

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ СВЯЗАННОГО ЭКСИТОНА В ТЕТРАГОНАЛЬНОМ ДИФОСФИДЕ ЦИНКА

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

Изучение низкотемпературных спектров люминесценции, снятых в различной геометрии кристалла относительно направления волнового вектора падающего излучения, показало существование седлообразного потолка валентной зоны в окрестностях $\mathbf{K}=0$ в монокристаллах тетрагонального дифосфида цинка. По исследованию спектров поглощения и излучательной рекомбинации определены энергии связи свободного (2.2085 эВ) и связанных [A (2.1943 эВ), B (2.1765 эВ), C (2.1447 эВ)] экситонов, а также величины энергий фононов. Бесфононные линии связанных экситонов A_0 и C_0 расщеплены на 2.2 и 0.3 мэВ соответственно. Получены расщепления синглет-триплетных состояний связанных экситонов в магнитном поле и их полевые зависимости. Определен спектроскопический фактор расщепления $g=1.9$.

Оптические свойства тетрагонального дифосфида цинка исследовались в работах [1-3], где установлен не прямой характер минимального энергетического зазора и определены величины E_g^n и энергий участвующих в переходе фононов. В настоящей работе получена новая информация об оптических переходах в области края поглощения.

На рис. 1 показано краевое поглощение α -ZnP₂ при 2, 77 и 300 К для двух поляризаций падающего излучения. Кривые поглощения при комнатной температуре пологие, без видимых особенностей. При 77 К рост поглощения пологий в длинноволновой области и более резкий при высоких значениях коэффициента поглощения. Кривые, снятые в поляризованном свете, пересекаются в точках P_1 (2.195 эВ) и P_2 (2.340 эВ).

При температуре 2 К кривая поглощения имеет три участка с разными наклонами. На рис. 1 видны рост поглощения в длинноволновой области, затем более пологий участок в интервале энергий 2.30—2.38 эВ и дальнейший резкий рост поглощения в области 2.40 эВ, где коэффициент поглощения достигает величин 10^3 — 10^4 см⁻¹. Начало каждого из этих участков характеризуется энергиями $E_{g1}^n=2.21$, $E_{g2}^n=2.30$, $E_g^n=2.40$ эВ. Более подробно эти участки показаны на рис. 2. На кривых *a*, *б* в области малых коэффициентов поглощения видна ярко выраженная ступенчатая структура в обеих поляризациях. Эти кривые хорошо описываются теоретической зависимостью $K(h\nu)$ для разрешенных не прямых переходов, причем E_{g1}^n — пороговое значение бесфононного непрямого перехода в экситонную зону, а пороги $a'_1-a'_4$ и $b'_1-b'_4$ обусловлены переходами с эмиссией фононов. Энергетические положения показанных на рис. 2 особенностей приведены в табл. 1.

В области $h\nu > 2.25$ эВ в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ наблюдается вторая группа ступенек C_1-C_4 , которые можно интерпретировать как не прямые переходы с эмиссией фононов в более высокоэнергетическую экситонную зону 2.274 эВ (рис. 2, кривая *в*). В области высоких коэффициентов поглощения зависимость $K(h\nu)$ хорошо описывается выражением для прямых разрешенных переходов, если использовать величины $E_g^n=2.455$ эВ, $A=4.5 \cdot 10^4$ эВ^{1/2}/см для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $E_g^n=2.402$ эВ, $A=4.7 \cdot 10^4$ эВ^{1/2}/см для $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (рис. 2, кривые *г*, *д*). Видно, что край поглощения в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ сдвинут в длинноволновую область

Т а б л и ц а 1

Энергетическое положение особенностей в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения (КП) нелегированных кристаллов α -ZnP₂

Обозначение	Фотолюминесценция			
	E C		E ⊥ C	
	энергия пика, эВ	энергия фонона, мэВ	энергия пика, эВ	энергия фонона, мэВ
E_{g1}^n	2.2085	Бесфон.	2.2085	Бесфон.
a_1	1.1995	8.6	2.1995	9.0
a_2	2.1976	10.9	2.1969	11.6
a_3	2.1937	14.8	2.1941	14.4
a_4	2.1913	17.2	2.1917	16.8
b_1	2.1873	21.2		
b_2	2.1852	23.3		
b_3	2.1838	24.7		
b_4	2.1830	25.5		

Полосы люминесценции (E ⊥ C)

c_1	2.1802	28.3	d_1	2.1731	35.4
c_2	2.1781	30.4	d_2	1.1706	37.9
c_3	2.1769	31.6	d_3	2.1697	38.8
c_4	2.1752	33.3	d_4	2.1687	39.0
c_5	2.1748	33.7			

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Обозначение	Поглощение			
	E C		E ⊥ C	
	энергия пика, эВ	энергия фонона, мэВ	энергия пика, эВ	энергия фонона, мэВ
E_{g1}^n	2.2085	Бесфон.	2.2085	Бесфон.
a_1'	2.2172	8.7	2.2180	9.5
a_2'	2.2208	12.3	2.2204	11.9
a_3'	2.2236	15.1	2.2232	14.7
a_4'	2.2292	20.7	2.2272	18.7
b_1'	2.2295	20.9		
b_2'	2.2324	23.9		
b_3'	2.2350	26.5		
b_4'	2.2376	29.1		

Полосы люминесценции (E ⊥ C)

f_1	2.1637	42.8	e_1	2.1544	54.1
f_2	2.1638	44.7	e_2	2.1529	55.6
f_3	2.1631	45.4	e_3	2.1509	57.6
f_4	2.1622	46.3	e_4	2.1489	59.6

относительно края поглощения в поляризации E || C. На рис. 2 (кривые e , $ж$) представлены излучательные спектры этого кристалла в коротковолновой области. Энергетические положения пиков люминесценции и перегибов на кривых поглощения приведены в табл. 1. Значения энергий пиков $a_1 - a_4$, $a_1' - a_4'$ располагаются симметрично относительно величины энергии $E_{g1}^n = 2.2085$ эВ, соответствующей минимальному непрямому переходу в экситонную зону. Полосы $b_1 - b_4$ и $b_1' - b_4'$ также удовлетворяют симметрии относительно энергии перехода E_{g1}^n .

Обзорный спектр люминесценции нелегированного кристалла α -ZnP₂ при 2 К для двух поляризаций падающего излучения показан на рис. 3, a , b . В спектре наблюдается большое количество линий, различающихся интенсивностью и полушириной. Энергетические положения линий представлены в табл. 1. Смещения линий при изменении поляризации не обнаружено. Анализ формы спектров люминесценции свидетельствует о том, что в области 2.11—2.21 эВ присутствуют полосы двух типов. Узкие и интенсивные линии A_0^1 , A_0^2 , B_0 , C_0

с малой полушириной ($\sim 0.2-0.4$ эВ) накладываются на линии a_i, b_i, c_i и т. д., у которых полуширина на порядок больше.

Линии A_0^1 и A_0^2 объясняются нами бесфононными линиями экситона, связанного на аксиальном центре. Полосы a_i, b_i, \dots обусловлены прямыми переходами в зону свободного экситона с участием различных фононов. Они группируются в пакеты по три-четыре линии. Такое группирование наблюдается также в спектрах комбинационного рассеяния в $\alpha\text{-ZnP}_2$ [4] и объясняется однофононными процессами в кристаллической структуре этого материала. Энергии фононов, определенные по непрямому краевому поглощению и лю-

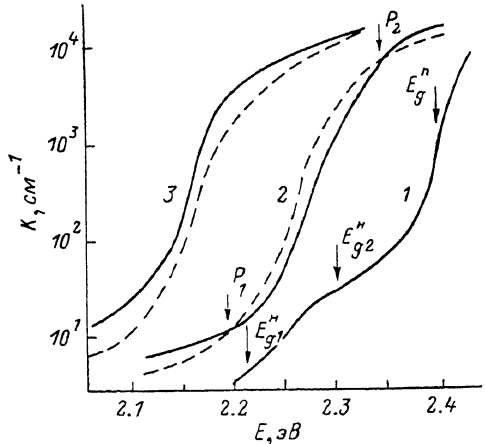


Рис. 1. Красное поглощение $\alpha\text{-ZnP}_2$ для двух поляризаций падающего излучения.

Сплошные кривые — $E \perp C$, штриховые — $E \parallel C$. Т, К: 1 — 2, 2 — 77, 3 — 300.

минесценции, приведены в табл. 1. Сопоставление значений этих энергий со значениями, полученными из спектров КР [4], показало, что они совпадают с точностью до 2—3 мэВ для серии линий a_i, c_i, f_i и e_i . Такое совпадение, с одной стороны, подтверждает нашу интерпретацию линий $a_i, b_i, c_i, d_i, f_i, e_i$

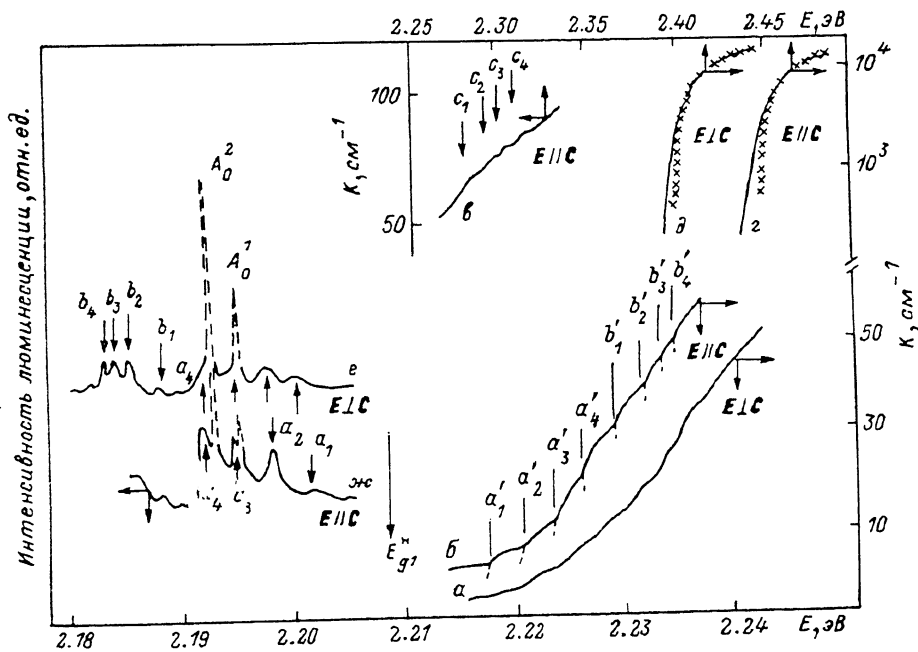


Рис. 2. Спектральное распределение поглощения (а—д) и фотолуминесценции (е, ж) монокристаллов $\alpha\text{-ZnP}_2$ при 2 К.

как фононных повторений свободного экситона в дифосфиде цинка, с другой стороны, свидетельствует о малой дисперсии оптических фононов в непрямозонном дифосфиде цинка.

Спектр люминесценции другого образца ZnP_2 представлен на рис. 3, в. На нем слабее выявляется фононная структура, но хорошо видны узкие (меньше $0.2kT$) линии, приписываемые нами бесфононным линиям связанных экситонов в этом материале. Бесфононная линия наиболее коротковолнового связан-

ного экситона A_0^1, A_0^2 расщеплена на 2.2 мэВ. Фононные повторения этой линии $A_1^1-A_2^1$ и $A_1^2-A_2^2$ также расщеплены на эту величину. Такое расщепление бесфононной линии связанного экситона, наблюдавшееся ранее в кристаллах CdP_2 [5], можно объяснить, если предположить, что экситон, состоящий из электрона со спином 1/2 и дырки со спином 3/2, связан на центре с аксиальной симметрией, если спин-орбитальное расщепление больше, чем расщепление, обусловленное кристаллическим полем.

Узкая одиночная линия B_0 является бесфононной линией второго связанного экситона, а линия B_1 , отстоящая от линии B_0 на 16.5 мэВ, — ее фононным повторением. Глубина залегания экситонов A и B составляет 13.7 и 30.2 мэВ соответственно.

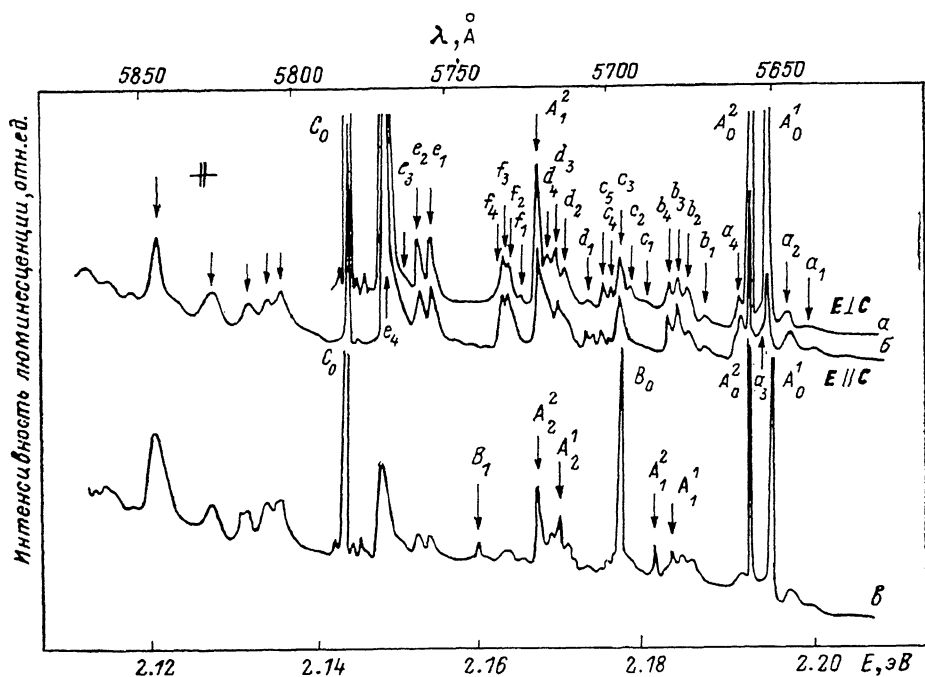


Рис. 3. Обзорные спектры низкотемпературной фотолюминесценции нелегированного тетрагонального дисульфида цинка первого образца в двух поляризациях (а, б) и второго образца (б).

При изменении поляризации энергетическое положение полос в спектре люминесценции не меняется, однако происходит перераспределение интенсивностей: усиливается структура, обусловленная фононными повторениями свободного экситона, и ослабляется структура пиков связанного экситона (рис. 2, а, б).

В длинноволновой части спектра в нелегированных кристаллах выделяется интенсивная узкая линия C_0 с полушириной 1.1 мэВ (рис. 3), сопровождающаяся серией довольно широких линий. Спектры люминесценции в этой области подробно исследованы в работе [1], где узкая дублетная линия при энергии 2.1445 эВ приписывается бесфононному переходу при рекомбинации связанного экситона (природа центра, на котором связан экситон, не определена), а структура с длинноволновой стороны от нее — фононным повторениям этой линии. Как будет показано далее, линия C_0 (2.1447 эВ), наблюдаемая нами в спектрах нелегированных кристаллов $\alpha\text{-ZnP}_2$, также является дублетной (величина расщепления составляет 0.3 мэВ), а слабые пики с длинноволновой стороны от C_0 — ее фононными повторениями.

На рис. 4 показаны низкотемпературные спектры фотолюминесценции (а) и поглощения (б) кристаллов, легированных сурьмой. Энергетические положения особенностей этих спектров приведены в табл. 2. В отличие от спектров нелегированных кристаллов излучение в $\text{ZnP}_2 : \text{Sb}$ обнаруживается только с длинноволновой стороны от наиболее интенсивной и узкой полосы C_0 (2.1447 эВ).

Более коротковолнового излучения в этих кристаллах не зарегистрировано. Эта линия по энергетическому положению и полуширине совпадает с линией C_0 в спектрах нелегированных кристаллов. Ее интенсивность увеличивается при увеличении степени легирования кристаллов сурьмой, поэтому мы приписываем ее бесфононной линии связанного на изоэлектронном центре (Sb) экситона. Глубина залегания этого экситона составляет 63.8 мэВ. С длинно-

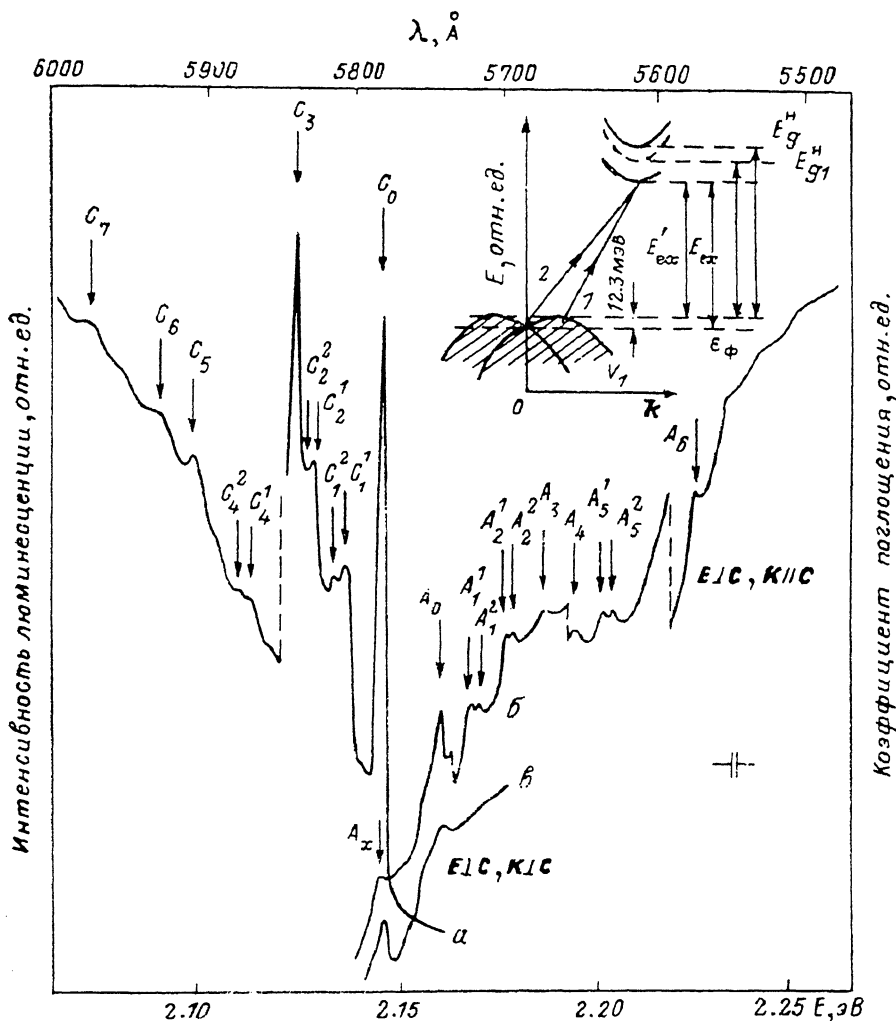


Рис. 4. Низкотемпературные спектры фотолуминесценции (а) и поглощения (б, в) кристаллов легированных сурьмой.

На вставке приведена модель зонной структуры кристаллов α -ZnP₂.

волновой стороны линию C_0 сопровождается структура полос, обусловленных фоновыми повторениями линии C_0 , причем линии C_1, C_2, C_4 являются дублетными с расщеплением ~ 2 мэВ. Дублетность полос C_1, C_2 и C_4 , по-видимому, обусловлена участием разных фононов в переходах, а не природой самого бесфононного центра.

На этом же рисунке приведен спектр КП кристалла ZnP₂ : Sb. Поглощение начинается слабым пиком A_x (2.1447 эВ), затем наблюдается тонкая структура линий A_i , положение которых в табл. 1 сопоставлено с положением линий в спектре ФЛ.

Характерной особенностью спектров поглощения и спектров люминесценции является наличие головных интенсивных линий A_0 (КП) и C_0 (ФЛ), которые можно интерпретировать как бесфононные линии связанного экситона.

Энергетические положения особенностей в спектрах ФЛ и КР кристаллов ZnP_2 , легированных сурьмой

Люминесценция			Поглощение		
линия	E , эВ	ΔE , мэВ	линия	E , эВ	ΔE , мэВ
C_0	2.1447	Бесфон.	A_0	2.1570	Бесфон.
C_1	2.1355	9.2	A_1^1	2.1653	8.3
C_2^1	2.1318	12.9	A_2^1	2.1672	10.2
C_2^2	2.1300	14.7	A_1^2	2.1736	16.6
C_3^1	2.1263	18.4	A_2^2	2.1756	18.6
C_3^2	2.1227	22.0	A_3	2.1832	26.2
C_4^1	2.1136	31.1	A_4	2.1917	34.7
C_4^2	2.1100	34.7			
C_5	2.1029	41.8	A_1^3	2.1987	41.7
C_6	2.0993	45.4	A_2^3	2.2010	44.0
C_7	2.0905	54.2	A_6	2.2219	64.9

Линии A_i (КР) в коротковолновой области от A_0 являются ее фоновными повторениями, а линии C_i (ФЛ) — фоновными повторениями бесфононной линии C_0 . Энергии фононов представлены в табл. 2. Таким образом, в α - ZnP_2 , легированном Sb, наблюдается смещение края

поглощения и люминесценции на глубину залегания связанного экситона, аналогично тому как это происходит в GaP [6]. Кроме того, в нем на 12.3 мэВ не совпадают бесфононные линии в спектрах поглощения и люминесценции. В спектрах поглощения при энергии 2.1447 эВ наблюдается слабая полоса A_x , которая не может быть принята как бесфононная. Все эти измерения проведены в ориентации кристалла относительно поляризации и направления волнового вектора падающего излучения $E \perp C$ и $K \parallel C$.

При исследовании катодоллюминесценции и КР в CdP_2 наблюдается несовпадение бесфононной линии люминесценции и порогового значения энергии E_{gr}

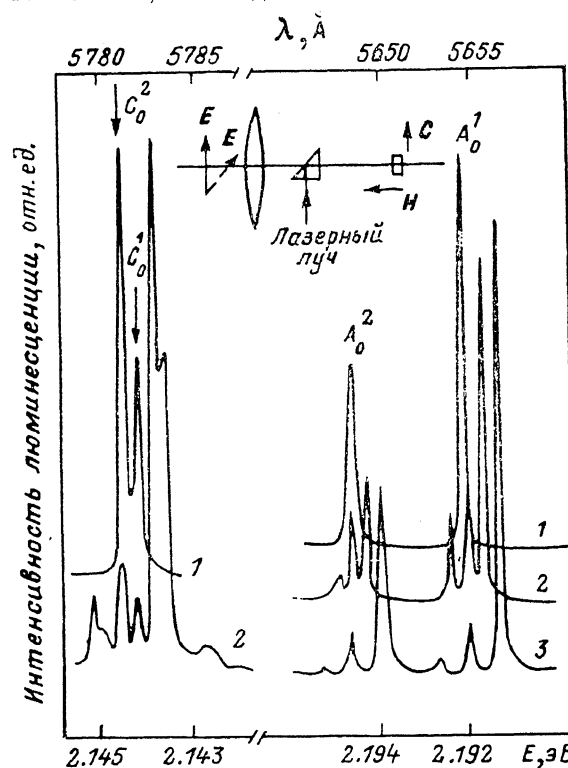


Рис. 5. Расщепление бесфононных линий экситонов A и C в магнитном поле при 2 К.

H, T : 1 — 0, 2 — 3, 3 — 6. В верхней части рисунка показано направление магнитного поля и лазерного луча возбуждения относительно оси C кристалла.

на 4 мэВ [7]. Авторы приписывают это наличию седловидной особенности валентных зон в $K=0$. Для определения подобной седловой особенности v -зоны в ZnP_2 нами были проведены эксперименты по исследованию поглощения и люминесценции в α - ZnP_2 при ориентациях кристалла $E \perp C, K \parallel C$ и $E \perp C, K \perp C$. В поляризации $E \perp C, K \parallel C$ разница в 12.3 мэВ объясняется нами наличием провала верхней валентной зоны в $K=0$, т. е. максимум v -зоны расположен не в $K=0$, а в окрестности этой точки. Можно отметить, что в чистых кристаллах этот эффект не наблюдается, т. е. бесфононные линии в спектрах люминесценции

и поглощения не совпадают всего на 0.5 мэВ, что не превышает ошибки эксперимента.

При легировании ZnP_2 сурьмой, являющейся изоэлектронной примесью, по-видимому, все-таки происходит изменение концентрации носителей заряда из-за внедрения атомов Sb в междоузлия и пустоты кристаллической решетки. Кристаллы, легированные Sb, имеют более темную окраску. При этом, возможно, происходит изменение положения уровня Ферми в образцах p -типа проводимости.

Эффект наличия седла обнаруживается тем обстоятельством, что уровень Ферми занимает положение, показанное на вставке к рис. 4. При этом происходит рекомбинация носителей заряда из зоны связанного экситона и максимума ν_1 (переход 1), а при поглощении носители заряда переходят с уровня ϵ_ϕ в зону связанного экситона (переход 2). Возможно, изменение положения уровня Ферми связано не только с введением Sb, но и с нарушением стехиометрии или с неконтролируемой примесью (последнее маловероятно).

Измерение поглощения в поляризации $E \perp C$, $K \perp C$ (рис. 4, кривая ϵ) показывает, что в этой геометрии эксперимента в спектрах поглощения линия A_x (2.1447 эВ) является более интенсивной, чем линия A_0 (2.1570 эВ). Таким образом, в геометрии $E \perp C$, $K \perp C$ бесфононные линии в поглощении и люминесценции совпадают, т. е. в этом направлении максимум ν -зоны расположен в $K=0$. Измерения в двух геометриях эксперимента $E \perp C$, $K \parallel C$ и $E \perp C$, $K \perp C$ доказывают наличие седловидной поверхности валентных зон в $K=0$. Кроме того, при изменении поляризации падающего излучения $E \parallel C$, $K \perp C$ на $E \perp C$, $K \perp C$ полоса A_x смещается на 0.8 мэВ, что может быть связано с расщеплением ν -зоны в точке $K=0$.

С учетом кристаллической симметрии ZnP_2 следовало ожидать расщепления экситонных линий в спектрах люминесценции в магнитном поле за счет снятия вырождения. На рис. 5 представлены фрагменты спектров люминесценции в области $A_0^1 - A_0^2$ и $C_0^1 - C_0^2$ при различных значениях магнитного поля и расположении кристалла в магнитном поле относительно лазерного луча возбуждения. Как видно из рис. 5, при приложении магнитного поля происходит расщепление бесфононных линий экситонов A_0^1, A_0^2 и C_0^1, C_0^2 , причем характер расщепления слабо зависит от поляризации падающего излучения. Величина расщепления линейно зависит от величины магнитной индукции H . Исходя из этого, мы определили спектроскопический фактор расщепления $g=1.9$. Меньшая интенсивность коротковолновой компоненты указывает на то, что начальное состояние в оптическом переходе является, по-видимому, синглетным, а под действием поля расщепляется конечное триплетное состояние.

Список литературы

- [1] Rubenstein M., Dean P. J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 4. P. 1777—1786.
- [2] Syrбу N. N., Stamoв I. G., Morozova V. I., Kiossev V. K., Peev L. G. // Proc. I Int. Symp. Phys. Chem. II—V Comp. Mogilany, Poland, 1980. P. 237—242.
- [3] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений группы $A^{IV}B^V$. Кишинев, 1983. 155 с.
- [4] Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Маковецкая А. П. // ФТТ. 1975. Т. 17. В. 6. С. 1638—1641.
- [5] Bindemann R., Fisher H., Kreher K., Syrбу N. N. // Phys. St. Sol. (b). 1975. V. 69. N 2. P. K79—K84.
- [6] Hopfield J. J., Dean P. J., Tomas D. G. // Phys. Rev. 1967. V. 158. N 3. P. 748—752.
- [7] Горбань И. С., Губанов В. А., Чукичев М. В., Янчук З. З. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 7. С. 1312—1315.