

УДК 621.315.572

© 1992

ПАРАМЕТРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК КУБИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Г. П. Алиев, О. С. Коцуг, А. И. Несвижский,
Р. С. Сейсян, Т. В. Язева

При $T = 2$ К в магнитном поле $H \leq 7.5$ Тл наблюдалось «осциллирующее» магнитопоглощение (ОМП) CdTe, ZnTe и ZnSe — на образцах субмикронной толщины, отобранных по признаку наличия в спектре края поглощения возбужденных состояний ($n_0 \geq 2$) экситона Ванье—Мотта. В таких образцах ОМП наблюдается в относительно слабых магнитных полях по отношению к соблюдению критерия сильного поля $\beta \gg 1$, но обладает всеми признаками спектра диамагнитных (квазиодномерных) экситонов. Численный анализ одномерного уравнения Шредингера позволяет получить энергии связи диамагнитных экситонов. Скорректировав на них экспериментальный спектр, можно восстановить энергии переходов между подзонами Ландау, и далее вычислить систему самосогласованных параметров зонной структуры исследуемых материалов. Соответствие полученных данных после «поляронной» поправки данным циклотронного резонанса позволяет считать использованный метод пригодным для обработки спектров магнитопоглощения слабого (промежуточного) поля в кубических $A^{II}B^{VI}$.

1. Одним из наиболее прямых и эффективных методов установления параметров энергетического спектра кристаллов является осциллирующее магнитопоглощение (ОМП). Однако до сих пор попытки использования ОМП для исследования зон широкозонных $A^{II}B^{VI}$ успеха не приносили.

Как известно [1], в относительно узкощелевых полупроводниках ОМП, возникающее на фоне континуума ($\hbar\nu > E_g$) и связанное с образованием подзон Ландау, по своей природе является суперпозицией спектров квазиодномерного «диамагнитного» экситона (ДЭ). Условие сильного поля, необходимого для образования таких спектров $\beta \equiv \hbar\Omega / 2R^* \gg 1$ (здесь Ω — сумма циклотронных частот электрона и дырки, R^* — энергия связи экситона), обычно трудно выполнимо для полупроводников со средней или широкой запрещенной зоной E_g , таких как многие $A^{II}B^{VI}$, и, в частности, CdTe, ZnTe и ZnSe. Тем не менее и здесь ОМП наблюдается, несмотря на $\beta \ll 1$. В [2] такое явление наблюдалось впервые на кристаллах CdTe и связывалось с поведением в магнитном поле возбужденных состояний экситонной серии наподобие «ридберговских» атомов и молекул. Ранее качественное отличие спектров ОМП для кристаллов, в которых в нулевом магнитном поле ($H = 0$) наблюдались возбужденные ($n_0 > 1$, n_0 — главное квантовое число экситона) или «ридберговские» состояния, по отношению к ОМП таких кристаллов, где состояния $n_0 > 1$ не детектируемы, отмечалось для GaAs [3] и InP [4]. Явление это слабо исследовано и усложняется в $A^{II}B^{VI}$ относительно сильным экситон-фононным взаимодействием, что не давало возможности ни строгой интерпретации, ни точного расчета спектров, необходимых для дальнейшего получения информации о зонной структуре исследуемых кристаллов.

2. Нами исследовались свободные и контролируемо напряженные монокристаллические пластинки CdTe, ZnTe и ZnSe толщиной 0.4—0.8 мкм, изготовленные механической и химической полировкой объемных кристаллов.

Эксперимент проводился при $T = 2$ К и $H^{\max} \approx 7.5$ Тл. Для внесения слабых и контролируемых напряжений образцы наклеивались на стеклянные подложки с известным коэффициентом термического расширения. Критерием отбора для дальнейшего исследования являлось наличие при $H = 0$ развитого экситонного спектра, включающего в себя помимо основного ($n_0 = 1$) состояния экситона еще и возбужденные состояния ($n_0 > 2$). Типичные спектры края поглощения для таких свободных и напряженных кристаллов на примерах CdTe, ZnTe и ZnSe приводятся в [5]. Кроме экситонной серии, в наших образцах на фоне континуума всегда наблюдалась относительно протяженная структура дополнительного поглощения с центром при энергии E_{κ} , превышающей энергию основного состояния экситона $E_{\kappa S}$ на энергию LO фонона. Здесь в случае ненапряженных образцов, как и в [2, 6], для вычисления E_{κ} и R^* мы предпочли пользоваться положением хорошо детектируемого первого возбужденного состояния $n_0 = 2$ и теорией возмущений [7], а не водородоподобной моделью. Полученные значения $R^* = 10.6, 13.6, 17.5$ мэВ для CdTe, ZnTe и ZnSe соответственно используются в дальнейших расчетах. Использование водородоподобного приближения возможно тем не менее в случае напряженного образца [5].

3. Осциллирующая структура спектров края поглощения при $\hbar\nu > E_{\kappa}$ возникает в наших образцах уже при $H^* = 1$ Тл (CdTe), ~ 2 Тл (ZnTe), > 3 Тл (ZnSe), что существенно меньше критических полей H_{β}^* , соответствующих $\beta = 1$ ($H_{\beta}^* = 12$ Тл для CdTe, 23 Тл для ZnTe, 45 Тл для ZnSe). Реализованный в эксперименте диапазон приведенных магнитных полей, таким образом, составил $\beta = 0.08 \div 0.6$ для CdTe, 0.09—0.3 для ZnTe, 0.07—0.2 для ZnSe. Спектр носил квазиландауский характер, т. е. периодичность максимумов в нем соответствовала циклотронным энергиям $\hbar\Omega$.

Существенной особенностью спектра ОМП являлось наличие ряда относительно слабых дополнительных линий, «лишних» по отношению к теоретическому спектру переходов между подзонами Ландау. Такие линии естественно было исследовать на принадлежность к возбужденным квазидномерным состояниям экситона. Амплитуда осцилляций относительно мала и уменьшается при увеличении энергии $\hbar\nu > E_{\kappa}$.

Анализ веерной диаграммы показывает, что осциллирующая структура возникает по мере пересечения линиями наиболее высоких возбужденных состояний соответствующих ступеней континуума. Диамагнитный сдвиг, пропорциональный H^2 , сменяется почти линейной зависимостью, характерной для подзон Ландау. В области пересечения линия расщепляется; ниже края диссоциации, соответствующего разрешенным переходам между подзонами Ландау, остаются линии, принадлежащие возбужденным состояниям предыдущей ($l^* - 1$) серии ДЭ, выше — основные состояния ДЭ, принадлежащие уровню l^* . Моменту пересечения соответствует β^* , которое можно считать критическим по отношению к образованию спектра ОМП. Для простого полупроводника $\beta^* \approx n_0^{-2}$ при малых n_0 и стремится к n_0^{-3} для $n \rightarrow \infty$. Для кубического полупроводника с вырожденной валентной зоной диамагнитный сдвиг исследован по теории возмущений в [8] только для $n_0 = 1, 2$. Если полагать, что порядок величины сдвига в нашем случае соответствует простому полупроводнику, то в первом приближении такое соотношение, дающее условие появления осциллирующего спектра, можно распространить на интересующие нас алмазоподобные полупроводники $A^{IV}B^{VI}$.

Особенно отчетливо переход от квадратичного по H диамагнитного сдвига к линейной зависимости, характеризующей поведение уровней Ландау или же с учетом слабой зависимости $R_{dc}(H)$ — диамагнитных экситонов, наблюдается при построении веерной диаграммы в логарифмических координатах (рис. 1). Здесь можно обнаружить тенденцию к возгоранию в магнитном поле более высоких ридберговских состояний — по крайней мере одного [5], так что, оценивая реаль-

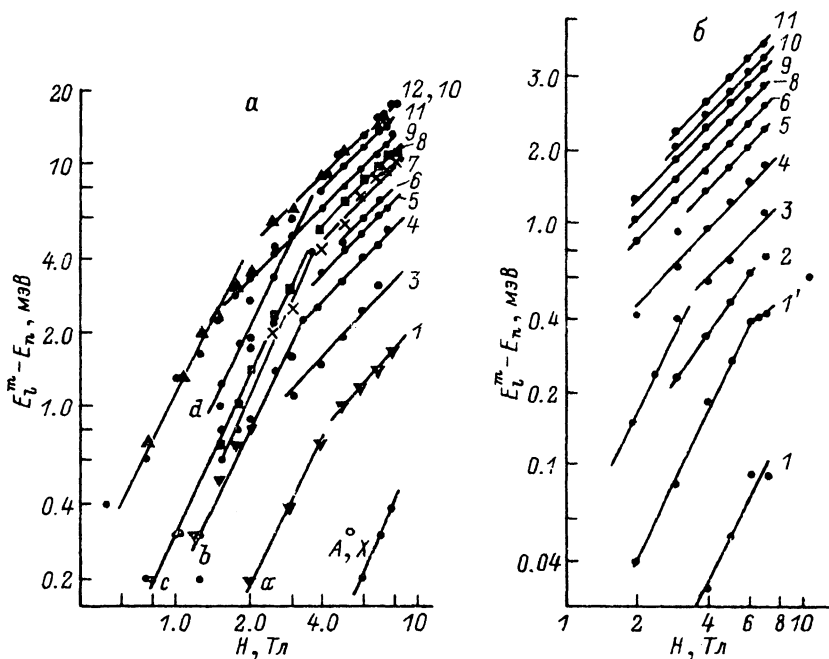


Рис. 1. Верные диаграммы в логарифмическом масштабе: *a* — σ^+ -спектр CdTe, *b* — σ^- -спектр ZnTe. $T = 2$ К.

Числа 1, 2, 3... — порядковые номера переходов (см. рис. 2). n_0 : *a*—1, *b*—2, *c*—3, *d*—4.

ный порог возникновения спектра ОМП по H , следует учитывать $n_0 = n_0^{\max} + 1$, где n_0^{\max} — максимальное число n_0 , характеризующее спектр при $H = 0$.

В спектрах ОМП изучаемых кристаллов наблюдается ряд особенностей, связанных с экситон-фононным взаимодействием. Прежде всего — это максимумы, обозначенные E_K в спектрах $H = 0$. Их энергетическое положение от магнитного поля практически не зависит вплоть до $H'_K(\omega) = 1.0 \div 1.8, 2.0 \div 2.3$ и $4.0 \div 4.5$ Тл для CdTe, ZnTe и ZnSe соответственно. При дальнейшем увеличении H дополнительное поглощение исчезает, а максимумы плавно «встраиваются» в верную диаграмму. Наблюдаются отдельные структуры типа «поляронной аномалии» Ларсеца—Джонсона, приводящие к расталкиванию уровней и неоднозначности положения перехода в спектре, а также сублинейное поведение максимумов спектра в верной диаграмме, не объяснимое в рамках представлений о непараболичности законов дисперсии электронов и легких дырок [9].

4. Общий анализ полученных спектров позволяет считать их при $\hbar\nu > E_g$ и $H > H'_K(\omega)$ спектрами диамагнитных экситонов. Введение коррекций на «поляронную аномалию» при помощи «спрямления» некоторых участков верной диаграммы и правильная расшивка спектров позволили бы приступить к анализу зонной структуры кристалла для получения согласованной системы параметров электронов и дырок, если бы мы располагали достоверной процедурой расчета энергий связи диамагнитных экситонов, «работающей» при $\beta \ll 1$. Такая процедура была использована в [2] и развита применительно к InP в [4]. Процедура основана на предположении о том, что само по себе возникновение квазилендауской структуры спектра свидетельствует о фактическом разделении переменных движения и возможности получения адекватного решения численным анализом одномерного уравнения Шредингера без ограничений на величину $\nu\beta$.

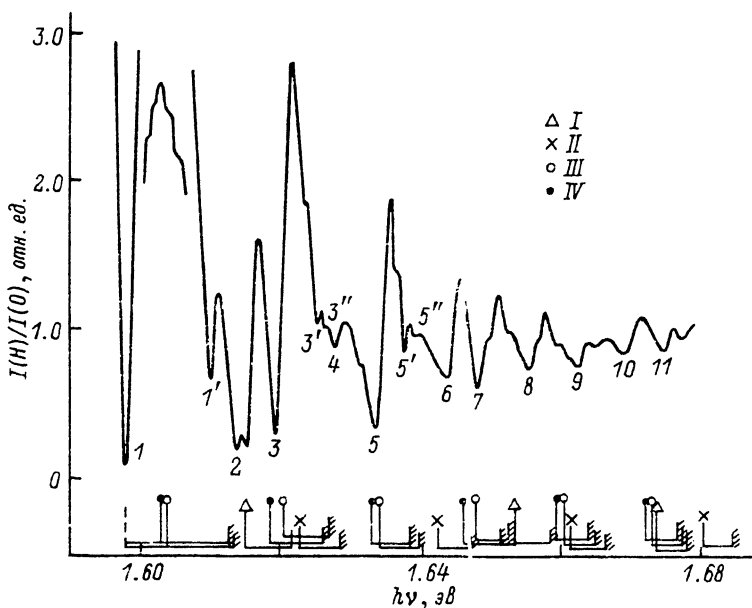


Рис. 2. Спектр осциллирующего магнитопоглощения (диамагнитных экситонов) CdTe при $T=2$ К и $H=7.5$ Тл. σ^+ -поляризация.

Вверху — экспериментальные переходы. Порядковые номера переходов те же, что и на рис. 1. Внизу — теоретический спектр, рассчитанный по методике, описанной в работе. Длина горизонтальной черты соответствует энергии связи диамагнитного экситона. Положение края диссоциации показано короткой вертикальной линией со штриховкой. Условные обозначения переходов: I — $a^+ \rightarrow a^c$, II — $b^+ \rightarrow b^c$, III — $a^- \rightarrow a^c$, IV — $b^- \rightarrow b^c$.

Для алмазоподобных полупроводников оно имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{\lambda n l}} \frac{d^2}{dz^2} + u_{l, M, \lambda}(z)\right) \psi(z) = \varepsilon \psi(z), \quad (1)$$

где $\mu_{\lambda n l}$ — приведенная продольная масса электрона и дырки с номером уровня Ландау n и серией λ ($\lambda = \pm 1/2; \pm 3/2$), а адиабатический потенциал имеет вид

$$u_{l, M, \lambda} = -\frac{e^2}{\chi_0} \frac{1}{L} \int_0^{2\pi} d\varphi \int \frac{d\xi}{\sqrt{2\xi^2 + z^2/L^2}} / \Phi_{lM}(\xi, \varphi, \lambda) /^2. \quad (2)$$

Здесь $\xi = \rho^2/2L^2$, $L = (c\hbar/eH)^{1/2}$ — магнитная длина, χ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, а усреднение кулоновского потенциала производится на волновых функциях Φ_{lM} , описывающих движение электрона и дырки в плоскости, перпендикулярной магнитному полю в алмазоподобном полупроводнике.

В [4] нижние состояния ДЭ, характеризующиеся главным одномерным квантовым числом $\nu=0, 1, 2$, находились вариационным методом, что дало точность в определении R_{de} для $\hbar\nu \gg E_g(H)$ не хуже 10%. Мы применили ту же процедуру и к случаю CdTe, ZnTe и ZnSe.

5. Спектры ОМП CdTe, ZnTe и ZnSe для фарадеевской геометрии эксперимента приводятся на рис. 2—4. Здесь же приводится расшифровка спектра с указанием серий ДЭ. Существенной особенностью этой расшифровки является отказ от принципа, согласно которому основное состояние ДЭ ($\nu=0$) всегда существенно интенсивнее возбужденных ($\nu=1, 2, \dots$). Этот принцип, очевидно, нарушается в тех случаях, когда в низкоэнергетической части спектра состояние,

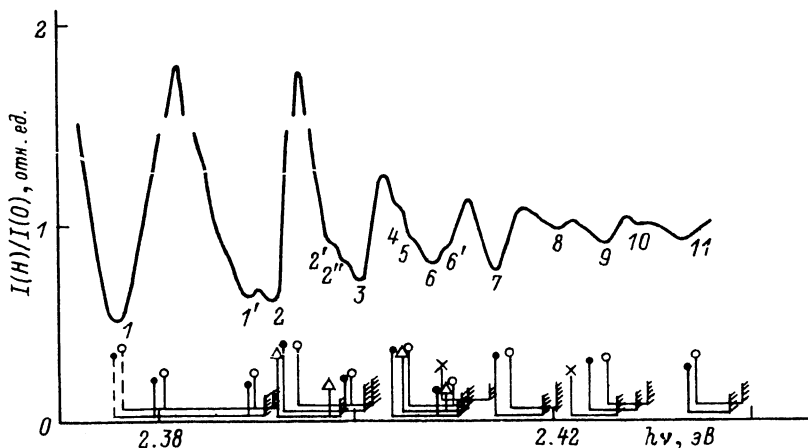


Рис. 3. Спектр осциллирующего магнитопоглощения (диамагнитных экситонов) ZnTe при $T = 2$ К и $H = 7.5$ Тл. σ^- -поляризация.

Условные обозначения те же, что и на рис. 2.

испытывающее диамагнитный сдвиг, растет в интенсивности соответственно магнитному сжатию радиуса состояния, но пересечения края диссоциации и перекачки в основное состояние следующего номера ДЭ еще не произошло. Это, по-видимому, имеет место в высокоэнергетической части при образовании интенсивного квазиконтинуума за счет разрушения возбужденных состояний ДЭ большого радиуса, например из-за их экранирования свободными носителями заряда.

Выполненная при помощи известных затравочных параметров расшифровка дает возможность установить эффективные массы электронов и дырок, производя предварительно коррекцию экспериментального спектра на вычисленные $R_{dc}(n, l, M, \nu)$. Для этого используем «квазициклотронный резонанс» (например, [10]) — будем сопоставлять края диссоциации переходов с одних и тех же уровней дырки на различные уровни электрона в σ^+ - и σ^- -спектрах или же с различных уровней дырок одной серии на один и тот же уровень электрона.

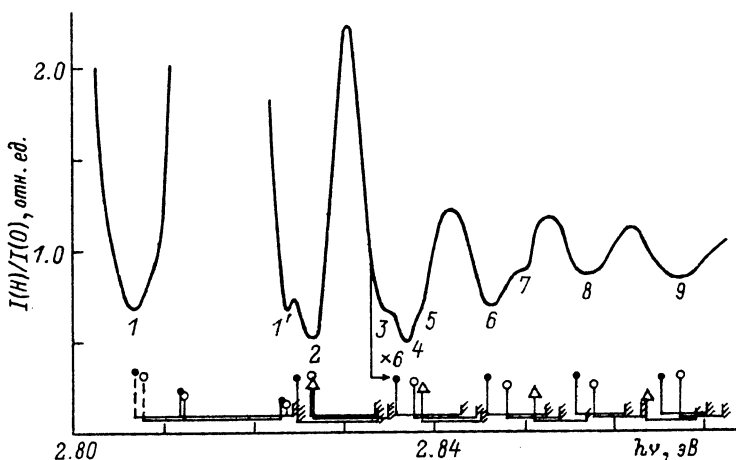


Рис. 4. Спектр осциллирующего магнитопоглощения (диамагнитных экситонов) ZnSe при $T = 2$ К и $H = 7.5$ Тл. σ^- -поляризация.

Условные обозначения те же, что и на рис. 2.

Для CdTe таким способом мы получили коэффициент непараболичности электрона $p_c \approx 0.04$ мЭВ⁻¹ и величину массы электрона на дне зоны проводимости $m_c^*(0) = 0.090 m_0$. Это заметно ниже известных из исследований циклотронного резонанса данных, но согласуется при учете поляронной поправки. Аналогичная процедура проделана для определения масс тяжелой и легкой дырок, значение которых составило $m_{hh}^* = 0.4 m_0$ и $m_{lh}^* = 0.11 m_0$ соответственно. Система параметров, следующая из нашего эксперимента при подгонке ко всему экспериментальному спектру ОМП методом, аналогичным [11], составляет: $E_g = 1.6065$ эВ, $\Delta_{SO} = 0.9$ эВ, $E_p = 23.3 \pm 3$ эВ, $\gamma_1 = 5.3$, $\gamma_2 = 1.9$, $\gamma_3 = 2.5$, $\bar{k} = 0.9$, $\bar{F} = -1.2$, при этом $m_c^* = 0.09 m_0$, $g_c^* = -1.5$, что находится в удовлетворительном согласии с известными данными, полученными из других экспериментов различными авторами.

Для ZnTe анализ при теоретическом коэффициенте непараболичности электрона $p_c \approx 0.023$ мЭВ⁻¹ дает массу электрона на дне зоны проводимости $m_c^*(0) = 0.115 m_0$. Это также хорошо совпадает с известными циклотронными массами при учете поляронной поправки. Непараболичностью легкой дырки можно пренебречь. Отбрасывая второй уровень, на котором легкая дырка еще «тяжелее» за счет квантовых эффектов, и усредняя последующие данные, получаем $m_{lh}^* = 0.18 m_0$, что также не противоречит известным результатам. Наконец, для тяжелой дырки получим увеличение от относительно «легкой» массы $m_{hh}^* = 0.37 m_0$ на уровне $n = 2$ до $0.53 m_0$ на пятом уровне. По-видимому, тяжелая дырка здесь еще не достигает своего квазиклассического предела $\sim 0.65 m_0$. Полученные данные свидетельствуют о возможности общей подгонки спектра с определением самосогласованного набора зонных параметров ZnTe (как, например, в [11]), однако уже затравочные параметры: $E_p = 20.7$ эВ, $\Delta_0 = 0.96$ эВ, $\gamma_1 = 4.1$, $\gamma_2 = 0.8$, $\gamma_3 = 1.6$, $\bar{k} = 0.3$, $F = N_1 = q = 0$ дают общее среднеквадратичное рассогласование теоретического и расчетного спектров на точку не более чем $\delta_j = 0.7$ мЭВ.

ОМП в кристаллах ZnSe удастся наблюдать лишь в очень узком интервале $\beta = 0.07 \div 0.2$. Это, к сожалению, ограничивает надежность получаемой информации, и для повышения точности необходимо либо расширение диапазона в сторону больших напряженностей магнитного поля, либо использование более совершенных образцов, в которых возможно наблюдение состояний $n_0 = 3.4$ при $H = 0$. Предварительная обработка данных показывает, что с полученными спектрами удовлетворительно согласуются следующие параметры: $E_p = 25.6$ эВ, $\Delta_0 = 0.43$ эВ, $\gamma_1 = 4.8$, $\gamma_2 = 0.7$, $\gamma_3 = 1.5$, $\bar{k} = 0.3$, $F = -1.0$; им соответствует эффективная масса электрона $m_{c_{\infty}}^* = 0.13 m_0$.

Следует заметить, однако, что определяемые из магнитооптических экспериментов эффективные массы являются высокочастотными или же «зонными» массами. В большинстве случаев более существенны низкочастотные «поляронные» массы $m_{c,v}^{**}$, заметно отличающиеся в A^{IV}B^{VI} от зонных [10]. При помощи фрелиховских констант для электронов и дырок $\alpha_{\Phi}^{a,b}$ мы можем произвести перенормировку масс (см., например, [11]). Тогда приводимые здесь параметры преобразуются в следующие: для CdTe $m_c^{**} = 0.093 m_0$, $\gamma_1^* = 4.15$, $\gamma_2^* = 1.5$, $\gamma_3^* = 2.0$; для ZnTe $m_c^{**} = 0.12 m_0$, $\gamma_1^* = 3.4$, $\gamma_2^* = 0.7$, $\gamma_3^* = 1.35$; для ZnSe $m_c^{**} = 0.15 m_0$, $\gamma_1^* = 3.4$, $\gamma_2^* = 0.5$, $\gamma_3^* = 1.1$. В частности, вычисление энергий связи экситонных серий следует производить, пользуясь этими «поляронными» параметрами, а не «зонными». Разница между ними не столь существенна, например, для соединений A^{III}B^V.

6. Выполнено исследование ОМП, возникающего в CdTe, ZnTe и ZnSe в промежуточном и слабом магнитных полях $\beta \ll 1$ в образцах с детектируемыми при $H = 0$ возбужденными состояниями экситона. Установлены детали генезиса

таких спектров и связь критического β^* , соответствующего началу наблюдения осцилляций, с n_0 , а также ряд других особенностей спектра магнитопоглощения, включая характерные для $A^{II}B^{VI}$ особенности, связанные с экситон-фононным взаимодействием. Обоснован и выполнен расчет спектра, включающий в себя расчет энергий связи ДЭ. Восстановление гипотетического, не наблюдаемого на практике спектра переходов между подзонами Ландау, позволяет установить на примере изучаемых кристаллов справедливость метода расчета и возможность точного анализа с его помощью зонной структуры широкозонных кристаллов $A^{II}B^{VI}$. Приводимые параметры зонной структуры удовлетворительно согласуются с полученными из других магнитооптических экспериментов; их следует рассматривать как предварительные, демонстрирующие прежде всего применимость такой методики.

Список литературы

- [1] Сейсян Р. П. Спектроскопия диамагнитных экситонов. М.: Наука, 1984. 272 с.
- [2] Abdullaev M. A., Coschug O. S., Kokhanovskii S. I., Seisyan R. P. // Cryst. Growth. 1990. V. 101. N 1—4. P. 802—807.
- [3] Никитин Л. П., Русанов И. Б., Сейсян Р. П., Язева Т. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 11. С. 3453—3456.
- [4] Кохановский С. И., Макушенко Ю. М., Сейсян Р. П. и др. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6. С. 1719—1734.
- [5] Абдуллаев М. А., Кохановский С. И., Кошуг О. С., Сейсян Р. П. // ФТП. 1989. Т. 23. № 7. С. 1160—1162.
- [6] Baldereschi A., Lipari N. O. // Phys. Rev. 1971. V. B3. N 2. P. 439—451.
- [7] Altarelli M., Lipari N. O. // Phys. Rev. 1974. V. B9. N 4. P. 1733—1736.
- [8] Kanskaya L. M., Kokhanovskii S. I., Seisyan R. P., Efros Al. L. // Phys. Stat. Sol. 1983. V. B118. P. 447—452.
- [9] Efros Al. L., Kanskaya L. M., Kokhanovskii S. I., Seisyan R. P. // Phys. Stat. Sol. 1982. V. B114. P. 373—384.
- [10] Алиев Г. Н., Кошуг О. С., Сейсян Р. П. // ФТТ. Наст. вып. С. 2400—2406.
- [11] Trebin H.-R., Rössler U. // Phys. Stat. Sol. 1975. V. B70. P. 717—720.

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

Поступило в Редакцию
19 февраля 1992 г.