

Влияние спин-орбитального расщепления на электронно-дырочные переходы в микрокристаллах CdS, CdTe

© А.А. Липовский, Е.В. Колобкова, В.Д. Петриков*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

В рамках модели многозонного гамильтониана рассмотрено влияние параметров Латтингера и конечной величины спин-орбитального расщепления на положение низших уровней размерного квантования дырки в сферических микрокристаллитах с кубической симметрией для случая полупроводников типа II–VI. Показано, что в условиях сильного размерного ограничения определяющим фактором инверсии s и p -состояний является соотношение параметров Латтингера. Для микрокристаллов CdS и CdTe проведено сопоставление теории и эксперимента.

Симметрия низшего дырочного состояния валентной зоны микрокристаллов полупроводников типа II–VI к настоящему времени однозначно установлена только в случае селенида кадмия. В результате размерного квантования дырочных уровней в этом случае низшим дырочным состоянием оказывается состояние с s -симметрией ($1S_{3/2}$), а следующим — p -состояние ($1P_{3/2}$) [1,2]. При этом разрешен переход с низшего электронного s -уровня ($1S_e$) на дырочный s -уровень, и, соответственно, экспериментально наблюдается люминесценция на краю поглощения микрокристаллитов селенида кадмия [1,2]. В то же время для микрокристаллов сульфида и теллурида кадмия отмечается существование инверсии низших дырочных s - и p -состояний [3–5]. Такая инверсия должна приводить к запрещению перехода между низшими электронным и дырочным уровнями (s – p -переход) в силу правил отбора, и в этом случае не должна наблюдаться люминесценция на краю поглощения в микрокристаллитах этих полупроводников. Однако вопрос о существовании s – p -инверсии в микрокристаллах CdS и CdTe до настоящего времени остается открытым, тем более, что ряд выполненных экспериментов позволил зарегистрировать красную люминесценцию для микрокристаллов сульфида и теллурида кадмия [6–9]. Целью настоящей работы является исследование зависимости положения низших дырочных уровней микрокристаллитов полупроводников II–VI от величины спин-орбитального расщепления Δ_{SO} и от величины отношения параметров Латтингера — $\mu = 2\gamma_2/\gamma_1$ — описывающей степень смешивания легкой и тяжелой подзон валентной зоны [10].

При анализе нами использована модель многозонного гамильтониана валентной зоны в приближении эффективной массы [3], позволяющая найти аналитические решения для сферических граничных условий с учетом конечной величины спин-орбитального отщепления Δ_{SO} [1,3]. Найденные решения хорошо работают и для гексагональных микрокристаллов CdSe в условиях сильного размерного квантования (радиус микрокристаллов меньше боровского радиуса экситона), так как в этом случае энергия размерного квантования превышает величину расщепления кристаллического поля, которая

связана с гексагональной симметрией [2]. Теория предполагает сохранение полного углового момента дырки $F = L + J$, L — орбитальный угловой момент, J — оператор спина дырки. Найденные уровни энергии дырки обозначаются nQ_F , где n — номер уровня энергии данной симметрии, а $Q = S, P, \dots$ — наименьший орбитальный момент, входящий в волновую функцию дырки. Низшими дырочными состояниями являются $1S_{3/2}$, $1P_{3/2}$ [1–4].

Выполненные расчеты позволили определить область значений спин-орбитального расщепления и степени смешивания легкой и тяжелой подзон, при которых возможна s – p -инверсия. На рисунке в координатной системе μ , Δ_{SO} представлена диаграмма, иллюстрирующая зависимость типа низшего дырочного уровня в микрокристаллах полупроводников от величин μ , Δ_{SO} для значений $\gamma_1 = 1.09$ (соответствует γ_1 для микрокристаллов CdS [4]), — рисунок, a , $\gamma_1 = 2.04$ (соответствует CdSe [2]) — рисунок, b и $\gamma_1 = 4.7$ (соответствует CdTe [5]) — рисунок, c . Использование в расчетах других значений γ_1 , встречающихся в литературе для этих полупроводников, качественно не меняет вид диаграммы. В области $\mu = 0.75$ низшие уровни настолько близки друг к другу, что в случае $\gamma_1 = 4.7$ достаточно слабого взаимодействия с очень далекой отщепленной зоной ($\Delta_{SO} \sim 9$ eV!), чтобы в микрокристаллах малого размера (~ 2 nm) произошла инверсия s - и p -уровней. Таким образом, инверсия состояний в основном определяется степенью смешивания легкой и тяжелой подзон μ , а не спин-орбитальным взаимодействием, хотя без влияния последнего инверсии s - и p -уровней не происходит. Звездочками на рисунке показаны значения μ , Δ_{SO} для CdSe, CdS и CdTe согласно [2–5,11]. Как видно, в CdSe низшим дырочным состоянием всегда является s -состояние, в то время как для CdTe это — p -состояние. Для CdS величина параметра μ недостаточно определена, и ситуация может быть такой, что при уменьшении размера микрокристаллов происходит инверсия с s - на p -состояние.

Нами была экспериментально исследована структура оптических переходов в микрокристаллитах CdS и CdTe.

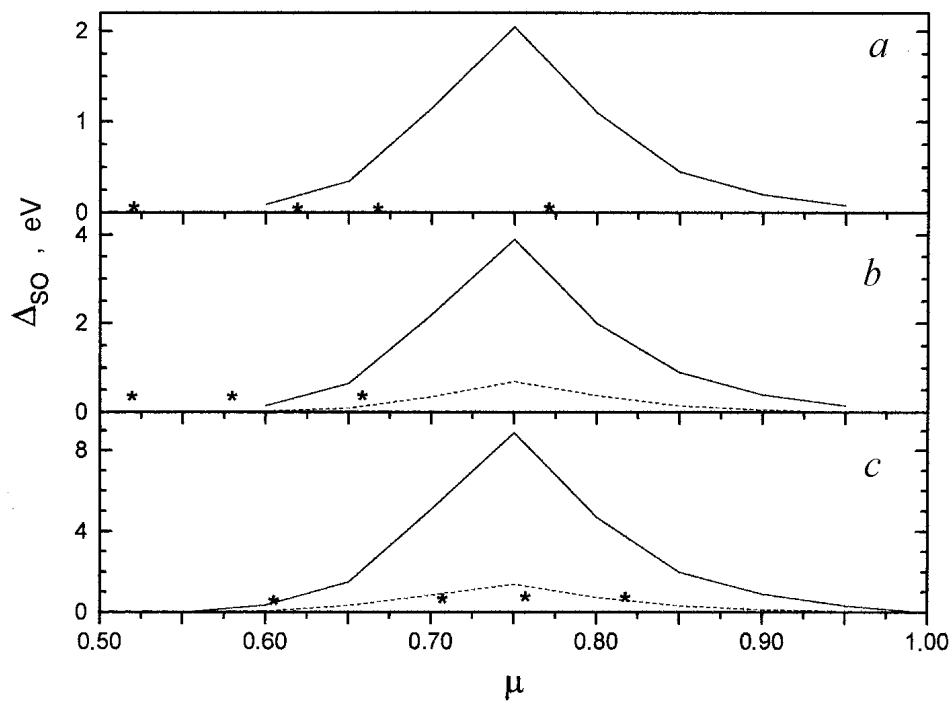


Диаграмма состояний нижнего дырочного уровня для микрокристаллов с радиусом 2 nm (сплошные линии) и 5 nm (штриховые линии). Значения параметров $\{\mu, \Delta_{SO}\}$ выше кривой соответствуют s -состоянию, а ниже кривой — p -состоянию нижнего уровня для значений параметра $\gamma_1 = 1.09$ (a), 2.04 (b) и 4.7 (c). Звездочками отмечены известные из литературы значения параметров $\{\mu, \Delta_{SO}\}$, для сульфида (a), селинида (b) и теллурида (c) кадмия.

Исследуемые микрокристаллы были сформированы в специально разработанной матрице фосфатного стекла системы $P_2O_5-Na_2O-ZnO-AlF_3-Ga_2O_3$. Радиус кристаллитов менялся от ~ 2 nm до величины борковского радиуса экситона. Кристаллиты имели узкое распределение по размерам [12]. В результате, в измеренных при комнатной температуре спектрах оптического поглощения нами наблюдалось до 7 переходов для микрокристаллов CdTe и до 6 для микрокристаллов CdS (положение переходов определялось по второй производной спектра поглощения). Следует заметить, что малая величина спин-орбитального расщепления в CdS приводит к сильному смешиванию дырочных состояний в узком энергетическом интервале, и, в отличие от микрокристаллитов CdSe и CdTe, в этом случае система наблюдаемых оптических переходов (в интервале ~ 1 eV) обусловлена переходами на высшие электронные уровни $1P_e, 1D_e$. Экспериментально определенные значения энергий переходов сопоставлялись с расчетными, что дало нам возможность оценить отношения параметров Латтингера μ . Нами определено значение μ для CdTe — $\mu \sim 0.6$, для CdS также получено значение $\mu \sim 0.6$. Таким образом, наши результаты согласуются с известными из литературы значениями μ [4,11].

Поскольку при этом энергии s - и p -состояний микрокристаллов оказываются близки (см. рисунок, a, c), задачу об $s-p$ -инверсии необходимо рассматривать более строго. Например, в существующей модели кулоновское

взаимодействие учитывается как эффект, определяющий поправку к энергии оптических переходов, а его влияние на смешивание состояний [10] оставлено без внимания. В то же время результатом такого смешивания может быть например, отсутствие инверсии близлежащих низших дырочных состояний в микрокристаллитах CdTe. Подтверждением этому может служить то, что нами и другими авторами [9] наблюдается люминесценция на границе зоны поглощения микрокристаллитов CdTe с размерами в области 2–5 nm. Окончательные выводы о люминесценции кристаллитов CdS малого размера могут быть сделаны только после проведения дополнительных исследований на образцах высокого качества, поскольку пассивация дефектов поверхности микрокристаллитов CdS приводит к появлению люминесценции связанного экситона [6,7].

Таким образом, нами показано, что основным фактором, определяющим $s-p$ -инверсию в микрокристаллах полупроводников типа II–VI, является не величина спин-орбитального расщепления, а степень смешивания подзон легких и тяжелых дырок валентной зоны. Оцененные на основе проведенных с микрокристаллами сульфида и теллурида кадмия экспериментов значения отношений параметров Латтингера соответствуют ожидаемым, что подтверждает корректность используемого расчетного подхода. Отмечено, что ответ на вопрос об $s-p$ -инверсии требует построения более строгой модели ввиду близкого расположения низших дырочных уровней.

Список литературы

- [1] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina. *J. Opt. Soc. Am.* **B10**, 1, 100 (1993).
- [2] D.J. Norris, M.G. Bawendi. *Phys. Rev.* **B53**, 24, 16 338 (1996).
- [3] Г.Б. Григорян, Э.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева. *ФТТ* **32**, 6, 1772 (1990).
- [4] T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathiue, J. Allegre. *Phys. Rev.* **B53**, 11, 7287 (1996).
- [5] P. Lefebvre, T. Richard, H. Mathiue, J. Allegre. *Solid State Commun.* **98**, 4, 303 (1996).
- [6] Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas, R.D. Johnson. *J. Chem. Phys.* **92**, 11, 6927 (1990).
- [7] K. Misawa, H. Yao, T. Hayashi, T. Kobayashi. *J. Chem. Phys.* **94**, 6, 4131 (1991).
- [8] T. Sekikawa, H. Yao, T. Hayashi, T. Kobayashi. *Solid State Commun.* **83**, 12, 969 (1992).
- [9] T. Rajh, O.I. Micic, A.J. Nozik. *J. Phys. Chem.* **97**, 46, 11 999 (1993).
- [10] Y.Z. Hu, S.W. Koch, N. Peyhambarian. *J. Lumin.* **70**, 1, 185 (1996).
- [11] C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O. Plentz Filho, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.L. Alves, E.A. Menezes, J.M.M. Rios, H.L. Fragnito, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 4, 439 (1995).
- [12] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov. *Proc. SPIE* **2967**, 30 (1996).