

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PbSe. ПЕРЕХОДЫ В ВЫСШИЕ ЗОНЫ

Глобус Т. Р., Олеск А. О., Олеск С. А.

Из параллельных измерений оптического пропускания и отражения тонких поликристаллических пленок PbSe *p*- и *n*-типа на подложках из BaF₂ и стекла получены спектры поглощения α и диэлектрической проницаемости ϵ_2 в области высоких энергий $\hbar\omega$ до 1.45 эВ. Результаты проанализированы на основе установленных в предшествующих работах представлений о существовании помимо экстремумов зон в *L*-точках неэквивалентного семейства *X*-экстремумов как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. В полных спектрах поглощения выделено поглощение, связанное с переходами в высшие экстремумы зон, определены характер переходов, пороговые энергии и вероятности переходов. Установлено существование нескольких переходов, запрещенных по четности. Дополнительная информация о переходах получена из анализа производной $d(\epsilon_2\omega^2)/d\omega$. Приведены схема положения экстремумов зон с третьей по восьмую в точках *L* и *X*, а также полученные новые данные о четности зон.

Оптическое поглощение в PbSe, так же как и в других халькогенидах свинца, быстро возрастает в области фундаментального поглощения, где разрешены прямые переходы. По этой причине основные экспериментальные данные, связанные с переходами в высшие зоны, были получены из измерений спектров отражения в области энергий более 1.5 эВ. В халькогенидах свинца имеется пять валентных зон, запрещенная зона находится между зонами 5 и 6 [*L*(5) и *L*(6) на рис. 1]. Большинство расчетов зонной структуры в этих материалах дают положительную четность для зон от *L*(3) до *L*(5) и отрицательную четность для зон от *L*(6) до *L*(8) [1], и, таким образом, все оптические переходы между тремя верхними валентными зонами и тремя зонами проводимости разрешены. Однако до настоящего времени не удалось наблюдать большинства возможных переходов. По этой причине в работе Глоссера и др. [2] на основании данных по электроотражению, в которых не наблюдались переходы в критических точках для *L*, было предложено изменение четности зон. Согласно этому предположению, зоны *L*(5), *L*(7) и *L*(8) имеют одну четность, а зоны *L*(3), *L*(4) и *L*(6) — другую, что приводит к нескольким переходам, запрещенным по четности.

Ряд экспериментов указывает на возможное присутствие высших зон, близких по энергиям к зонам *L*(5) и *L*(6). Так, из измерений методом ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии с высоким разрешением установлено, что край валентной зоны в PbSe и в PbTe расположен на 18.25 ± 0.1 эВ выше атомного уровня свинца $5d^{10}$, тогда как энергия перехода с этого же уровня свинца в наименее разрешенное состояние зоны проводимости, по данным синхротронных радиационных измерений, равна 18.8 для PbSe и 18.65 эВ для PbTe. При этом переход в экстремум зоны проводимости *L*(6) запрещен по четности [3]. Таким образом, можно предположить существование экстремума в зоне проводимости, отстоящего от края валентной зоны на 0.55 ± 0.1 эВ в PbSe и 0.4 ± 0.1 эВ в PbTe. Прямые измерения оптических характеристик в области энергий до 1.5 эВ, о которых практически нет данных в литературе, позволяют прояснить ситуацию.

В настоящей работе получены спектры поглощения и показателя преломления в области энергий до 1.45 эВ на основе параллельных измерений оптического пропускания и отражения тонких поликристаллических пленок PbSe, напылен-

ных на подложки из BaF_2 и стекла. Метод определения спектров оптических характеристик основан на технике интерференционного анализа, изложенной в [4]. Измерения, проведенные на серии образцов различной толщины (от 0.3 до 0.75 мкм), показали, что интерференционные эффекты необходимо учитывать даже при пропускании на уровне $\sim 1\%$, когда интерференция визуально уже не заметна. Только в этом случае удастся получить воспроизводимые результаты, не зависящие от толщины пленки. Показатель преломления N определялся по положению интерференционных максимумов и минимумов в спектрах отражения в области энергий до 1 эВ и по абсолютному значению отражения в области больших энергий, где интерференция была подавлена.

На рис. 2 приведены спектры поглощения при комнатной температуре нелегированного образца p -типа с концентрацией $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1), а также образцов, легированных таллием (кривая 2) и индием (кривая 3) до концентрации $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Видно, что у нелегированного образца в области энергий $\hbar\omega \approx 0.4\text{--}0.5$ эВ значения коэффициента поглощения α выходят на плато на уровне $\sim 1.5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, что характерно для прямых разрешенных переходов. При $\hbar\omega \approx 0.5$ эВ наблюдаются ступенька и затем постоянное увеличение α с ростом $\hbar\omega$. Спектры поглощения легированных образцов существенно отличаются от кривой 1 вблизи края основного поглощения и затем в области больших энергий. Это различие связано с эффектами заполнения зон, ближайших к уровню Ферми, носителями и указывает с очевидностью на участие высших

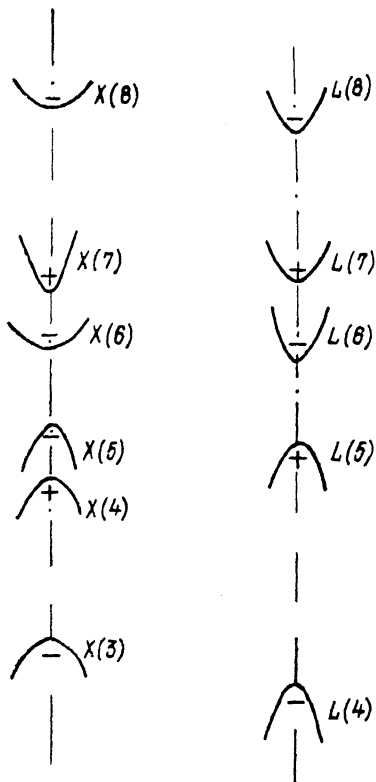


Рис. 1. Схема положения экстремумов зон (3)—(8) для PbSe в точках L и X .

зон. Результаты измерения спектров поглощения и показателя преломления позволили получить экспериментальный спектр диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_2 = \alpha \nu \lambda / (2\pi),$$

показанный на рис. 3. Здесь же приведены две кривые по данным теоретических расчетов зонной структуры [5, 6]. Различие в области энергий менее 0.3 эВ связано с тем, что расчетные кривые относятся к температуре 4 К. Однако и в остальной части спектра согласие можно считать лишь грубо приближенным. Кривая 2 лучше согласуется с экспериментом по абсолютной величине ϵ_2 , но существенно отличается по форме. Можно предположить, что в расчетах учтены не все возможные типы переходов в рассматриваемой области энергий. Это предположение подтверждается результатами работ [7, 8], в которых был проведен анализ спектров поглощения PbSe p - и n -типа в диапазоне энергий от 0.15 до 0.62 эВ в зависимости от температуры и концентрации носителей. Было установлено, что в спектрах присутствуют две основные компоненты поглощения α_1 и α_2 , связанные с прямыми межзонными переходами в двух неэквивалентных семействах зон (рис. 1). Компонента α_1 соответствует переходам между ближайшими экстремумами в точках L [переход $L(5)\text{—}L(6)$]. Компонента α_2 отвечает переходам между экстремумами, расположенными в других точках. По соотношению эффективной массы плотности состояний в одном и во всех экстремумах данного семейства было установлено, что оно принадлежит точкам X [переход $X(5)\text{—}X(6)$]. Значения ширины запрещенной зоны в точ-

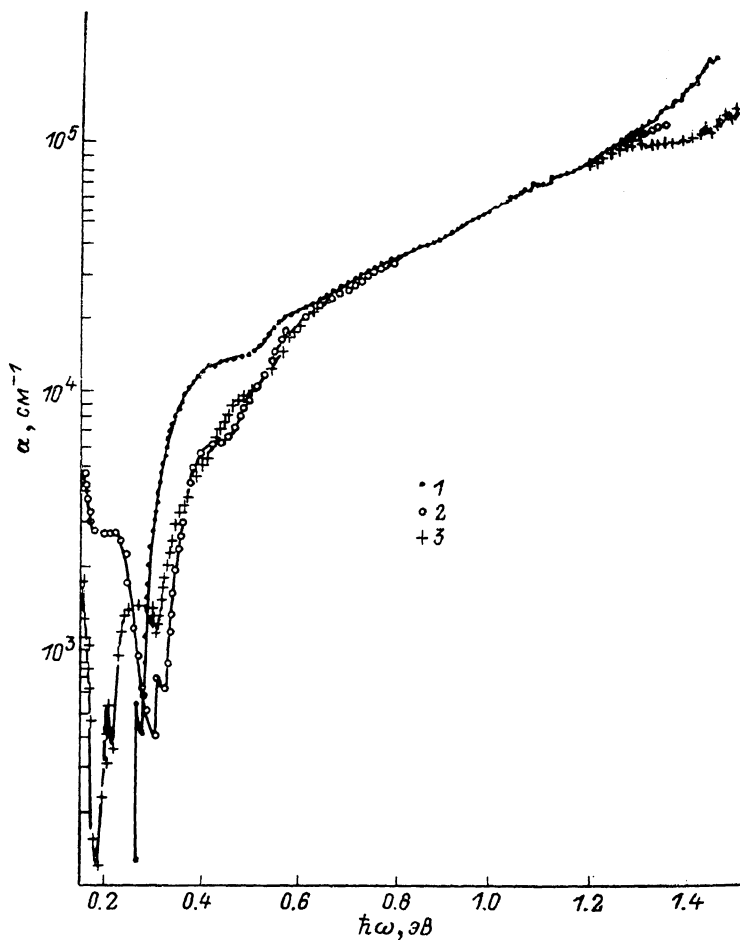


Рис. 2. Спектры оптического поглощения пленок PbSe толщиной от 0.3 до 0.75 мкм. 1 — нелегированный образец ($n \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$), 2 — легирован Tl ($n \approx 3.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), 3 — легирован In ($n \approx 3.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

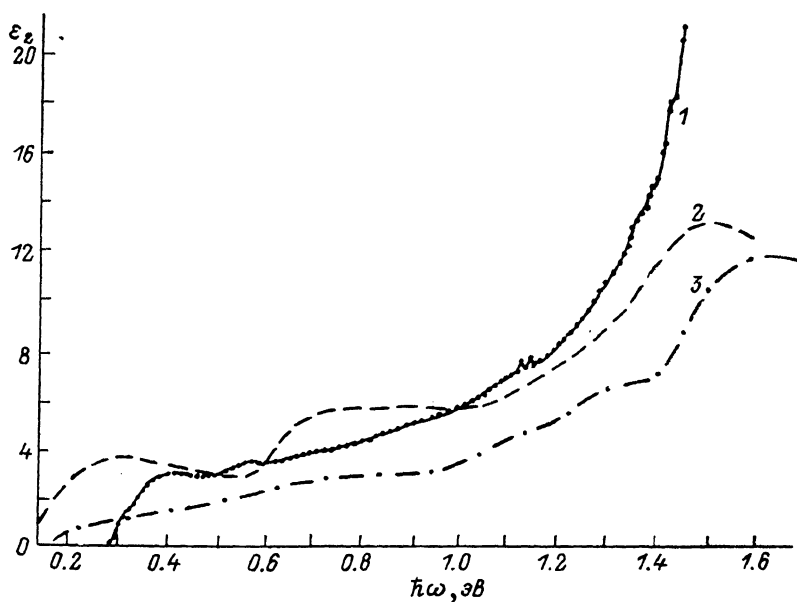


Рис. 3. Спектр мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 (нелегированные образцы). 1 — эксперимент; расчет: 2 — по [2], 3 — по [4].

как L и X при комнатной температуре очень близки: $E_{gl} = 0.290$ ($T = 310$ К) и $E_{gx} = 0.306$ эВ, а основное изменение взаимного положения экстремумов с температурой связано с перемещением по энергии экстремума валентной зоны L (5) с температурным коэффициентом $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К относительно X (5), так что при низких температурах ближайшими становятся L -экстремумы. Однако наблюдаемые полные спектры поглощения значительно сложнее, чем сумма составляющих ($\alpha_1 + \alpha_2$). Анализ той части дополнительного поглощения, которая не зависит от типа легирующей примеси, позволяет выделить оптические переходы, связанные с участием экстремумов высших зон. Этот подход был использован в данной работе при не слишком больших энергиях излучения $\hbar\omega \leq \leq 0.7$ эВ.

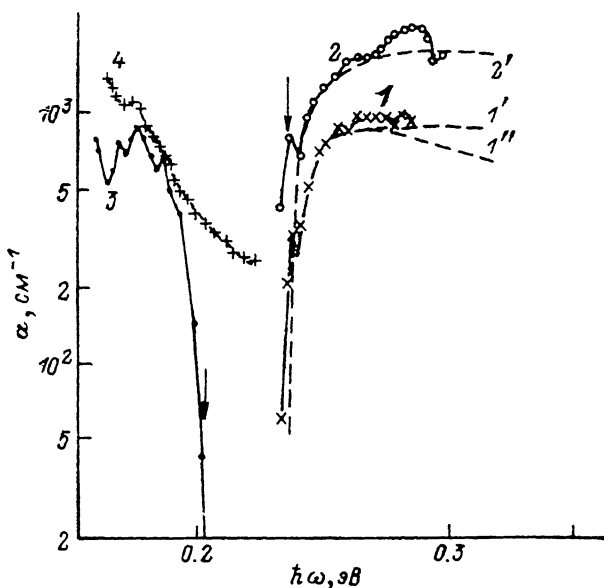


Рис. 4. Спектры внутрizonного поглощения.

Переходы между экстремумами зоны проводимости (1, 2) и валентной зоны (3, 4). Концентрация носителей (n, p) $\cdot 10^{18}$, см^{-3} : 1 — 5.5, 2 — 35 [In], 3 — 3 [Tl], 4 — 2 [V]. Штриховые кривые — расчет формы спектра по (1), (2). Уровень Ферми от экстремума X (ϵ), эВ: 1' — -0.029 , 2' — 0.04 . К: 1', 2' — 3.5, 1'' — 2.5.

На рис. 4 приведены две области дополнительного поглощения. Кривые 1 и 2 относятся к образцам n -типа, 3 и 4 — p -типа. Это поглощение находится за краем основной полосы и наблюдается в спектрах непосредственно. Совершенно очевидно, что такой вид спектров нельзя объяснить поглощением на свободных носителях. Полоса поглощения с коротковолновой границей вблизи ~ 0.2 эВ присутствует во всех образцах p -типа. В образцах, легированных Tl (кривая 3), коротковолновый край вблизи порога описывается зависимостью

$$(\alpha \hbar\omega)^{2/3} \sim (E_0 - \hbar\omega),$$

характерной для прямых запрещенных переходов, с пороговой энергией $E_0 = 0.202 \pm 0.01$ эВ. В нелегированных образцах p -типа коротковолновый край размыт из-за наложения поглощения на собственных дефектах решетки (кривая 4). Два разных типа переходов могут в данном случае иметь коротковолновую границу. Это переходы с резонансного уровня на фоне разрешенного спектра валентной зоны в вершину валентной зоны, заполненную дырками, и переходы из более глубоко лежащего экстремума валентной зоны в ту же вершину при условии, что нижний экстремум имеет большую эффективную массу, чем верхний экстремум. Поскольку наблюдаемая полоса поглощения не зависит от легирующей примеси, на глубине 0.2 эВ от вершины валентной зоны существует вторая валентная зона с той же четностью. Это предположение подтверждается существованием области дополнительного

поглощения при энергии излучения более 0.5 эВ (рис. 2). Форма этой полосы в образцах p -типа не зависит от концентрации дырок вплоть до $p=3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Экстраполяция зависимости $(a\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ дает пороговую энергию 0.508 ± 0.01 эВ. Таким образом, эта полоса соответствует вертикальным разрешенным переходам. В сильно легированных образцах n -типа эта полоса не наблюдается: Разность двух значений пороговой энергии дает ширину запрещенной зоны в точке X . Таким образом, полоса поглощения α_3 с пороговой энергией 0.508 эВ соответствует межзонным переходам $X(4) - X(6)$ на рис. 1. Энергия перехода слабо возрастает с ростом температуры с коэффициентом $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

В образцах n -типа за краем фундаментального поглощения также наблюдается дополнительная полоса независимо от типа легирующей примеси (кривая 1 на рис. 4 — нелегированный образец с концентрацией $\sim 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, кривая 2 — образец легирован In, $n \approx 3 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$). В отличие от образцов p -типа полоса имеет длинноволновую границу, и, следовательно, наблюдаемое поглощение можно связать с переходами из заполненных состояний на дне зоны проводимости в более высоко лежащую зону, но при условии, что масса плотности состояний в нижней зоне m_1 больше, чем в верхней зоне m_2 . В этом случае можно ожидать для прямых разрешенных переходов и параболических зон обычную корневую зависимость коэффициента поглощения α_0 от энергии

$$(a_0\hbar\omega)^3 = A (\hbar\omega - E_0) \quad (1)$$

при условии, что нижняя зона полностью заполнена электронами. Здесь A — константа, которая определяется взаимодействием зон и разностью значений обратных эффективных масс $A \sim \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right)$. Наблюдаемый спектр поглощения α должен зависеть от действительного заполнения нижней зоны

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_c - \mu}{kT}\right) + 1}, \quad (2)$$

где $E_c = (\hbar\omega - E_0)/K$, $K = 1 + (m_1/m_2)$, μ — уровень Ферми, отсчитанный от дна нижней зоны. Расчетные кривые на рис. 4 (штриховые кривые I' , I'' и $2'$) получены при значениях параметров $E_0 = 0.238$ эВ, $A^{1/2} = (5 \pm 2) \cdot 10^3$ см $^{-1}$ эВ $^{1/2}$ и $K = 2.5 \div 3.5$. Положение уровня Ферми не является подгочным параметром и определялось по величине концентрации носителей и значениям эффективных масс электронов в экстремумах $L(6)$ и $X(6)$ [8]. Форма расчетных кривых вблизи края слабо чувствительна к численному значению параметра K в указанных пределах. Соответствие расчетных кривых и экспериментальной формы края поглощения подтверждает предположение о том, что переходы разрешены и, следовательно, симметрия верхней зоны иная, чем у нижней. Напротив, переходы из валентной зоны в этот (более высоко лежащий) экстремум зоны проводимости должны быть запрещены вблизи порога. Тем не менее эти переходы удается наблюдать непосредственно в сильно легированных образцах n -типа, в которых все три компонента межзонных разрешенных переходов (α_1 , α_2 и α_3) сдвинуты в сторону больших энергий из-за заполнения электронами нижних экстремумов зоны проводимости $L(6)$ и $X(6)$. Дополнительное поглощение $\alpha_4 = \alpha_{\text{полн}} - (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$, где $\alpha_{\text{полн}}$ — полный коэффициент поглощения, подчиняется зависимости от энергии, характерной для межзонных запрещенных переходов,

$$(a\hbar\omega)^{3/2} = B (\hbar\omega - E_0). \quad (3)$$

Данные для всех образцов ложатся на одну прямую (рис. 5, кривая 1) с параметрами $B = (1.9 \pm 0.1) \cdot 10^3$ см $^{-3/2}$ эВ $^{-1/2}$ и $E_0 = 0.545 \pm 0.01$ эВ при условии, что в спектрах α_1 , α_2 и α_3 учитывается заполнение соответствующих зон. Разность значений пороговой энергии 0.545 эВ и энергии перехода между двумя экстремумами зоны проводимости 0.238 эВ дает опять значение ширины запрещенной зоны в точке X . Сделанное выше предположение о соотношении эффективных масс m_1 и m_2 согласуется с большим значением эффективной массы электронов в X -экстремумах $m_{a0x} = 0.55 m_0$, полученным в [8]. Таким образом, переход

с энергией 18.8 эВ, который наблюдался в синхротронных радиационных измерениях, по-видимому, является переходом в экстремум X (7).

Как видно на рис. 2 и 5, при энергиях $\hbar\omega > 0.5$ эВ характер спектра поглощения в довольно большом диапазоне определяется запрещенными переходами, причем быстрый рост α указывает на сильное взаимодействие зон при удалении от экстремумов. Вблизи энергии $\hbar\omega = 0.6$ эВ на кривой 1 (рис. 5) заметна слабая ступенька, которая, возможно, указывает на новый переход.

В области более высоких энергий не удается использовать тот же подход при анализе спектров поглощения. Дальнейший анализ основан на сравнении спектров нелегированных ($\alpha_{\text{полн}}$) и легированных (α_1) образцов в той области энергии излучения, где опять становятся существенными эффекты заполнения зон, ближайших к уровню Ферми. Как следует из сравнения кривых на рис. 2, при $\hbar\omega \approx 1.2$ эВ почти одновременно начинаются переходы из экстремумов валентной зоны (5) в высоколежащие экстремумы зоны проводимости, а также из

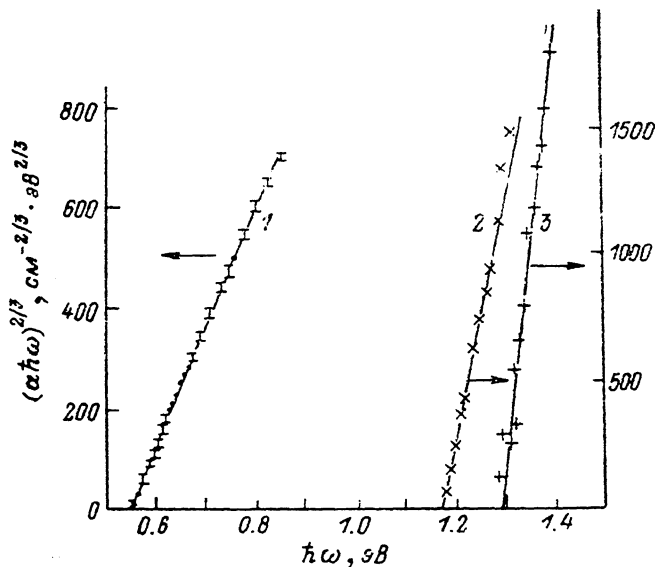


Рис. 5. Зависимость дополнительного поглощения α , связанного с запрещенными переходами в высшие зоны, от энергии излучения $\hbar\omega$.

1 — α_{04} , 2 — α_{05} , 3 — α_{06} .

глубоких валентных зон в экстремумы зоны проводимости (6). Очевидно, что поглощение, связанное с переходами в одну из высших зон (α_0) с пороговой энергией E_0 , можно найти, используя выражение

$$\alpha_0 = (\alpha_{\text{полн}} - \alpha_1) \left[\exp\left(\frac{E_0 - \mu}{kT}\right) + 1 \right], \quad (4)$$

где μ — положение уровня Ферми для легированного образца относительно экстремума, заполненного свободными носителями и участвующего в переходе, остальные величины те же, что и в формуле (2). Последовательный количественный анализ разности полного спектра поглощения и спектров для образцов n - и p -типа позволяет выделить еще четыре различных перехода в высшие зоны и установить их характер. В образцах p -типа (α_1 в данном случае — спектр образца, легированного In) удастся выделить два запрещенных перехода из глубоких валентных зон со спектрами поглощения α_5 и α_6 , которые подчиняются выражению (3). Результаты представлены в виде зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{2/3}$ от $\hbar\omega$ (рис. 5, кривые 2, 3). Линейные зависимости с параметрами $B_5 = (9.5 \pm 1) \times 10^3 \text{ см}^{-2/3} \cdot \text{эВ}^{-1/3}$, $E_{05} = (1.173 \pm 0.01) \text{ эВ}$, $B_6 = (1.7 \pm 0.1) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2/3} \cdot \text{эВ}^{-1/3}$ и $E_{06} = (1.293 \pm 0.01) \text{ эВ}$ получены при условии, что первый из этих переходов происходит в экстремум X (6), для которого $\mu_5 = 0.04 \text{ эВ}$, а второй — в экстре-

мум $L(6)$ и $\mu_6 = 0.09$ эВ. Результаты слабо чувствительны к численному значению K . Приведенные кривые получены при $K_5 = 3.5$ и $K_6 = 2$.

Аналогичный анализ разности $\alpha_{\text{полн}} - \alpha_{T1}$ позволяет выделить два прямых разрешенных перехода из экстремумов валентной зоны $X(5)$ и $L(5)$ в высоколежащие экстремумы зоны проводимости. Эти переходы характеризуются параметрами $A_7 = (5.8 \pm 1.0) \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}$, $E_{07} = (1.21 \pm 0.01) \text{ эВ}$, $A_8 = (2.7 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}$, $E_{08} = (1.25 \pm 0.01) \text{ эВ}$.

Дополнительная информация о переходах, которые не видны непосредственно в спектрах поглощения, была получена из анализа спектров производной $d(\epsilon_2 E^2)/dE$, где $E = \hbar\omega$, которая характеризует изменение межзонной плотности состояний. Такой спектр для нелегированного образца p -типа показан на рис. 6. Спектр исключительно насыщен структурами, которые, однако, не являются шумами, так как в большинстве случаев воспроизводятся в образцах одного типа. Присутствуют структуры, связанные с особыми точками энергетического спектра, а также с уровнями собственных дефектов и вводимых примесей в слу-

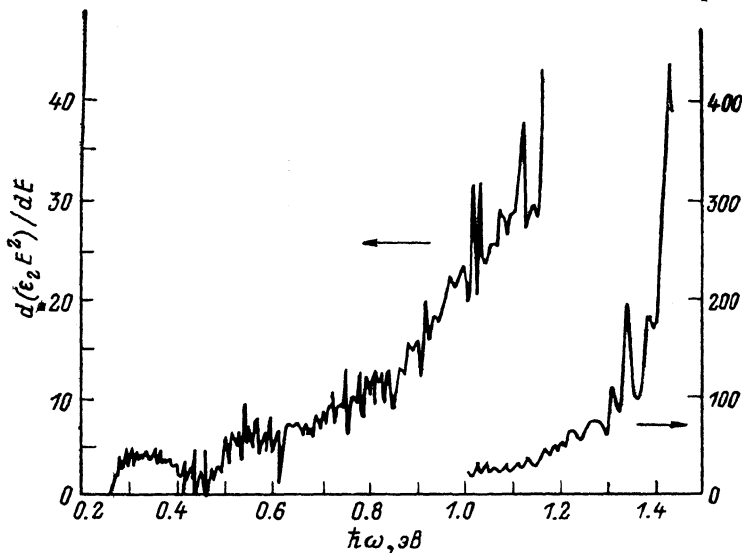


Рис. 6. Зависимость производной $d(\epsilon_2 E^2)/dE$, пропорциональной межзонной плотности состояний, от энергии излучения $E = \hbar\omega$ для нелегированного образца.

чае легирования. В ряде случаев, по-видимому, наблюдаются фоновые повторения пиков. Анализируя спектры производных совместно со спектрами поглощения и сравнивая спектры производных различных образцов, можно выделить целый ряд особых точек для собственного материала PbSe . Все полученные результаты сведены в таблицу. Схема экстремумов зон показана на рис. 1. Необходимо отметить, что интерпретация спектров производной значительно сложнее, чем спектров поглощения. Одна из причин связана с тем, что точность измерения не позволяет получить форму отдельной линии. Поэтому нельзя полностью исключить возможность отдельных ошибок при идентификации переходов. Из-за фоновых повторений значения пороговых энергий переходов определены с точностью до энергии фонона. Наименее достоверным является положение экстремума $L(7)$, хотя имеющиеся в литературе данные о переходе с энергией 1.6 эВ [5, 6, 10] хорошо согласуются с расчетной энергией перехода $L(4) - L(7)$.

Таким образом, нам представляется, что полученные результаты однозначно указывают на существование высших зон, которые ранее не были обнаружены. Порядок зон отличается от предполагавшегося ранее. Результаты данной работы согласуются с выводами работ [7, 8] о существовании в PbSe дополнительного семейства зон в точках, отличных от L .

В заключение авторы выражают глубокую признательность Б. А. Волкову и Л. А. Фальковскому за полезное обсуждение и ценные замечания.

Электронные переходы в PbSe

Идентификация перехода	Энергия, эВ	Характер перехода	Метод определения	Другие экспериментальные данные
Разрешенные переходы				
L(5)—L(6)	0.29	Межзонный	α	
X(5)—X(6)	0.306	»	α	
X(4)—X(6)	0.508	»	α	
L(5)—L(8)	1.212	»	α	
X(5)—X(8)	1.25	»	α	
X(3)—X(7)	1.41	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
X(4)—X(8)	1.45	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
L(4)—L(7)	1.598÷1.613	»	—	1.59 [5, 6] 1.6 [10]
X(6)—X(7)	0.238	Внутризонный	α	
L(6)—L(7)	0.305÷0.32	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
X(3)—X(5)	0.867	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
L(4)—L(5)	1.00	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
Запрещенные переходы				
X(5)—X(7)	0.544	Межзонный	α	
L(5)—L(7)	0.595÷0.61	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
X(4)—X(7)	0.75	»	$d\varepsilon_2/d\omega$	
L(4)—L(6)	1.293	»	α	
X(3)—X(6)	1.173	»	α	
L(4)—L(8)	2.215	»	—	} 1.97÷2.20 [5, 6]
X(3)—X(8)	2.117	»	—	
X(4)—X(5)	0.202	Внутризонный	α	
Неидентифицированные переходы				
	0.69	—	$d\varepsilon_2/d\omega$	
	0.725	—	—	
	0.88	M_0	—	
	0.965	M_0	—	
	1.03	M_0	—	
	1.08	—	—	
	1.125	M_1	—	
	1.345	—	—	
	1.39	—	—	
	1.43	—	—	

Список литературы

- [1] Martinez G., Cohen M. L., Schlüter M. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 25. P. 1746—1748.
- [2] Glosser R., Kinoshita J., Rennex B. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. N 17. P. 1027—1030.
- [3] Martinez G., Schlüter M., Cohen M. L., Pinchaux R., Thiry P., Dagneaux D., Petroff Y. // Sol. St. Commun. 1975. V. 17. N 1. P. 5—9.
- [4] Глобус Т. Р., Гельмонт Б. Л., Матвеевко А. В., Кондрашов В. Е., Гейман К. И. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. В. 5. С. 1926—1939.
- [5] Martinez G., Schlüter M., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 2. P. 660—670.
- [6] Kohn S. E., Yu. P. Y., Petroff Y., Shen Y. R., Tsang Y., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 4. P. 1477—1488.
- [7] Глобус Т. Р., Олеск А. О. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 4. С. 621—626.
- [8] Глобус Т. Р., Малькова Н. Д., Олеск А. О. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1572—1582.
- [9] Вейс А. Н., Кутейников Р. Ф., Кумзеров С. А., Уханов Ю. И. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 11. С. 2218—2221.
- [10] Kinoshita J., Glosser R. // Phys. Lett. 1974. V. 48A. N 5. P. 393—394.

Получена 9.07.1989
Принята к печати 14.07.1989