

УДК 621.315.572

© 1992

СТРУКТУРА КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КУБИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Г. Н. Алиев, Н. П. Гавалешко, О. С. Коцуг, В. И. Плешко,
Р. П. Сейсян, К. Д. Сушкевич

Получены низкотемпературные спектры края фундаментального поглощения кубических CdTe, ZnTe и ZnSe, состоящие из дискретного спектра экситонной серии, квазиконтинуума и континуума и включающие в себя помимо полностью разрешаемого основного состояния экситона ($n_0=1$) и экситон-примесных комплексов возбужденные состояния ($n_0=2, 3, 4...$) и структуру на фоне континуума E_c , связанную с экситон-фононным взаимодействием. Включение магнитного поля H приводит к возгоранию дополнительных уровней возбужденных экситонных состояний, позволяющему установить их положение при $H=0$ квадратичной (диамагнитный сдвиг) экстраполяцией. Выполненный анализ, учитывающий отклонения от водородоподобности, обменное взаимодействие и поляритонные эффекты, позволяет установить точные значения энергий связи R^* и краев запрещенной зоны E_g . Высокое разрешение спектров является следствием кристаллофизического совершенства материалов, изготовленных в различных отечественных лабораториях, и тщательной подготовки к экспериментальному исследованию образцов, толщина которых в свободном состоянии имела субмикронные размеры $d \ll 1$ мкм.

1. До недавнего времени не удавалось зарегистрировать не только тонкую экситонную структуру края поглощения халькогенидов кадмия и цинка, но и разрешить в опытах по поглощению света основное состояние экситонной серии. Это связано с тем, что помимо высоких требований к кристаллофизическому совершенству исследуемых образцов — высокие значения силы осциллятора перехода и соответственно коэффициенты краевого поглощения порядка $> 10^5 \text{ см}^{-1}$ — требовали изготовления образцов субмикронной толщины ($d \ll 1$ мкм) без нарушения качества кристаллов.

Это затрудняло анализ края поглощения и серии свободных экситонов, так как другие экспериментальные методы, такие как люминесценция или отражение, не являются столь же прямыми и информативными по отношению к обсуждаемой задаче. Так, в спектрах низкотемпературной люминесценции обычно доминируют состояния экситона, связанного на примесях (ЭПК), в то время как люминесценция свободного экситона создает лишь слабые особенности на коротковолновых «хвостах» ЭПК. Что же касается спектров отражения, то их характер находится в дополнительной зависимости от состояния поверхности.

2. Нами была предпринята попытка прямого экспериментального исследования краевого поглощения. Для этого отбирались наиболее совершенные монокристаллы CdTe, ZnTe и ZnSe из числа изготавливаемых в отечественных лабораториях. Исходные кристаллы CdTe изготовлены в Черновицком университете методом Бриджмена и имели r -тип проводимости. Кристаллы ZnTe и ZnSe изготовлены в Молдавском университете. Выращивание ZnTe производилось из жидкой фазы, обогащенной теллуром; ZnSe выращивался в камере высокого давления и в дальнейшем длительно термообработывался в расплаве цинка.

Из кристаллов вырезались пластинки параллельно плоскости спайности, шлифовались и полировались механически тонким алмазным порошком и

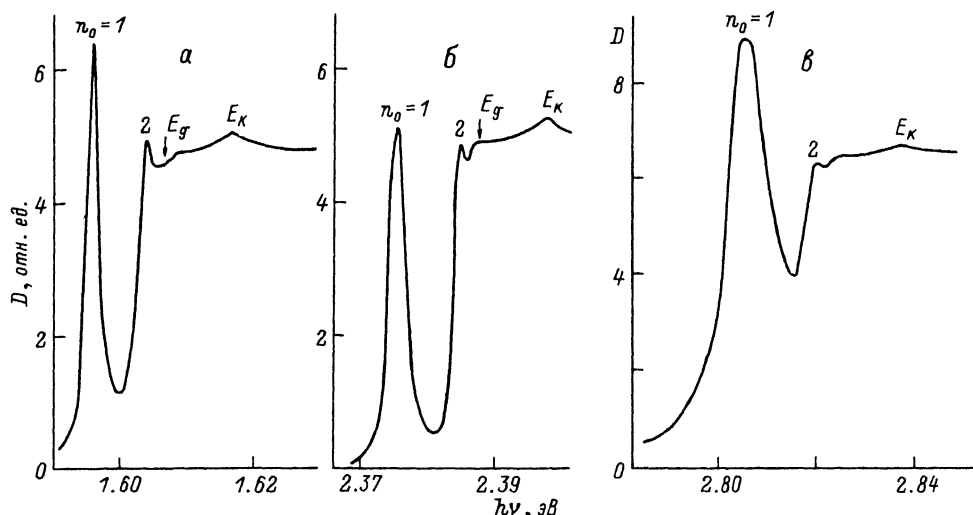


Рис. 1. Спектры края поглощения тонких ненапряженных образцов CdTe (а), ZnTe (б), ZnSe (в).
Т, К: а, б — 10; в — 2. n_0 — главное квантовое число экситона.

травились до необходимой толщины в специально подобранных полирующих травителях. В отдельных случаях для снятия напряжений, внесенных механической обработкой, образцы в свободном виде на кварцевом пьедестале отжигались в токе водорода при подобранной $T_{отж}$ в течение часа последующим медленным снижением температуры. Затем образцы в свободном виде, без приклейки, упаковывались в миниатюрный бокс из покровного стекла с диафрагмами из черной непрозрачной бумаги и в таком виде помещались для измерений в гелиевый криостат непосредственно в среду охлаждающей жидкости, которая откачивалась, сообщая образцу температуру $T < 2$ К. Магнитное поле создавалось при помощи сверхпроводящего соленоида, а температурные зависимости снимались в потоке газообразного гелия при помощи криостата с регулируемой температурой типа «УТРЕКС».

3. Типичные спектры края поглощения для свободных образцов приводятся на рис. 1. Были осуществлены эксперименты также и с контролируемо-напряженными образцами, которые перед последними химическими операциями приклеивались супербальзамом к стеклянной пластинке с известным коэффициентом термического расширения. Характерный спектр для образца напряженного CdTe приводится на рис. 2. Известно (например, [1]), что в таком случае в образце возникают деформации, соответствующие одноосному растяжению (сжатию) вдоль направления, перпендикулярного плоскости образца. При этом статическая деформация в плоскости образца может быть сосчитана как интеграл от температуры проведения экспериментов до температуры склейки по разности коэффициентов расширения материалов образца и подложки. Расщепление ν -зоны Δ_c и средний сдвиг края δE_g легко могут быть найдены через компоненты тензора деформации в осях кристалла, тензора упругой жесткости и константы деформационного потенциала.

Как показывает анализ рис. 1, для свободных образцов характерна структура, состоящая из «форспектра» ЭПК (в дальнейшем мы не будем его рассматривать), относительно широкого асимметричного структурированного максимума основного ($n_0 = 1$) состояния экситона, первого возбужденного состояния $n_0 = 2$ и квазиконтинуума ($n_0 = 3 \dots$). Кроме того, на фоне континуума наблюдается относительно широкий структурированный максимум с центром при энергии E_k , превышающий энергию основного состояния E_{1s} , приблизительно на энергию LO фонона.

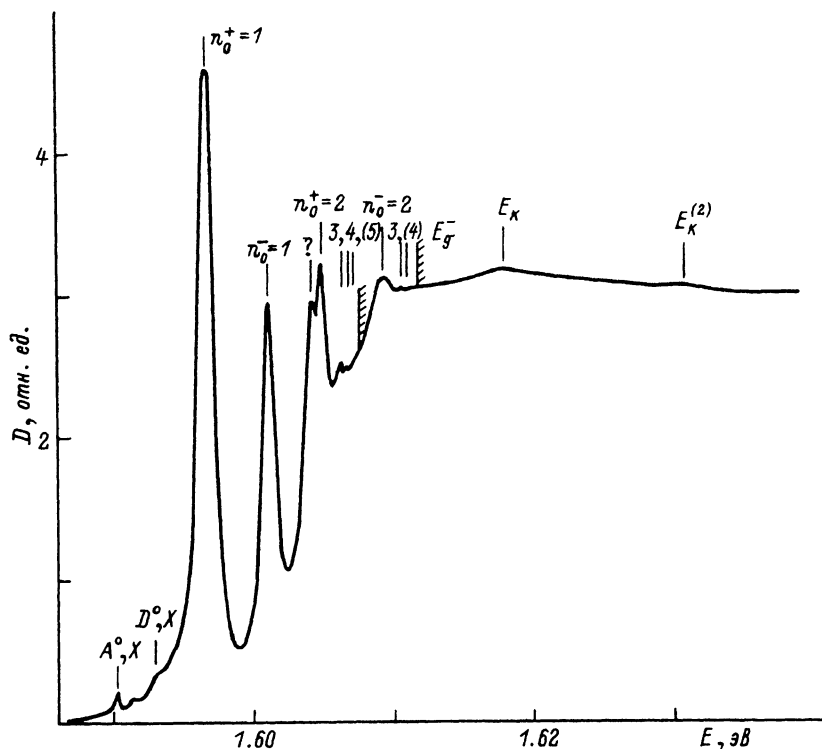


Рис. 2. Спектр края поглощения слабо упругодеформированного тонкого образца CdTe. $T = 2$ К.

n_0^+ и n_0^- — главные квантовые числа экситонов для двух опщеленных подсерий (вверх и вниз соответственно). Числа 1, 2, 3... — порядковые номера переходов.

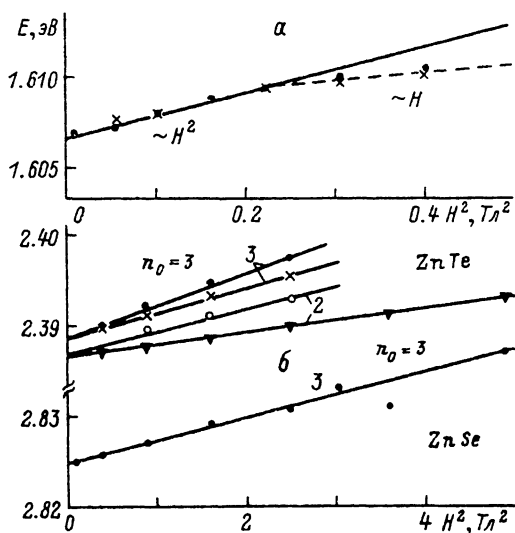
Включение магнитного поля приводит к диамагнитному сдвигу состояний экситона, крутизна которого резко растет с увеличением n_0 . При достижении дискретным максимумом границы континуума $\hbar\omega = E_g(H)$ возникает осциллирующее магнитопоглощение (ОМП), причем критические магнитные поля возникновения ОМП тем меньше, чем больше наблюдаемое в эксперименте n_0 . Включение магнитного поля приводит к возгоранию хотя бы одного еще возбужденного состояния. Квадратичной частью зависимости положения максимума от магнитного поля можно воспользоваться для установления положений дополнительных высоковозбужденных членов экситонной серии, возгорающихся в поле, экстраполяций к $H = 0$. Такие значения в табл. 1—3 экспериментальных данных приведены в скобках. На рис. 3 приводится иллюстрация к описываемому методу экстраполяции.

4. Положения спектральных линий для свободных образцов и их интерпретацию мы приводим в табл. 1 наряду с теоретическими расчетами, учитывающими отклонения от водородоподобного серийного закона. Как известно, положение максимумов дискретного спектра может быть найдено по теории возмущений [2]

$$E_{n_0^s} = E_g - R_{n_0^s}^*$$

$$R_{n_0^s}^* = R_0/n_0^2 + \Delta E_d(n_0) + \Delta_{обм}/n_0^3, \quad (1)$$

Рис. 3. Диамагнитный сдвиг высоковозбужденных состояний экситона, возгорающихся в магнитном поле в CdTe ($n_0 = 5$) (а), ZnTe ($n_0 = 3, 2$) и ZnSe ($n_0 = 3$) (б). Экстраполяция к $H = 0$. $T = 2$ К.



где $R_0 = e^4 \mu_0 / 2 \hbar \kappa_0^2$; $\mu_0^{-1} = m_c^{*-1} + \gamma_1^* m_0^{-1}$ характеризует вклад в энергию связи «изотропной части» дырки; $\Delta E_d(n_0)$ — «анизотропная» поправка, зависящая от $\gamma_{1,2,3}^*$ и m_c^{**} ; $\Delta_{обм}$ — константа обменного взаимодействия; $\gamma_{1,2,3}^*$ — параметры ν -зоны Латтинжера в «поляронном» приближении, m_c^{**} — эффективная поляронная масса электрона; κ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость. Поправки быстро уменьшаются с увеличением n_0 , так что спектр становится более близким к водородоподобному для высоковозбужденных состояний. Соответственно анализ спектров свободных образцов правильнее начинать с состояния $n_0 = 2$, к тому же достаточно точно определяемого экспериментально. Установив таким образом границу серии E_n или же $E_g = E_n$, мы можем вернуться к основному состоянию, сопоставляя его с расчетным E_{1s} . Расчетный энергетический спектр экситона для CdTe и ZnTe хорошо совпадает с экспериментальным для всех n_0 , включая $n_0 = 1$, что позволяет считать полученные значения экситонного «ридберга» и E_g вполне точными. В случае ZnSe образуется заметный дефицит энергии $\delta = E_{1s}^{теор} - E_{1s}^{эксп}$, значительно превышающий величину $\Delta_{обм}$. Причину можно усматривать в реальном законе дисперсии для основного состояния экситона, учитывающем вырождение ν -зоны и поляритонные эффекты (рис. 4). Согласно [3], экситонная зона в алмазоподобных полупроводниках содержит при $K \rightarrow 0$ участок отрицательной экситонной массы, сме-

Таблица 1

Экспериментальные серии экситона и интервалы между линиями и краем диссоциации Δ в свободных кристаллах CdTe, ZnTe и ZnSe, а также теоретические энергии связи состояний $R_{n_0} S^e$, мэВ

Материал	№	E , мэВ	Интерпретация	Теор.	Эксп.	Примечание
CdTe	1	1596.5	$n_0 = 1$	10.6	10.4	$E_g = 1606.9$
	2	1604.2	$n_0 = 2$	2.7	2.7	
	3	(1605.6)	($n_0 = 3$)	1.2	(1.3)	
	4	(1606.0)	($n_0 = 4$)	0.7	(0.9)	
	5	1607.9	$E_K^{(1)}$	—	1.6	$\hbar\Omega_{Ta}^* = 13$
	6	1616.5	E_K	—	1.2	$\hbar\Omega_{LO} = 21.3$
ZnTe	1	2380.9	$n_0 = 1$	13.6	13.6	$E_g = 2394.5$
	2	2391.0	$n_0 = 2$	3.5	3.5	
	3	(2392.8)	($n_0 = 3$)	1.5	(1.7)	
	4	2393.8	$E_K^{(1)}$	—	—	$\hbar\Omega_{LO} = 25.6$
	5	2400.5	E_K	—	1.1	
ZnSe	1	2805.5	$n_0 = 1$	17.6	20.2	$\delta = 2.6$
	2	2821.2	$n_0 = 2$	4.5	4.5	$E_g = 2825.7$
	3	(2824.7)	($n_0 = 3$)	1.9	(1.0)	$\hbar\Omega_{LO} = 29.0$
	4	2835.8	E_K	—	1.8	

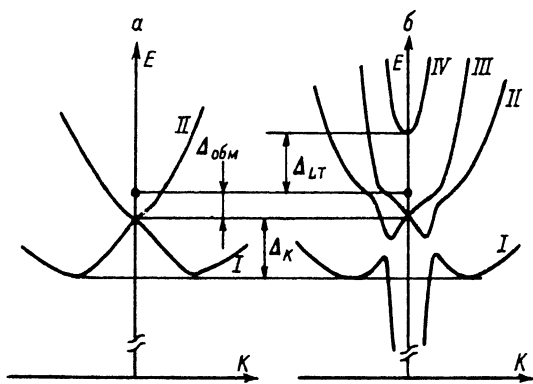


Рис. 4. Закон дисперсии основного состояния экситона в алмазоподобных полупроводниках.

a — учет вырождения валентной зоны, *б* — учет поляритонных эффектов.

щающий минимум к значениям K' (рис. 4, *a*) [4, 5]. Минимум ниже резонансной частоты на Δ_{κ} .

При этом, максимальная плотность состояний приходится именно на дно такой экситонной зоны, что и приведет к деформации максимума поглощения в длинноволновую

сторону. С другой стороны, учет светоэкситонного взаимодействия (рис. 4, *б*) заставляет принимать во внимание четыре поляритонные ветви и делает максимум поглощения неопределенно смещенным уже в коротковолновую сторону на величину порядка Δ_{LT} продольно-поперечного расщепления (см., например, [6]). Таким образом, максимум, соответствующий поглощению основного состояния $n_0 = 1$, в зависимости от константы затухания поляритона может находиться для свободного образца в широкой области размером $\Delta_{\kappa} + \Delta_{LT} + \Delta_{обм}$ и имеет сложную форму. Известные и рассчитанные данные для Δ_{LT} , $\Delta_{обм}$, ΔE_d и других параметров исследуемых материалов приводятся в табл. 2.

5. Иначе обстоит дело с деформированным образцом, в котором вырождение ν -зоны частично снято (ситуация близка к имеющей место в гексагональных $A^{II}B^{VI}$, где роль поля деформации кубического кристалла выполняется кристаллическим полем). Здесь $\Delta_{\kappa} = 0$, а система близка к водородоподобной. Некоторые отклонения от водородоподобного серийного закона могли бы простекать лишь от анизотропии, но усреднение по направлениям делает их малыми, а энергия связи двух экситонных серий — близкими по величине. Данные для деформированного CdTe мы приводим в табл. 3. Отметим прежде всего то обстоятельство, что деформация, неожиданным образом приводит не к ухудшению, а к улучшению качества разрешения экситонной серии. Здесь мы уже наблюдаем состояния $n_0 = 2, 3, 4$, а не только первое возбужденное состояние $n_0 = 2$ [7, 8]. Вероятно, большей протяженности дискретного спектра мы также обязаны факту снятия вырождения, приводящему, по-видимому, к сужению полос поглощения дискретных состояний. Интересно, что для экситона от верхней (+) и нижней (−) отщепленных одноосной компонентой деформации валентных зон мы имеем совпадающие по величине энергии связи $R^+ = R^- = 10.66$ мэВ. Действительно, в первом приближении, согласно [9, 10],

Таблица 2

Параметры закона дисперсии основного экситонного состояния кубических халькогенидов кадмия и цинка (энергия — в мэВ, масса — в m_0)

Кристалл	$\Delta E_d^{(1)}$	$\Delta_{обм}$	Δ_{LT}	M^+	M^-	m_c^{**}	γ_1^*	γ_2^*	γ_3^*
CdTe	0.54	0.07 ^a	0.4; ^б 0.65 ^a	0.23	1.7	0.096	4.15	1.5	1.96
ZnTe	0.49	0.08 ^в	0.54; ^г 0.8 ^д	0.30	1.3	0.13	3.36	0.68	1.35
ZnSe	0.53	0.1 ± 0.2 ^a	1.45 ^a	0.32	1.8	0.16	3.4	0.50	1.09

Примечание. Массы и γ -параметры оценены по параметрам [13] с «поляритонной» поправкой. ^a [14]. ^б [15]. ^в Оценка по данным для CdTe и $a^*(CdTe)/a^*(ZnTe)$. ^г [16]. ^д [17].

Таблица 3

Серия экситона в напряженном CdTe, энергетические интервалы $\Delta = E_g^* - E_{n_0 \bar{\sigma} s}$ и экспериментальные значения энергий связи (мэВ)

эксп

№	$E_{\text{эксп}}$	Интерпретация	$R_{n_0 \bar{\sigma} s}^{\pm \text{теор}}$	Δ	Примечание
1	1596.8	$n_0^{\dagger} - 1$	10.66	10.7	$E_g^+ = 1607.5$
2	1601.0	$n_0^{\bar{\sigma}} - 1$	10.66	10.7	$E_g^- = 1611.7$
3	1604.8	$n_0^{\dagger} - 2$	2.7	2.7	$R^+ = 10.66$
4	1606.3	$n_0^{\dagger} - 3$	1.2	1.2	
5	1606.8	$n_0^{\dagger} - 4$	0.7	0.7	
6	1609.0	$n_0^{\bar{\sigma}} - 2$	2.7	2.7	
7	1610.5	$n_0^{\bar{\sigma}} - 3$	1.2	1.2	$R^- = 10.66$
8	(1607.0)	$(n_0^{\dagger} - 5)$	0.4	(0.5)	
9	(1611.0)	$(n_0^{\bar{\sigma}} - 4)$	0.7	(0.7)	
10	1617.7	E_K	0	0	$(\hbar\Omega_{LO} = 21.3)$
11	1630.6	$E_K^{(2)}$	0	0	$(\hbar\Omega_{LO} + \hbar\Omega_{TA}^* = 34.3)$

$$R^{\pm}(e) = R_{\infty} + z_0^{\pm}/2\Delta_c \quad (z_0^{\pm}/2\Delta_c \ll R_{\infty}), \quad (2)$$

где R_{∞} — энергия связи для случая сильной деформации $e \rightarrow \infty$ или $\Delta_c \gg R^*$, а Z_0^{\pm} — поправки, не зависящие от деформации. Эти поправки малы, а уменьшение деформационного расщепления Δ_c только увеличивает энергию связи, приближая ее к $R^* = R^{\pm}(0)$. В нашем случае расщепление $2\Delta_c$ и смещение δE_g удовлетворяются величиной $e \sim 5 \cdot 10^{-4}$, что позволяет относить его к случаю очень слабой упругой деформации, когда $\Delta_c \ll R^*$. Это оправдывает отсутствие деформационного эффекта энергии связи. Замечательно, что обе серии хорошо укладываются в водородоподобную модель, что позволяет вычислять R^* без всяких априорных предположений относительно эффективных масс, γ -параметров и диэлектрической проницаемости образца. Практически полное совпадение с R^* , рассчитанной для свободного образца, позволяет с высокой точностью и надежностью считать $R^* = 10.6 \pm 0.1$ мэВ установленным значением энергии связи для CdTe. Полученное прежде значение $R^* = 9.05$ мэВ [7, 8], опирающееся на высокочастотные (зонные) параметры CdTe, следует признать заниженным.

7. Наконец, представляет особый интерес деталь спектра края поглощения E_K , отчетливо проявляющаяся на всех образцах при энергиях $E_K \approx E_{1S} + \hbar\Omega_{LO}$. Такого рода структура наблюдалась на различных кристаллах [11] и приписывалась экситон-фононному комплексу (ЭФК), предсказанному Тюзавой [12]. В [3] на основе наблюдения температурных зависимостей спектров поглощения CdTe высказывалось мнение о том, что эти особенности соответствуют переходам в основное состояние экситона с излучением LO фонона, причем дефицит энергии, который можно было бы приписать энергии связи ЭФК I_K , на самом деле определяется глубиной минимума экситонной зоны Δ_K . Подтверждение этому предположению [3] можно усматривать в том факте, что такой дефицит $I \leq \Delta_K$ наблюдается только в свободных кристаллах, тогда как в напряженном кристалле он отсутствует, так же как $\Delta_K = 0$ (табл. 3). При этом в напряженном кристалле отсутствуют и заметные длинноволновые отклонения положения E_{1S} от теоретического положения в рамках водородоподобной модели.

8. Таким образом, впервые осуществлено наблюдение деталей дискретного экситонного спектра широкозонных кубических халькогенидов кадмия и цинка CdTe, ZnTe и ZnSe, включающих в себя возбужденные состояния вплоть до $n_0 = 5$. Анализ энергетического спектра серии позволяет оценить роль вырождения

ν -зоны, немонотонного закона дисперсии экситонной зоны, обменного взаимодействия и поляритонных эффектов и установить правильные значения энергий связи и краев диссоциации или же ширины запрещенной зоны.

Список литературы

- [1] Сейсян Р. П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. М.: Наука, 1984. 272 с.
- [2] Baldereschi A., Lipari N. O. // Phys. Rev. 1971. V. B3. N 2. P. 439—451.
- [3] Kane E. O. // Phys. Rev. 1975. V. B11. N 1. P. 38—44.
- [4] Efros Al. L., Gelmont B. L. // Sol. St. Commun. 1984. V. 49. N. 9. P. 883—884.
- [5] Гельмонт Б. Л., Султанов С. Б., Эфрос Ал. Л. // ФТП. 1984. Т. 18. № 12. С. 2214—2219.
- [6] Ахмедиев Н. Н. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4 (10). С. 1534—1543.
- [7] Абдуллаев М. А., Кохановский С. И., Кошуг О. С., Сейсян Р. П. // ФТТ. 1989. Т. 23. № 7. С. 1160—1162.
- [8] Abdullaev M. A., Coschug O. S., Kokharovskii S. I., Seisyan R. P. // Cryst. Growth. 1990. V. 101. N 1—4. P. 802—807.
- [9] Price P. J. // Phys. Rev. 1961. V. 124. N 3. P. 713—716.
- [10] Hall J. // Phys. Rev. 1962. V. 128. N 1. P. 68—75.
- [11] Георгобиани А. Н., Озеров Ю. В., Тигиняну И. М. // Тр. ФИАН. 1985. Т. 163. С. 3—39.
- [12] Toyozawa Y. // J. Luminescence. 1970. V. 112. P. 732—735.
- [13] Алиев Г. Н., Кошуг О. С., Несвижский А. И., Сейсян Р. П., Язева Т. В. // ФТТ. Наст. вып. С. 2393—2399.
- [14] Рашба Э. И. Экситоны. М.: Наука, 1985. 615 с.
- [15] Sooryakumar R., Cordora M., Merle J. C. // Sol. St. Commun. 1983. V. 48. N 8. P. 581—586.
- [16] Певцов А. Б., Селькин А. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 9. С. 2814—2819.
- [17] Weisbush C., Ulbrich R. G. // Light Scattering in Solids, III. Berlin: Springer, 1982. P. 207.

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

Поступило в Редакцию
19 февраля 1992 г.