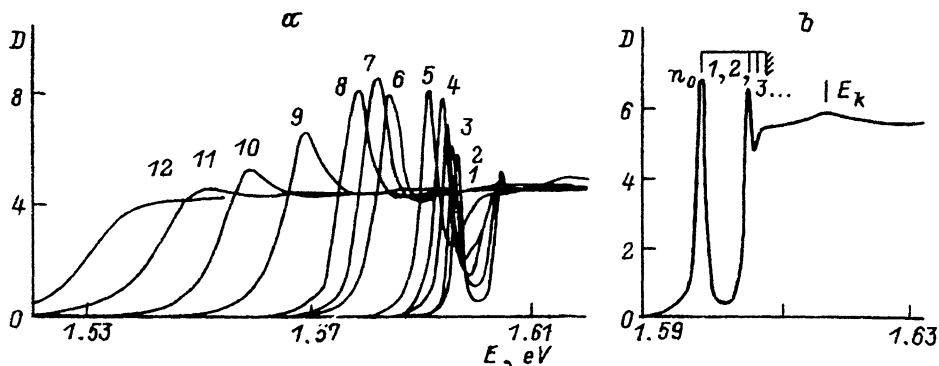


Рис. 1. Эволюция спектров экситонного поглощения кристаллов, CdTe ($d = 1.55$ мкм) при увеличении температуры от 2 до 210 К (а). Детали низкотемпературного экситонного спектра CdTe (б).

$T = 2(1), 10(2), 20(3), 30(4), 50(5), 70(6), 80(7), 90(8), 120(9), 150(10), 180(11), 210$ К (12).

и концентрация примесей в них имела порядок 10^{16} см $^{-3}$. Образцы упаковывались без приклейки в миниатюрный бокс из покровного стекла с апертурными экранами из непрозрачной бумаги и помещались на держателе низкотемпературного криостата типа УТРЕКС, где температура регулируется подогревом паров гелия, в которых находится образец. Температура фиксировалась и измерялась с точностью ± 0.5 К в диапазоне 4.2–300 К. Обработка спектров с выделением контуров спектральных составляющих выполнялась на ПЭВМ.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1,2 мы демонстрируем эволюцию спектров края поглощения для CdTe и ZnTe соответственно, связанную с повышением температуры. При низкой температуре спектр типичен для этих кристаллов, исследованных в [9]. В наиболее длинноволновой части низкотемпературного спектра можно различить ряд максимумов, принадлежащих ЭПК. Серия свободного экситона, как правило, состоит из 2–3 линий дискретных состояний квазиконтинуума. Энергетические положения линий, принадлежащих состояниям с главным квантовым числом $n_0 = 1, 2, 3$, хорошо описываются теорией экситона в алмазоподобных полупроводниках при использовании поляронных параметров зонной структуры. Отметим также наблюдение линий дискретного спектра, принадлежащих, по-видимому, $2p, 3p$ -состояниям. Кроме того, наблюдается слабая, но вполне отчетливая особенность на фоне континуума, появляющаяся при энергии $E_k \sim E_T + \hbar\Omega_{LO}$, где E_T — энергия основного состояния, а $\hbar\Omega_{LO}$ — характеристическая энергия продольного оптического фона.

Линии дискретного экситонного спектра, уширяясь с увеличением температуры, сливаются с континуумом; в области комнатных температур спектр теряет особенности и ставится монотонным. На лучших образцах с узкими линиями дискретных состояний первый минимум поглощения между $n_0 = 1$ и $n_0 = 2$ является очень глубоким и, уменьшаясь по глубине с увеличением температуры, исчезает только при $T > 100$ К. Быстрее исчезает относительно неглубокий минимум между $n_0 = 2$ и $n_0 = 3$: он практически неразличим уже при 50 К. Следует, однако, отметить, что уширение линий, а также их температурное

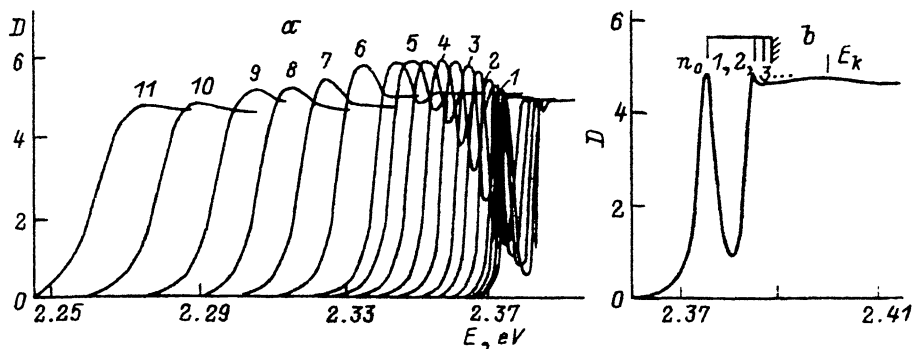


Рис. 2. Эволюция спектров экситонного поглощения кристаллов ZnTe ($d = 1.15$ мкм) при увеличении температуры от 10 до 280 К (а). Детали низкотемпературного экситонного спектра ZnTe (б).

$T = 30(1), 50(2), 70(3), 90(4), 110(5), 140(6), 160(7), 180(8), 200(9), 230(10), 260$ К (11).

смещение до $T \sim 50$ являются медленными лишь при $T > 50-100$ К происходят быстро. Прозрачность в области континуума практически не зависит от температуры, в то время как оптическая плотность в области $n_0 = 1$ ведет себя достаточно сложно: амплитуда оптической плотности растет до $T \sim 80 \div 100$ К одновременно с уширением. Это означает, что происходит довольно крутой рост интегральной оптической плотности переходов в состоянии $n_0 = 1$, определяемой площадью линии. При этом линия в области температур $T < 100$ К не может быть описана простым лоренцевым контуром и имеет относительно плоскую вершину со слабо выраженным максимумом. Все эти особенности поведения вполне характерны для прозрачности кристаллов в области эффективного светоэкситонного взаимодействия, описываемого теорией поляритонного «поглощения» с учетом пространственной дисперсии [11].

На рис. 3 мы приводим низкотемпературные спектры поглощения для двух образцов ZnTe разной толщины. Изменение толщины отслеживается поглощением в области континуума: меньшей толщине соответствует большая прозрачность. В то же время в области дискретного спектра это не так. Здесь действие закона Бугера со всей очевидностью нарушается. Оптическая плотность образца слабо зависит от d в области максимума $n_0 = 1$, а соотношение интенсивностей максимумов, принадлежащих $n_0 = 1$ и $n_0 = 2$, при этом изменяется сложным образом, в частности так, что результирующая амплитуда 2s-состояния может превысить таковую для основного 1s-состояния. Такое необычное поведение поглощения возбужденных состояний наблюдалось, например, в кристаллах GaAs [12].

3. Методика обработки экспериментальных результатов

Для количественного расчета спектров очень существенным является корректный учет вклада континуума состояний, так как «наполнение» его при увеличении температуры на максимумы экситонного спектра может существенно изменять их результирующую амплитуду и ширину, а при относительно высоких температурах — даже энергетическое положение. Выбор аппроксимирующей функции для описа-

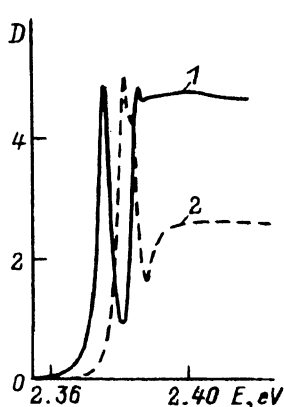


Рис. 3. Низкотемпературные спектры пропускания для двух образцов ZnTe различной толщины d (1 — 1.08, 2 — 0.59 мкм).

Образец 2 слабо напряжен — максимумы дискретного спектра расщеплены; спектр сдвинут к высоким энергиям на ~ 5 мэВ. Закон Бурга соблюдается в области сплошного спектра при $h\nu > 2.39$ эВ. В области дискретного спектра оптическая плотность $D(n_0 = 1)$ несколько больше у образца 2 при заметно большей ширине линии, что означает значительно большее «интегральное поглощение». Оно, по-видимому, связано с более эффективным рассеянием на поверхностях образца 2, наклеенного на подложку.

ния спектров края поглощения должен согласоваться с тем фактом, что длинноволновый «хвост» края поглощения при высоких температурах вполне соответствует виду правила Урбаха

$$\alpha = A_0 \exp[-\sigma(h\nu - E_0)/kT], \quad (8)$$

где A_0 , σ и E_0 — эмпирически подбираемые параметры. Кроме того, хорошо известен зоммерфельдовский множитель K_s , описывающий континуум экситонного спектра при $h\nu > E_g$.

$$K_s = 2\pi Z/[1 - \exp(-2\pi Z)], \quad (9)$$

где

$$Z = [R^*/(h\nu - E_g)]^{1/2}.$$

Учитывая (8), (9), а также наличие дискретного спектра, можно предложить простейшую аппроксимацию спектра края поглощения в виде суперпозиции

$$\alpha(\nu) = \sum_i A_i g_i [(h\nu - E_i); \Gamma_i] + A_g \frac{1}{1 + \exp[(E_0 - h\nu)/\Gamma_g(T)]} \frac{1}{1 - \exp[-2\pi \sqrt{R^*/(h\nu - E_g)}]}. \quad (10)$$

Здесь A_i и g_i — амплитуды и функции формы линий дискретного спектра; E_i и Γ_i — спектральные положения их максимумов и их полуширины. Индекс i соответствует линиям ЭПК, основного и возбужденных состояний свободного экситона и полосе E_k , образовавшейся в результате переходов, связанных с излучением LO фононов. Второй член в (10) аппроксимирует температурное поведение континуума вблизи E_g и состоит из амплитудного множителя A_g , множителя с экспонентой в знаменателе, стремящегося к единице при $h\nu \gg E_0$ и к виду закона Урбаха (8) при $h\nu \ll E_0$, а также знаменателя от зоммерфельдовского множителя (9), включающегося только при $h\nu > E_g$.

Для поглощения ЭПК, обладающих очень малой собственной популяцией линий, можно ожидать, что ширина линии будет определяться прежде всего неоднородным уширением, а форма линии — приближаться к гауссовому контуру. Возбужденные состояния свободно-экситона ввиду малости $\Delta_{LT}(n_0 S) \sim n_0^{-3}$, по-видимому, допускают описание лоренцевым контуром. Однако вклад и тех и других относительно невелик и заметен только при низких температурах, когда kT меньше соответствующих энергий связи. Что же касается основного состояния, то его контур при низких температурах сложен и требует специальных вычислений, учитывающих дисперсионные зависимости поляритонных ветвей и продольно-поперечное расщепление Δ_{LT} , а также интерференционные эффекты [13-15].

При относительно высоких температурах контур линии основного экситонного состояния может приблизиться к лоренцевому, но при дальнейшем ее повышении длинноволновый край становится существенно экспоненциальным. ЭПК при этом разрушаются и их можно вовсе исключить из рассмотрения.

Таким образом, наилучший результат при вычислении интегрального поглощения по дискретным линиям спектра

$$K_i = h \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_i(\nu) d\nu \quad (11)$$

может быть достигнут, если, пользуясь только второй половиной выражения (10), исключать вклад континуума из спектра края поглощения и, не вдаваясь в детали выбора формы линий g_i , остаток интегрировать численно.

На рис. 4 мы приводим два примера обработки спектров. При низких температурах (рис. 4,а) спектр хорошо разлагается на составляющие — непрерывную и дискретные. На спектральной кривой интегрального поглощения, построенной с переменным верхним пределом интегрирования и соответствующей воображаемой первообразной дискретного спектра, можно рассмотреть три «полочки», соответствующие основному состоянию (с ЭПК), плюс возбужденное состояние и квазиконтинуум и плюс дополнительные переходы, связанные с излучением ЛО фононов. При повышении температуры мы пользовались для $\Gamma_g(T)$ соотношением $\Gamma_g(T) = (k/\sigma)T$, где параметр σ устанавливался при низких температурах, увеличивался пропорционально T вплоть до $T^* = 80 \div 100$ К и затем сохранялся постоянным. Наилучшее приближение для E_0 достигалось при выборе $E_0 \approx E_g(T) - R^*/4$, а амплитуда A_g легко устанавливалась по уровню плато в области континуума, практически не зависящему от температуры. Анализ спектров показывает, что произвол в выборе E_0 или Γ_g минимален и не превышает ± 1 мэВ для E_0 и $< 30\%$ для $\delta\Gamma_g/\Gamma_g$ или же $\delta\sigma/\sigma$. При превышении этих пределов дискретный спектр при низких температурах либо приобретает участок «отрицательного» поглощения при $h\nu < E_g$, либо оказывается ненулевым или монотонно и «затянута» спадающим в области континуума при $h\nu > E_g$. Интересно было получить разложение и при таких высоких температурах, при которых не имеется никаких признаков дискретного экситонного спектра (рис. 4,б). В этих условиях неудачный выбор параметров приводит к заметной асимметрии восстанавли-

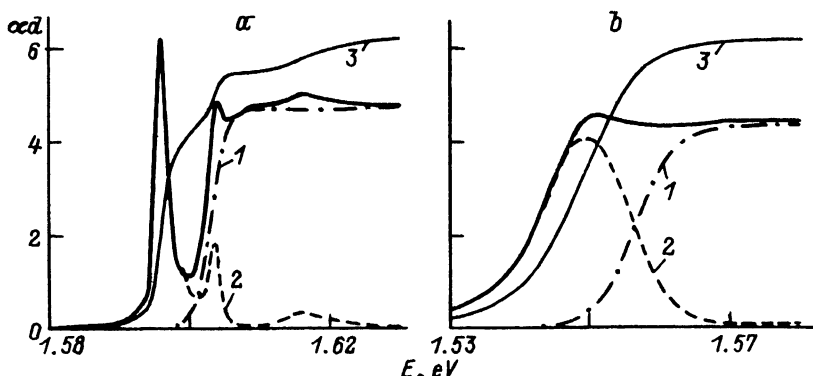


Рис. 4. Обработка спектров на ЭВМ. Край поглощения CdTe при $T = 10$ К (а), край поглощения того же образца при $T = 180$ К (б) (жирные сплошные линии). Обозначения кривых, полученных в результате обработки: 1 — аппроксимация состояний континуума по формуле (9); 2 — состояния дискретного спектра, полученные вычитанием (1) из экспериментального спектра; 3 — интегральная кривая поглощения, полученная интегрированием дискретного спектра.

ваемой линии дискретного спектра. Последовательность процедуры убеждает, что именно такая структура разложения со «скрытым» экситонным максимумом более всего соответствует реальности.

Что же касается реальной формы линии $H(T)$, то здесь анализ спектров в низкотемпературной области показывает со всей очевидностью, что форма максимума основного дискретного состояния не может быть описана стандартными контурами. Это можно отчетливо видеть на рис. 5, где приводится спектр линии $n_0 = 1$ для ZnTe с Δ_{LT} , составляющим 0.65 мэВ. Особенности, наблюдаемые на контуре линии, могут соответствовать возбуждению различных поляритонных ветвей и являются следствием как реальной формы линии, усложненной интерференционными эффектами, так и, возможно, неучитываемого наложения сигнала люминесценции и частотой зависимости отражения.

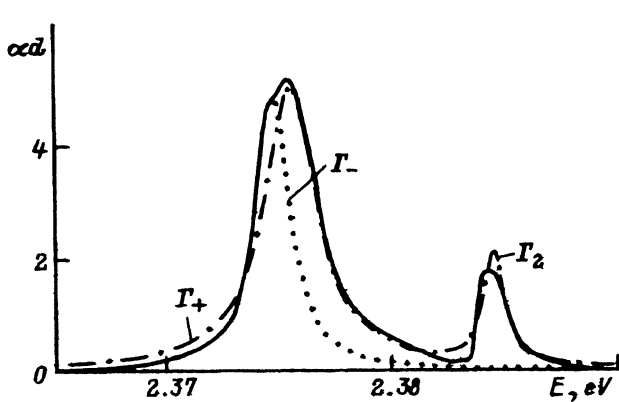


Рис. 5. Вид экситонного спектра ZnTe при $T = 10$ К, демонстрирующий сложную форму максимума дискретного $1S$ -состояния. Аппроксимации длинноволнового Γ_- и коротковолнового Γ_+ склонов, а также первого возбужденного состояния Γ_2 выполнены функциями Лоренца.

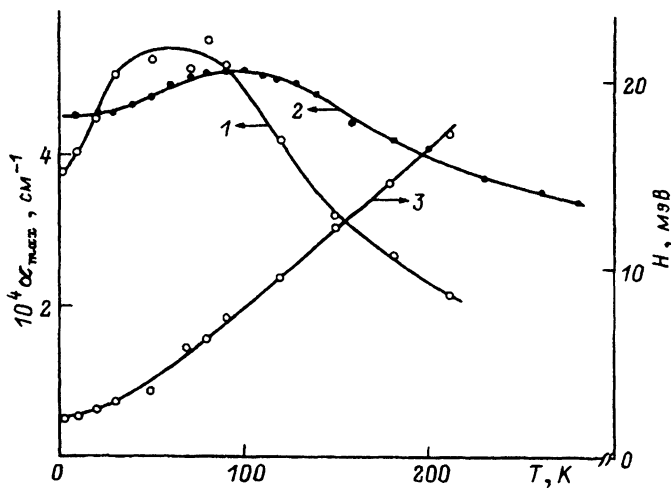


Рис. 6. Зависимости максимального поглощения $\alpha_{\max}(\alpha_{\max}^*)$ и ширины линии 1S-состояния H от температуры.

Экспериментальные точки $\alpha_{\max}(\alpha_{\max}^*)(\text{см}^{-1})$: 1 — CdTe, 2 — ZnTe; $H(\text{мэВ})$: 3 — CdTe. Сплошные кривые нанесены для наглядности.

4. Анализ экспериментальных данных

Немонотонное поведение амплитуды оптической плотности образцов в максимуме экситонной полосы очевидно уже по рис. 1,2 однако оставался неясным вопрос о виде зависимости $\alpha_{\max}(T)$ высокотемпературной области, где максимум искажен или вовсе скрыт «наползающим» континуумом. На рис. 6 приводится температурная зависимость α_{\max} , полученная в результате обработки по описанной выше процедуре. Видно, что спад амплитуды поглощения в высокотемпературной области таков, что в принципе он может быть скомпенсирован уширением линии так, чтобы интегральное поглощение $K = q\alpha_{\max}H$ (q — численный множитель, для лоренциана $q = \pi/2$) оставалось постоянным; $\alpha_{\max}(T)$ и $H(T)$ имеют приблизительно равные по крутизне, но различные по знаку наклоны. Однако этого никак не может произойти в низкотемпературной области зависимости.

Как уже отмечалось, более точен для нашего случая расчет, выполненный численным интегрированием остатка спектра после вычитания континуума. Такие величины K в зависимости от температуры приводятся на рис. 7. Их вид типичен для перехода «светоэкситон-механический экситон» при потере пространственной дисперсии и характеризуется резким перегибом при $T_c \sim 80$ и 110 K для CdTe и ZnTe соответственно. Интегральное поглощение растет в низкотемпературной области до величины K_{\max} и остается практически постоянным при повышенных температурах, когда можно считать, что время между актами рассеяния становится меньше времени жизни поляритона τ_0 . Для K_{\max} в случае одиночного резонанса имеем [16]

$$K_{\max}^{(n_0=1)} = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{m_0 \eta c \Omega_0} f \equiv \frac{B}{\eta \Omega_0} f \quad (12)$$

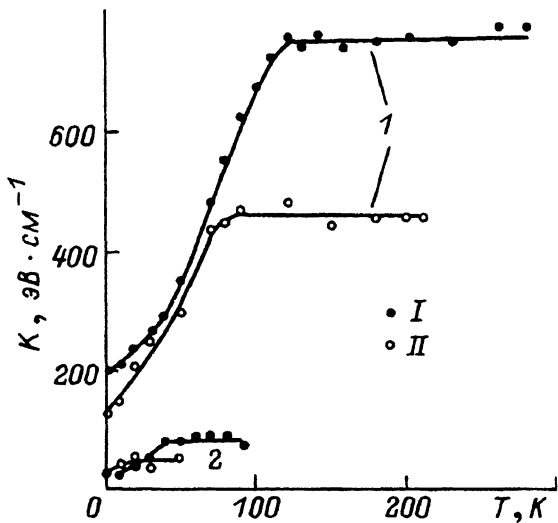


Рис. 7. Интегральный коэффициент поглощения K для дискретного спектра экситонной серии (1) и первого возбужденного состояния (2).
 Экспериментальные точки: I — ZnTe, II — CdTe.

или же, учитывая (1), получим

$$K_{\max} = (\pi/ch)\eta E_T \Delta_{LT} = C\eta E_T \Delta_{LT}, \quad (13)$$

где B, C — численные коэффициенты; η — коэффициент преломления. Заметим, что выражения (12), (13) вполне справедливы только в случае превышения действительной части диэлектрической проницаемости над мнимой $\kappa' \gg \kappa''$, что может оказаться не выполненным в низкотемпературной части зависимости. Однако постоянство K при всех $T > T_c$ дает нам достаточно оснований для вычислений по (12), (13).

Полученные из данных рис. 7 значения сил осциллятора f в расчете на одну элементарную ячейку или же в расчете на одну молекулу $f_m = f/r_m = f/4$ (в кубической решетке сфалерита число молекул на элементарную ячейку $r_m = 4$), а также величины продольно-поперечных расщеплений Δ_{LT} приведены в таблице. Наши данные $\Delta_{LT} = 0.45$ и 0.65 мэВ для CdTe и ZnTe соответственно в целом согласуются с литературными [18–20] и, по-видимому, обладают довольно высокой точностью и надежностью, так как основаны на большой интегральной величине K_{\max} , хорошо измеряемой и при относительно высоких температурах. Оптическая плотность $D = \alpha d$ вычислялась нами в каждой точке точно решением относительно D уравнения

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp(-D) / [1 - R^2 \exp(-2D)],$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света; R — «фоновый», не зависящий от частоты, коэффициент отражения образца. Это вполне справедливо в области $T > T_c$. Что же касается $T < T_c$, где закон Бугера не выполняется, то здесь мы получаем некоторую условную оптическую плотность D^* и условный коэффициент поглощения $\alpha^* = D^*/d$, для определенности вычисляемые так же, как и в условиях справедливости закона Бугера. Заметим, однако, что в определении Δ_{LT} и f заняты только данные, полученные в области действия закона Бугера, и обсуждение вопроса о содержании α^* и D^* продуктивно

Максимальное интегральное поглощение основного и первого возбужденного состояний и определяемые по ним параметры экситонов и экситонных поляритонов CdTe и ZnTe

Кристалл	R^* , мэВ	K_{\max} , эВ/см		$T_{кр}$, К	$10^{-4} f$	$10^{-4} f_m$	Δ_{LT} , мэВ	Γ_c , мэВ
		$n_0 = 1$	$n_0 = 2$					
CdTe	10.7	415	50	80	27.5	6.9	0.45 ± 0.05	0.34
						(настоящая работа)		
ZnTe	12.8	675	85	110	49.6	12.4	0.65 ± 0.06	0.75
						(настоящая работа)		
							1.1 ^[19]	

лишь для исследований в температурной области $T < T_c$, где реальный физический смысл имеет главным образом прозрачность образца $T = I/I_0$. Толщина образца d измерялась непосредственно под электронным микроскопом в торец скола, и относительная погрешность $\Delta d/d$ здесь не превышает 5%.

Так как при повышении температуры «полочки» в интегральной кривой поглощения от основного и возбужденных состояний экситона сливаются (рис. 4, *a, b*), на зависимости $K(T)$ нами приводятся данные, суммирующие весь дискретный спектр, за исключением переходов с излучением фононов K_{Σ} . Однако, к счастью, в низкотемпературной области нам удается выделить отдельную компоненту возбужденных состояний, а из нее при помощи аппроксимации эквивалентным лоренцевым контуром — интегральное поглощение первым возбужденным состоянием $n_0 = 2$, вычисляемое как $K_2 = \pi \alpha_{\max}^{(n_0=2)} \Gamma_2/2$. Эта компонента при росте T быстро насыщается, что дает возможность определить $K_{\max}^{(n_0=1)} \sim K_{\max}^{(\Sigma)} - K_{\max}^{(n_0=2)}$. Завышение K_{\max} , связанное с неучетом более высоких возбужденных состояний $n_0 > 3$, пренебрежимо мало на фоне других источников погрешности, так как сила осциллятора уменьшается как n_0^{-3} , а состояния с большими n_0 , имеющие гигантский радиус $a^*(n_0) \sim n_0^{-2}$, экранируются свободными носителями при радиусе экранирования $r_e(T) < a^*(n_0)$ и не дают вклада в f вовсе. В то же время соотношение $K_{\max}^{(n_0=2)}/K_{\max}^{(n_0=1)}$, как и следовало ожидать, оказывается $\sim 1/8$. Таким образом, суммарную относительную неточность определения Δ_{LT} можно было бы оценить как существенно не превышающую 10%. Осложняющим обстоятельством является тот факт, что мы вынуждены пользоваться формулой (12), полученной для одиночного резонанса, в то время как имеем дело с вырожденной v -зоной.

Представляет интерес построение зависимости положения максимума основного экситонного состояния $n_0 = 1$ от температуры, а также $E_g(T)$, вычисляемого как $E_g(T) = E_{\text{экс}}(T) + R^*$ (рис. 8). Мы считаем здесь энергию связи $R^* = e^4 \mu / 2 \hbar^2 \kappa_0^2$ температурно-независимой ввиду компенсации слабого уменьшения приведенной массы μ с умень-

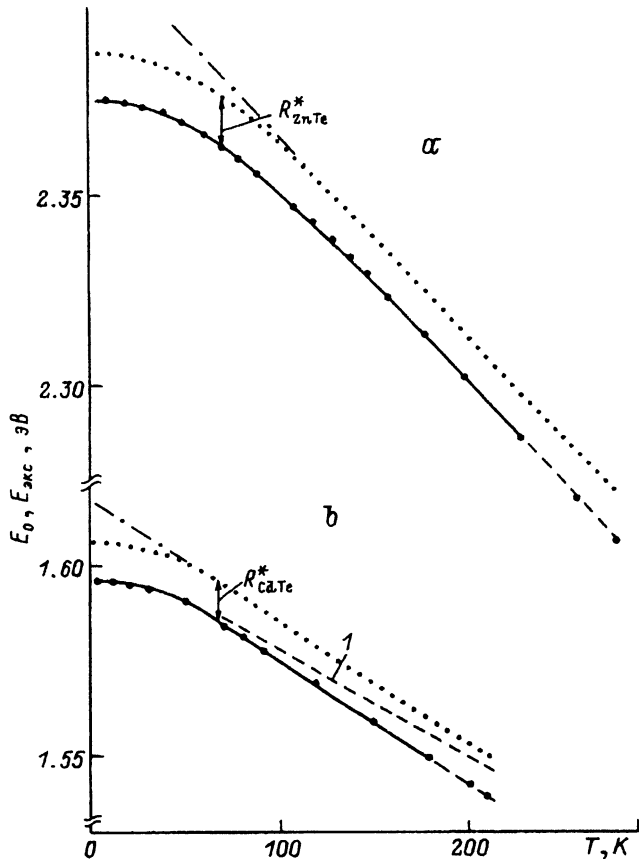


Рис. 8. Зависимость положений максимума экситонного $1s$ -состояния в $ZnTe$ (а) и $CdTe$ (б) от температуры.

Точки — эксперимент, сплошные кривые проведены по точкам для наглядности, область температур со «скрытым» экситонным максимумом дана штриховой линией, пунктиром показано соответствующее изменение с температурой E_g или края диссоциации: $E_g(T) = E_{1s}(T) + R^*$; 1 — $\Delta E_g/\Delta T$ для $CdTe$ из [21]. Штрихпунктирные прямые соответствуют $\Delta E_g/\Delta T$: $3.2 \cdot 10^{-4}$ эВК $^{-1}$ для $ZnTe$ и $5.2 \cdot 10^{-4}$ эВК $^{-1}$ для $CdTe$.

шением E_g при росте температуры (как $\sim (1 - \delta E_g/E_g^0)$) некоторым уменьшением κ_0 из-за уменьшения плотности кристалла. Полученная в результате нашей обработки данных температурная зависимость E_g естественным образом немного отличается от литературных данных, полученных оптическим методом [21] (рис. 8, штриховые кривые), как вследствие того, что наш эксперимент выполнен на очень тонком образце с разрешаемым основным состоянием экситона при низких T , так и вследствие «выделения» экситонного максимума из-под континуума состояний при больших T . Заметим, что те же соображения, что приводились выше относительно энергии связи R^* , приведут к выводу о слабой зависимости $K_{max}(T)$.

Рассмотрим далее причины парадоксального на первый взгляд невыполнения условия (6), требующего равенства Γ_c и реального фактора затухания $\Gamma(T_c)$ при критической температуре T_c . Исследуем для

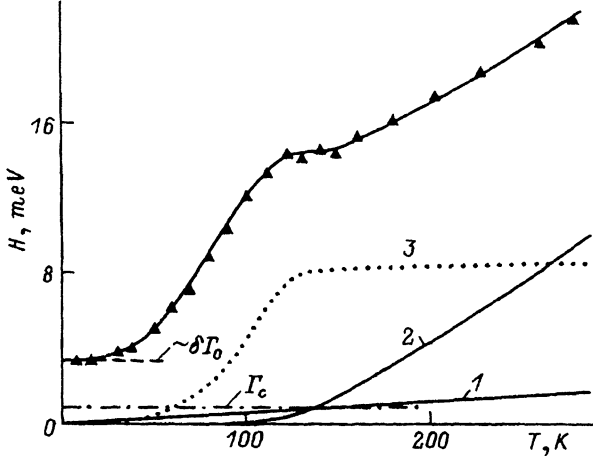


Рис. 9. Температурная зависимость ширины линии на полувысоте H в ZnTe и ее компоненты.

1 — $\Gamma_{ак}(T)$ при $\alpha = 8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ эВ}$; 2 — $\Gamma_{оп}(T)$ при $\gamma = 19.9 \text{ мэВ}$ по [22]; 3 — H за вычетом Γ_0 , $\Gamma_{ак}(T)$, $\Gamma_{оп}(T)$. Штриховая линия — уровень Γ_0 , штрихпунктирная — Γ_c .

этого температурную зависимость полуширины линии основного состояния H экситона ZnTe (рис. 9). Как уже отмечалось, результирующий фактор затухания и полуширину H можно представить состоящими из нескольких компонент. Из рис. 9 становится очевидно, что в число компонент, составляющих H , помимо Γ_0 , не зависящей от температуры и связанной с примесями и дефектами, а также $\Delta_{ЛГ}$, и компонент, связанных с рассеянием на акустических фонах $\Gamma_{ак}(T) = \alpha T$ и на продольных оптических фонах $\Gamma_{оп}(T) = \gamma N_q(T)$ ($N_q(T)$ — число заполнения, $N_q = [\exp(\hbar\Omega_{ЛО}/kT) - 1]^{-1}$), войдет еще и существенная компонента неоднородного уширения $\delta\Gamma$. Она связана со встроенными электрическими полями, неоднородными механическими напряжениями и может состоять из трех частей: температурно-независимой $\delta\Gamma_0$, а также температурно-зависимых — связанной с ионизированными примесями и связанной с полем заряда поверхностных состояний. В последнем нас убеждает наличие выступа (или же «полочки») на кривой $H(T)$ в области $T \sim 60 \div 100 \text{ K}$: его не может быть в $\Gamma_{ак}(T)$ и $\Gamma_{оп}(T)$. Заметим, что подобный «выступ» или тенденция его образования может быть замечен и на кривых для CdTe (рис. 6), а также при изучении литературных данных по другим материалам (например, [23,24]). В случае неоднородного уширения на кулоновских полях ионизированных примесных центров зависимость скорее всего окажется экспоненциального вида [24]

$$\delta\Gamma_I = \delta\Gamma_I^0 \exp(-\Delta_I/kT) \tag{14}$$

или

$$\delta\Gamma_{sI} = \delta\Gamma_{sI}^0 (1 - [1 + A \exp(\Delta E_{SI}/kT)]^{-1}), \tag{15}$$

где $\Delta E_{I,S}$ — разность энергий ионизации поверхностных или объемных центров и уровня Ферми, а $\delta\Gamma_{sI}^0$ — максимальное уширение, происходящее при полной ионизации центров. На наших образцах наблю-

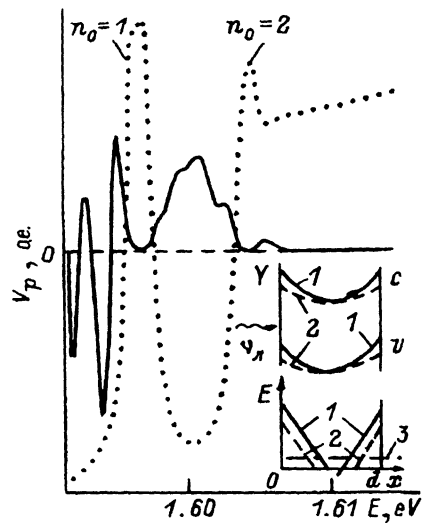


Рис. 10. Дифференциальное фотопоглощение CdTe при $T = 2$ К.

Пунктир — вид спектра поглощения. На вставке — изменения потенциала $h\nu_{\text{л}} > E_g$, соответствующие образованию эффекта, по [12]. 1 — неосвещенный образец, 2 — освещенный, 3 — уровень $E_{\varphi} = 1$, соответствующий условию ионизации экситона электрическим полем.

дался значительный сигнал фотопоглощения, регистрируемый при модуляции поглощения образца относительно слабой лазерной подсветкой с $h\nu_{\text{л}} > E_g$ на частотах модуляции $\Omega_{\text{л}} \sim 40 \div 1000$ Гц (рис. 10). Это свидетельствует о существенности вклада в поглощение образца при поверхностных участках с неоднородным электрическим полем [12, 25].

Таким образом, точный анализ составляющих ширины линии H усложнен неоднородным характером задачи как вдоль, так и поперек образца, а также необходимостью учета различий формы при наложении линий, так как только лоренцианы допускают простое сложение компонент. Однако вполне очевидно, что неоднородное уширение, делая результирующую ширину линии весьма значительной, слабо влияет на параметр затухания Γ , и для оценки последнего неоднородное уширение необходимо вычесть. На рис. 9 мы приводим возможные разложения $H(T)$, выполненные с упрощением упомянутых выше правил сложения. Для соблюдения (6) нам придется предположить $\Gamma(T_c) \ll H(T_c)$, и это не входит в противоречие с возможным вкладом неоднородного уширения $\delta\Gamma_{IS}$ при учете температурно-зависимой и независимой его частей.

Таким образом, применяя сверхтонкие монокристаллические пластины CdTe и ZnTe и методику контурного анализа сплошного и дискретного экситонных спектров на ЭВМ, нам удалось вычислить интегральное поглощение основного состояния экситонных серий этих кристаллов в широком диапазоне температур от 2 К почти до комнатной температуры. Полученная зависимость $K(T)$ имеет характерный вид с минимальной величиной при самой низкой температуре, крутым ростом при ее повышении (почти в 4 раза) и насыщением начиная с некоторой температуры T_c . Диапазон $T < T_c$, где наблюдаются нарушение закона Бугера и повышенная прозрачность кристалла в области дискретного экситонного спектра, соответствует возбуждению экситонного поляритона, и здесь $\Gamma < \Gamma_c$. Вплоть до T_c -прозрачность кристаллов падает при повышении T пропорционально вероятностям рассеяния поляритонов на акустических и оптических фононах, линейным и экспоненциальным по температуре соответственно. Максимальное

интегральное поглощение, практически равное поглощению насыщения, позволяет вычислить значения сил осциллятора экситонных переходов и энергии продольно-поперечного расщепления.

Возможность такого поведения интегрального поглощения следует еще из [1,2], однако экспериментальное наблюдение и анализ требуют помимо высокого совершенства кристаллов субмикронных толщин в случае больших значений сил осциллятора. Так, существенное изменение K при повышении температуры удалось наблюдать в [26], а затем в [27], применяя субмикронные «чешуйки» CdS, образующиеся естественным путем при некоторых режимах роста гексагональных кристаллов. Подобное явление наблюдалось также в Cu_2O очень высокого совершенства [28], где для исследования была выбрана линия квадрупольного состояния $n_0 = 1$ серии дипольно-запрещенных переходов. Наконец, 40%-ный рост K в широком температурном интервале наблюдался в слоистых кристаллах типа GaSe [29] со смешанным «запрещенно-разрешенным» характером переходов и относительно низкой силой осциллятора линий. Однако здесь авторами [29] была показана связь наблюдаемого явления с особенностями фононного спектра слоистых кристаллов, а не с поляритонными явлениями.

В нашем случае и количественное, и качественное соответствие теории и эксперимента не оставляет сомнений в светоэкситонном характере эффекта.

Весьма неожиданными являются довольно высокие значения $T_c \sim \sim 80, 110$ К для CdTe и ZnTe соответственно, свидетельствующие о преимущественно светоэкситонном поведении вплоть до температур, превышающих температуру кипения жидкого азота. Понятно, что в соответствии с (8) мы могли бы тогда ожидать расширения рабочего интервала для экситон-поляритонных эффектов в сверхрешетках и квантовых ямах вплоть до комнатных температур. Столь «высокотемпературный» светоэкситон оказывается следствием относительно медленного роста $\Gamma(T)$, замаскированного быстрым ростом неоднородного уширения $\delta\Gamma_{I,S}(T)$.

Последнее, однако, не препятствует поляритонным процессам и создает, таким образом, парадоксальную ситуацию, когда светоэкситоны с эффектом пространственной дисперсии возможно наблюдать при ширине линии дискретного экситонного спектра H , много большей критического затухания Γ_c .

Авторы выражают глубокую признательность Е.Л.Ивченко и А.В.Селькину за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Hopfield J.J. // Phys. Rev. 1958. V. 112. N 5. P. 1555-1567.
- [2] Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979. С. 432.
- [3] Davydov A.Z., Sericov A.A. // Phys. St. Sol. (b). 1973. V. 56. N 1. P. 351-363.
- [4] Пермогоров С.А. Резонансные спектры свободных экситонов. Физика соединений A^2B^6 . М.: Наука, 1986. Гл. 5.
- [5] Селькин А.В. // ФТТ. Т. 19. № 8. С. 1433-1438. Phys. St. Sol. (b). 1977. V. 83. P. 47-53.
- [6] Ивченко Е.Л. // Экситоны / Под. ред. Э.И.Рашба. и М.Д.Стерджа. М.: Наука, 1985. Гл. 4.
- [7] Kosobukin V.A., Seisyan R.P., Vaganov S.A. // Semicond.Sci. Technol. 1993. V. 8. (in press).

- [8] Ивченко Е.Л. // ФГТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2388.
- [9] Алиев Г.Н., Кошуг О.С., Несвижский А.И., Сейсян Р.П., Язева Т.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2393-2399.
- [10] Алиев Г.Н., Гавалешко Н.П., Кошуг О.С., Плешко В.И., Сейсян Р.П., Сушкевич К.Д. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 8. С. 2400-2406.
- [11] Ахмедиев Н.Н. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4(10). С. 1534-1543.
- [12] Сейсян Р.П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. М.: Наука, 1984. 272 с.
- [13] Tait W.C. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 1. P. 648-661.
- [14] Osaka Y, Uma Y, Takeuti Y. // Phys. Soc. Jap. 1968. V. 24. N 2. P. 236-262.
- [15] Mathieu H., Chen Y., Camassel J., Allegre J. // Phys. Rev. (b). 1985. V. 32. N 6. P. 4042-4051.
- [16] Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966. С. 270.
- [17] Aven M., Prener J.S. (eds.). Physics and chemistry of II-VI compounds. North-Holland, Amsterdam, 1967. Физика и химия соединений А2В6. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [18] Rössler U., Trebin H.-R. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 4. P. 1961-1970.
- [19] Sooryakumar R., Cardona M., Merle J.C. // Solid St. Comm. 1983. V. 48. N 7. P. 581-584.
- [20] Певцов А.Б., Селькин А.В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 9. С. 2814-2819.
- [21] Camassel J., Aurergne D., Mathieu H. // Sol. St. Commun. 1973. V. 13. N 1. P. 63-68.
- [22] Rudin S., Reinecke T.L., Segall B. // Phys. Rev. B. 1991. V. 42. N 17. P. 11218-11231.
- [23] Zielinski E., Schweiser H., Streubel K., Eisele H., Weimann G. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 6. P. 2196-2204.
- [24] Lee J., Koteles E.S., Bassel M.D. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 8. P. 5512.
- [25] Варфоломеев А.В., Сейсян Р.П., Шелехин Д.Л. // ФТП. 1976. Т. 10. № 6. С. 1063-1070.
- [26] Voigt H. // Phys. St. Sol. (b). 1974. V. 64. P. 549.
- [27] Ахмедиев Н.Н., Голубев Г.П., Днепровский В.С., Жуков Е.А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 7. С. 2225-2227.
- [28] Крейнгольд Ф.Н., Макаров В.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. № С. 441; ФТТ. 1975. Т. 17. № 2. С. 472.
- [29] Бродин М.С., Блонский И.В., Крочук А.С. и др. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 3. С. 1052-1057; Бродин М.С., Блонский И.В. Киев: Наукова думка, 1986. 256 с.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 июля 1993 г.