

ПОГЛОЩЕНИЯ НА СВЯЗАННЫХ И СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНАХ В $ZnP_2-D_4^8$

Сырбу Н. Н., Морозова В. И., Стратан Г. И.

Исследованы спектры поглощения и модулированного по длине волны поглощения при 77 К, спектры люминесценции при 2 К нелегированных и легированных Sb кристаллов $ZnP_2-D_4^8$, а также температурные зависимости люминесценции. Показано, что при одних и тех же энергиях происходят не прямые переходы в различные (B_0 , C_0 и D_0) связанные экситонные состояния с участием разных фононов. Спектры накладываются друг на друга, обуславливая сложную линейчатую структуру и создавая общий контур поглощения типа интерференционных спектров. Показано хорошее согласие энергий фононов с энергиями колебательных мод рамановского рассеяния, т. е. Г-фононов, что свидетельствует о локализации экстремума ν -зоны вблизи точки $k=0$ зоны Бриллюэна.

В полупроводниках с не прямой запрещенной зоной типа Si, Ge, GaP и др. обнаруживаются оптические переходы с поглощением и эмиссией фононов в свободную экситонную зону. При легировании кристалла мелкой примесью появляются примесные состояния, на которых локализуются связанные экситоны. С участием связанных экситонов также происходят не прямые переходы с поглощением и эмиссией фононов. Такие переходы достаточно убедительно получены при низких температурах во многих кристаллах, в том числе в GaP [1]. Непрямые переходы с поглощением и эмиссией фононов могут происходить одновременно (при одних и тех же фотонах) в зоны свободного и связанных экситонов. При этом поглощение в этих двух и других более независимых процессах может налагаться друг на друга и даже интерферировать.

Оптические свойства тетрагонального дифосфида цинка исследовались в работах [2-6], где установлен не прямой характер минимального энергетического зазора и определены величины E_g^u и энергии участвующих в переходе фононов. В настоящей работе получена новая информация об оптических переходах в области края поглощения. На рис. 1 представлены спектры λ -модулированного поглощения нелегированных кристаллов ZnP_2 в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ при 77 К (толщина кристалла $d \simeq 2$ мм). Обнаруженная при этом структура обусловлена не прямыми переходами с поглощением (a_1 и e_1) и эмиссией (a_2-a_6 и e_2-e_5) фононов (табл. 1).

Начало ступенек поглощения определялось по точке перегиба 1-й производной, как показано пунктиром на рис. 1 (в поляризации $E \perp C$).

В кристаллах $ZnP_2 (D_4^8)$, также как и в GaP, при 77 К в не прямых переходах с поглощением фононов наблюдается только одна полоса e_1 или a_1 . Это обусловлено низкой температурой кристалла. Кристалл практически не имеет избытка тепловой энергии при 77 К. Непрямой переход в экситонную зону при 77 К в поляризациях $E \parallel C$ и $E \perp C$ равен 2.2086 эВ (± 0.5 мэВ) (табл. 1).

При температуре 2 К экситонная ширина запрещенной зоны $E_{g, \text{ext}}$ для поляризаций $E \parallel C$ и $E \perp C$ равна 2.2085 эВ [2]. Как видно, при повышении температуры от 2 до 77 К энергетические интервалы $E_{g, \text{ext}}$ в обеих поляризациях изменяются незначительно. В этом температурном интервале при сопоставлении тонкой структуры спектров рамановского рассеяния и ИК поглощения можно

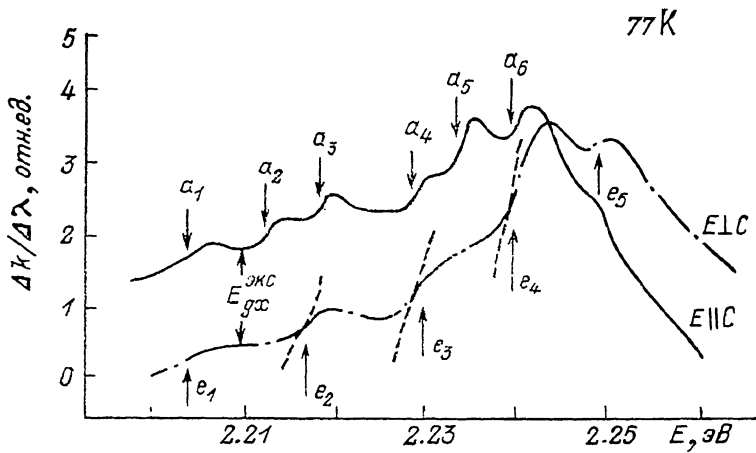


Рис. 1. Модулированные по длине волны спектры поглощения кристаллов $\text{ZnP}_2\text{-D}$ при 77 К.

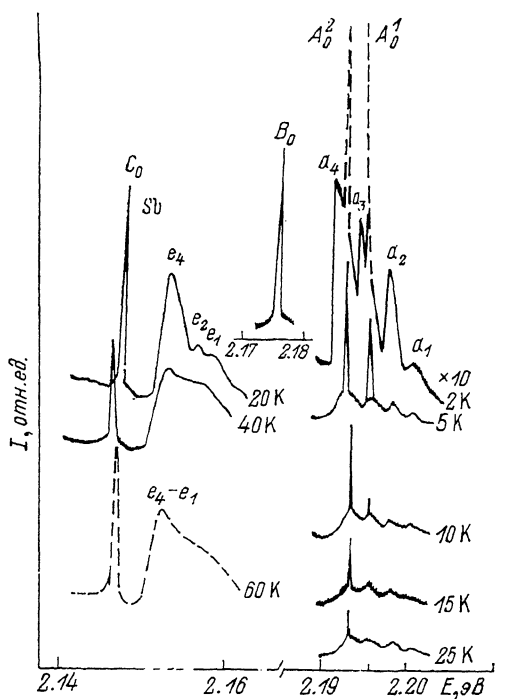
отметить, что колебательные моды изменяются по энергии также незначительно. Низкочастотные моды рамановского рассеяния при 77 и 300 К равны 58.5 см^{-1} , а высокочастотные моды изменяются на $1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ (461 см^{-1} при 300 К, 464 см^{-1} при 77 К). Изменение энергий фононов с температурой необходимо знать для детальной интерпретации результатов оптических исследований при 2 и 77 К.

Определение порогового значения $E_{гс}$, обусловленного свободными экситонами (2.2086 эВ), по модулированным спектрам при 77 К нами проведено с учетом низкотемпературных спектров люминесценции и краевого поглощения [5]. При отсутствии тонкой структуры люминесценции и поглощения интерпретация $\Delta k/\Delta \lambda$ была бы неоднозначной. В табл. 1 представлены значения энергий пиков (точек перегиба кривой $\Delta k/\Delta \lambda$), величины энергий фононов для обеих поляризацій. Величины энергий фононов, определенные из спектров $\Delta k/\Delta \lambda$, сопоставляются с энергиями колебательных мод рамановского рассеяния или ИК отражения, т. е. с величинами фононов в точке $\mathbf{k}=0$ зоны Бриллюэна. Для удобства в последних столбцах табл. 1 для каждой поляризацій приведены энергии фононов и индекс JR или R для данных, полученных из ИК отражения или рамановского рассеяния соответственно. Из табл. 1 видно, что величины энергий фононов, полученные разными методами, удовлетворительно согласуются. Следует отметить, что значение энергии перехода в свободную экситонную зону не изменяется при повышении температуры кристалла от 2 до 77 К. При 2 К в области начала поглощения обнаруживаются экситоны, связанные на трех центрах. Бесфононная линия самого коротковолнового связанного экситона дублетна ($A_0^1 - 2.1944$, $A_0^2 - 2.1913 \text{ эВ}$) и обнаруживается в области фононных повторений свободного экситона (рис. 2). Дублетная структура $A_0^1 - A_0^2$ наблюдалась в кристаллах CdP_2 [7], в ZnP_2 [2, 5] и присутствует практически во всех кристаллах ZnP_2 , полученных в разных лабораториях и в разное время. В [5, 7] предполагается, что экситон, состоящий из электрона со спином $1/2$ и дырки со спином $3/2$, связан на центре с аксиальной симметрией. При этом считается, что спин-орбитальное расщепление больше, чем расщепление, обусловленное кристаллическим полем. Мы предполагаем, что этот центр обусловлен собственными дефектами — вакансиями фосфора. Интенсивность линий $A_0^1 - A_0^2$ зависела от обработки кристаллов в парах фосфора. Повышение температуры от 2 до 25 К приводит к уменьшению интенсивности линий. При $T > 30 \text{ К}$ обе бесфононные линии не обнаруживаются. Фононные повторения свободного экситона a_1, a_2, a_3, a_4 и т. д. уширяются, но остаются, т. е.

Рис. 2. Фрагменты спектров фотолюминесценции кристаллов $ZnP_2-D_4^+$ при различных температурах в области бесфононных линий связанных экситонов A_0 , B_0 , C_0 .

обнаруживаются экспериментально вплоть до 50—60 К. Из этих данных можно сделать вывод, что при 77 К экситон $A_0^1-A_0^2$, связанный на аксиальном центре, полностью диссоциирован. На энергетическом расстоянии 15.6 мэВ от A_0^2 наблюдается бесфононная узкая линия B_0 связанного экситона на центре, природа которого неясна [5]. При повышении температуры до 77 К бесфононная линия сохраняется, но уменьшается по интенсивности. При энергиях 2.1447 эВ обнаруживается третья бесфононная линия C_0 экситона, связанного на атомах Sb. Эта бесфононная линия также расщеплена на 0.3 мэВ. С повышением температуры до ≈ 40 К интенсивность C_0 уменьшается почти в 2 раза, а сама линия смещается в длинноволновую область (2.1436 эВ). Дальнейшее повышение температуры до 60—77 К приводит к увеличению интенсивности бесфононной линии C_0 до прежнего уровня и смещению в коротковолновую область (2.1441 эВ). Подобных закономерностей на экситонах A_0 и B_0 не обнаруживается. Разная величина расщепления, разное поведение этих линий с изменением температуры свидетельствуют о том, что эти три экситона бесспорно имеют разную природу. Одновременно с этим нужно отметить, что экситоны B_0 и C_0 проявляются в оптических спектрах при 77 К. Широкие (по сравнению с бесфононными линиями C_0 , B_0 , A_0) полосы e_1 , e_2 и e_4 являются фононными повторениями свободного экситона. Они обусловлены высокоэнергетическими фононами 54.1 (e_1), 55.6 (e_2), 57.6 (e_3) и 59.6 (e_4) мэВ. В рамановском рассеянии при 77 К обнаруживаются колебательные моды 430, 464 и 480 cm^{-1} (соответственно 53.3, 57.5, 59.6 мэВ). Эти величины хорошо согласуются с данными люминесценции [5]. С повышением температуры до 77 К в спектрах люминесценции эти линии наблюдаются в виде широкой размытой полосы e_4-e_1 (рис. 2). Следовательно, фононные повторения свободного экситона и линии связанных экситонов B_0 и C_0 формируют структуру прикраевого поглощения кристаллов ZnP_2 при 77 К.

Легирование монокристаллов ZnP_2 сурьмой (0.2 от %) смещает край поглощения в длинноволновую область [5]. Спектры пропускания кристаллов $ZnP_2 : Sb$ представлены на рис. 3. В области 2—2.2 эВ обнаруживается особенность E_* (2.1800 эВ). Для чистых кристаллов край поглощения изменяется, как показано пунктирной линией. Точка перегиба E_* обусловлена наличием связанных экситонов B_0 и C_0 . Поглощение на связанных экситонах примыкает к краю межзонного поглощения и поглощению на свободном экситоне. На вставке справа выделена примесная полоса B_0^{sc} . Уровни связанных экситонов, обнаруженных при 2 К по спектрам люминесценции и поглощения, представлены на вставке слева (рис. 3). На вставке приведены также энергетические расстояния между уровнями при температуре 2 К. При температуре 77 К положение уровней практически не изменяется, за исключением того, что А-экситон диссоциирован.



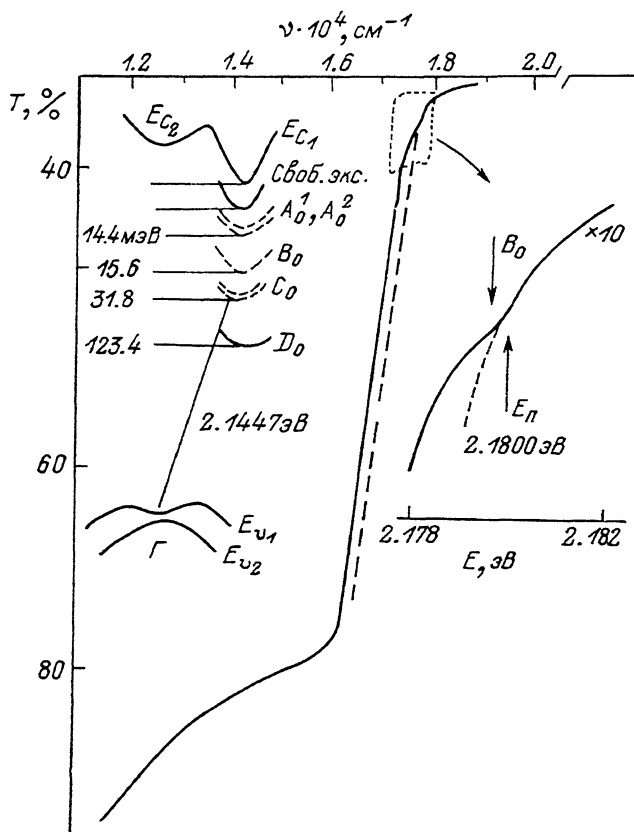


Рис. 3. Спектры поглощения при 77 К и уровни связанных экситонов в кристаллах $\text{ZnP}-D_1$.

На рис. 4 приведены λ -модулированные спектры поглощения нелегированных (кривая *a*) и легированных сурьмой (кривые *b*, *в*) кристаллов ZnP_2 в поляризации $E \perp C$ для образцов толщиной 2 мм (*в*), 500 мкм (*a*) и 200 мкм (*b*). На легированных кристаллах в спектрах λ -модулированного поглощения в области 2.1–2.3 эВ обнаруживаются широкие пики 1, 2 и 3. На эти пики накладываются более узкие полосы. Тонкая структура λ -модулированных спектров поглощения легированных кристаллов (кривая *b*) по сравнению со структурой нелегированных кристаллов (кривая *a*) смещена в длинноволновую сторону, что согласуется с результатами, представленными на рис. 3, а также в [5]. Таким образом, структуру полос λ -модулированного поглощения при 77 К (кривая *b*) следует рассматривать с учетом существования не прямых переходов в свободную экситонную зону и экситонные зоны связанных экситонов B_0 и C_0 . Экситон A при этих температурах диссоциирован.

Спектральное распределение поглощения для непрямых переходов в экситонную зону с поглощением и эмиссией фононов имеет вид

$$K(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g + E_{p1} + E_{\text{ext}1})^2}{e^{E_{p1}/kT} - 1} + \frac{A(\hbar\omega - E_g - E_{p1} + G_{\text{ext}1})^2}{1 - e^{-E_{p1}/kT}} + \frac{A'(\hbar\omega - E_g + E_{p2} + G_{\text{ext}2})^2}{e^{E_{p2}/kT} - 1} + \frac{A'(\hbar\omega - E_g - E_{p2} + G_{\text{ext}2})^2}{1 - e^{-E_{p2}/kT}}. \quad (1)$$

Первые два слагаемых определяют непрямые переходы с поглощением и эмиссией фонона E_{p1} в экситонную зону $G_{\text{ext}1}$, а последние два слагаемых опреде-

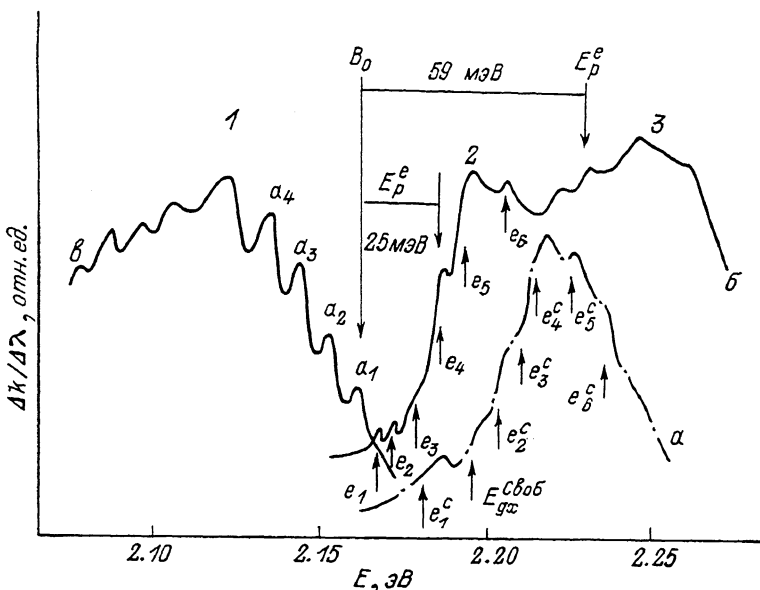


Рис. 4. Модулированные по длине волны спектры поглощения нелегированных кристаллов ZnP_2 (а), легированных сурьмой (б, в) для толщин $d=500$ мкм (а), 200 мкм (б) и 2 мм (в).

ляют непрямые переходы с поглощением и эмиссией фонона E_{p2} в экситонную зону $G_{ext 2}$. Выражение (1) показывает, что возможны оба перехода одновременно в экситонные зоны $G_{ext 1}$ и $G_{ext 2}$ соответственно при условии, что

$$E_{p1} = G_{ext 1} - G_{ext 2} + E_{p2}.$$

При этом непрямые переходы с поглощением фононов определяются следующими слагаемыми:

$$K(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_g + E_{p1} + G_{ext 1})^2}{e^{E_{p1}/kT} - 1} + \frac{A'(\hbar\omega - E_g + E_{p2} + G_{ext 2})^2}{e^{E_{p2}/kT} - 1} = K_{a1}(\hbar\omega) + K_{a2}(\hbar\omega).$$

Поглощение, описываемое обоими слагаемыми, — это два независимых процесса, происходящих в первую и вторую экситонные зоны соответственно. В кристаллах ZnP_2 при температуре 77 К энергетическое расстояние между уровнем свободного ($G_{ext 1}$) и связанного B_0 ($G_{ext 2}$) экситонов равно 30.0 мэВ, а оптические фононы достигают величины энергии 59.5 мэВ. Следовательно, условия $E_{p1} = G_{ext 1} - G_{ext 2} + E_{p2}$ удовлетворяют экситонные уровни B -экситона и свободного экситона. Таким образом, тонкая структура кривой б объясняется непрямыми переходами в зону B_0 -экситона с эмиссией фононов малых энергий, а полосы 2 и 3 — также непрямые переходы в B_0 -экситонную зону с эмиссией других — высокоэнергетических фононов. Поглощение с эмиссией 2-х и более фононов в одну экситонную зону описывается выражением

$$K_e(\hbar\omega) = \frac{A(\hbar\omega - E_{g'x} + E_{p1} + G_{ext 1})^2}{e^{E_{p1}/kT} - 1} + \frac{A'(\hbar\omega - E_{g'x} + E_{p2} + G_{ext 2})^2}{e^{E_{p2}/kT} - 1} + \dots \quad (2)$$

В кристалле ZnP_2 , как известно, в элементарной ячейке большое количество ($N=24$) атомов, что обуславливает большое количество колебательных мод разной симметрии [4-6] в широкой области энергий. Полярных колебательных мод симметрии E (Γ -фононы), активных в рамановских и ИК спектрах, обна-

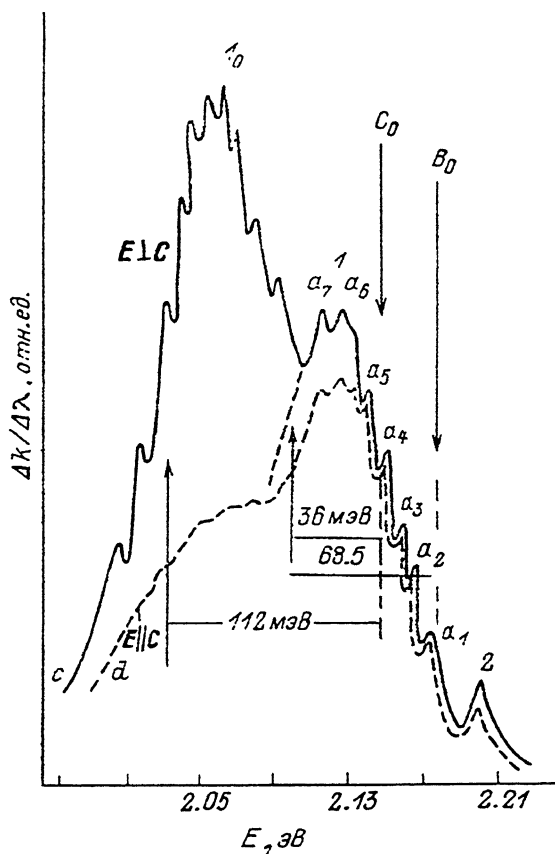


Рис. 5. То же для образцов, легированных Sb, толщиной $d=3$ мм.

руживается 18: 7.3, 10.6, 13.4, 13.9, 16.4, 16.9, 22.4, 22.8, 25.4, 29.0, 31.1, 34.7, 40.0, 41.9, 45.0, 53.3, 57.5, 59.5 мэВ. При таком наборе колебательных мод вполне могут обеспечиваться условия перехода при одних и тех же энергиях в экситонную зону с участием разных по величине фононов, например, с участием большого и несколько меньшего по энергии фонона. Эти два процесса накладываются друг на друга, при этом поглощение может проявиться как суммарное или даже как интерферирующее. Такой процесс должен был бы обнаруживаться как в чистых кристаллах, так и в легированных. В эксперименте спектры, похожие на интерференцию спектров поглощения, проявляются только на легированных кристаллах в области прозрачности (кривая ϵ), т. е. в области переходов в экситонную зону сурьмы C_0 и зону B_0 . Пики e_1-e_8 и т. д. на кривой ϵ расположены не так равномерно, как это должно наблюдаться в интерференционных спектрах, например, на кривой ϵ . Полоса 2 (точка перегиба кривой $\Delta k/\Delta \lambda$ без учета тонкой структуры) обусловлена оптическими непрямыми переходами в B_0 -экситонную зону с эмиссией фонона 25 мэВ, а полоса 3 — с эмиссией фононов с энергией 59 мэВ (± 1.0 мэВ). Тонкая структура в рамках рассматриваемой модели объясняется нами непрямыми переходами в экситонную зону B_0 — 2.1766 эВ с эмиссией фононов 10.6 (e_1), 14.1 (e_2), 21.2 мэВ (e_3) и т. д. (табл. 1). Одновременно с таким процессом возможны и альтернативные переходы в свободную экситонную зону $E_{gx}=2.2086$ эВ. В последнем случае часть полос e_1-e_3 может рассматриваться как не прямые переходы в экситонную зону с поглощением фононов, а последующие полосы e_6-e_8 — с эмиссией фононов (табл. 1). Полученные значения энергий фононов

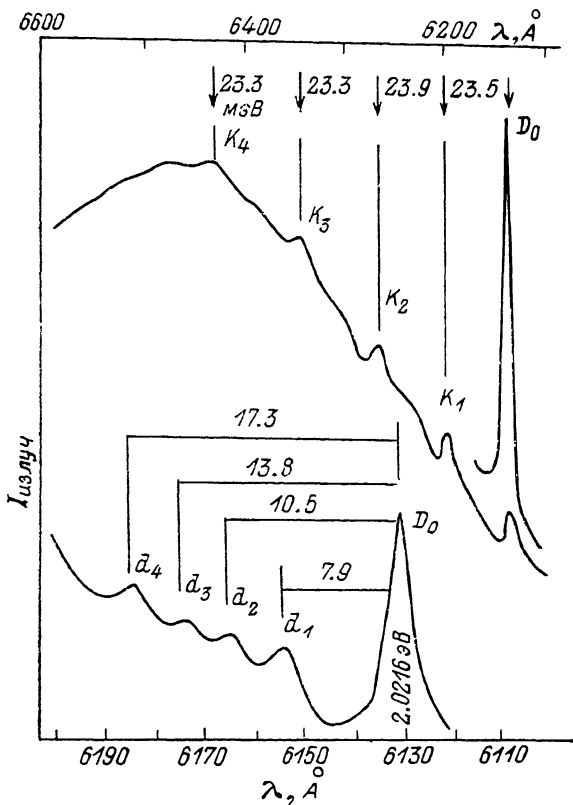


Рис. 6. Спектры люминесценции $\text{ZnP}_2\text{-D}_2^2$ при 2 К в области 6000—6600 Å.

в последнем случае хуже согласуются с данными КР и ИК практически для всех полос. Фононы, полученные из альтернативного рассмотрения, имели бы энергии 17.9, 5.9, 2.3 мэВ и др. Однако они в колебательном спектре отсутствуют. В ZnP_2 в $k=0$ фононов с такими энергиями нет.

Анализируя спектры $\Delta k/\Delta \lambda$ (рис. 4, кривая *e* и рис. 5), можно заметить, что в этих спектрах обнаруживаются полосы a_1 — a_4 и т. д., расположенные эквидистантно. Последние огибают полосы I и I_0 . Можно предположить, что наблюдаемые спектры обусловлены интерференцией световых лучей в области прозрачности при измерении поглощения плоскопараллельных пластин. Этот механизм отбрасывается нами, так как подобные спектры наблюдаются только на легированных кристаллах, которые специально изготавливались неплоскопараллельными, толщиной $d \sim 2$ —3 мм. В этой области энергий при 77 К не диссоциирован C_0 -экситон, связанный на сурьме. На рис. 5 представлены положения бесфононных линий экситонов B_0 и C_0 . Можно предположить, что интерференция поглощения происходит при оптических не прямых переходах в экситонные зоны C_0 и B_0 с поглощением фононов. Поглощение на этих двух центрах имеет примерно равные величины. Полоса I обусловлена непрямым переходом в зону C_0 (Sb) с поглощением фонона 36 мэВ или в зону B_0 с поглощением 2 фононов с суммарной энергией 68.5 мэВ. Переход с участием 2 фононов в данном случае нам представляется менее вероятным. Полоса I_0 объясняется непрямыми переходами в зону C_0 -экситона, связанного на Sb, с поглощением 2 фононов с суммарной энергией 112 мэВ (например, $59.0 + 53.3 = 112.3$ мэВ) или с переходом в B_0 , но с поглощением 3 фононов. Переход с поглощением 3 фононов нам представляется также менее вероятным.

На рис. 5 представлены модулированные по длине волны спектры поглощения в поляризациях $E \perp C$ и $E \parallel C$. В поляризации $E \parallel C$ полоса I_0 практически не обнаруживается по сравнению с поляризацией $E \perp C$. По-видимому, это связано с запретом, накладываемым правилами отбора на участие 2 фононов в непосредственном переходе в этой поляризации.

Тонкая структура модулированных спектров поглощения в легированных кристаллах может быть объяснена фононными повторениями бесфононной экситонной линии B_0 . В последнем случае полоса a_2 обусловлена переходами с поглощением одного фонона, a_3 — с поглощением 2 фононов и т. д. (табл. 2). В этом случае фонон, участвующий в этом переходе, обладает энергией 7.1—7.4 мэВ. Следовательно, можно считать, что в этом процессе задействован самый малоэнергетический Γ -фонон, энергия которого по данным КР равна 7.2 мэВ. Тонкая структура, огибающая полосу I_0 , может быть рассмотрена как фононное повторение S_0 -экситона. Эта модель подтверждается спектрами люминесценции кристаллов ZnP_2 , легированных сурьмой (рис. 6). В спектрах люминесценции наблюдается структура, обсужденная в [2]. В этих же образцах в области 6100—6600 Å обнаруживается тонкая структура, также обусловленная связанными экситонами. Природа этого центра неизвестна. Бесфононная линия D_0 обнаруживается при 2.0216 эВ, а ее фононные повторения K_1 , K_2 , K_3 и K_4 происходят с участием фонона с энергией 23.3—23.9 мэВ. В спектрах КР обнаруживаются колебательные моды с энергиями 22.8 и 25.4 мэВ, которые наиболее близки к указанной величине 23.3—23.9 мэВ. Одновременно с этим наблюдаются фононные повторения бесфононной линии D_0 с участием малоэнергетических фононов 7.9, 10.5, 13.8, 17.3 мэВ (табл. 2). Эти полосы присутствуют в энергетическом интервале D_0 — K_1 . Этот экситонный центр обнаружен в [2], где замечена эквидистантная повторяемость бесфононной линии с участием фонона 23.7 мэВ.

Таким образом, в кристаллах со сложной кристаллической решеткой и большим числом колебательных мод и мелких примесных состояний, на которых связаны экситоны, структура прикраевого поглощения формируется многими оптическими переходами. Спектры поглощения на этих переходах накладываются друг на друга и напоминают эффекты интерференции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Hopfield J. J., Dean P. J., Thomas D. G. // Phys. Rev. 1967. V. 158. P. 748—754.
- [2] Rubenstein M., Dean P. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 4. P. 1777—1786.
- [3] Сырбу Н. Н., Станов И. Г., Морозова В. И., Кисосев В. К., Пеев Л. Г. // Proc. I Int. Symp. Phys. Chem. II—V Comp. Mogilany. Poland, 1980. P. 237—242.
- [4] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений группы $A^{II}B^V$. Кишинев, 1983. 155 с.
- [5] Сырбу Н. Н., Морозова В. И., Стратан Г. И. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 10. С. 1771—1777.
- [6] Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П. // ФТП. 1975. Т. 17. В. 6. С. 1638—1641.
- [7] Bindemann R., Fisher H., Kreher K., Syrбу N. N. // Phys. St. Sol. (b). 1975. V. 69. N 2. P. K79—K84.

Кишиневский политехнический институт
им. С. Лазо

Получена 16.07.1991
Принята к печати 18.07.1991