

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В CuJ

Л. Бедикян, Л. А. Агеев и В. К. Милославский

По отражению и пропусканию тонких пленок CuJ кубической фазы при 100 и 290 К найдены оптические постоянные в спектральном диапазоне 2.6–3.26 эВ, охватывающем экситонную полосу и междузонные переходы в районе края собственной полосы. Обнаружено, что спектральная зависимость мнимой части диэлектрической постоянной $\epsilon_2(\omega)$ не подчиняется теории Эллиота, хорошо выполняющейся для узкозонных полупроводников. Причина расхождения связана с изменением энергии связи экситона в состояниях с различным главным квантовым числом n и с существованием боковой коротковолновой полосы, примыкающей к полосе $n=1$ и определяемой экситон-фононным взаимодействием. Положение боковой полосы и ее температурная зависимость указывают на преобладающую роль продольных оптических фононов во взаимодействии с экситонами.

Соединение CuJ при обычном приготовлении имеет решетку типа сфалерита, но в отличие от большинства полупроводников той же структуры (II—VI и III—V соединения) имеет значительную долю ионности в химическом взаимодействии. Расчет энергетических зон методом сильной связи [1], а также анализ экспериментальных данных по валентной зоне [2] указывают на катионный характер низкочастотных возбуждений в CuJ. Так же как и в других соединениях со структурой сфалерита, низкочастотные электронные возбуждения в CuJ соответствуют прямым разрешенным переходам в окрестности центра зоны Бриллюэна (переход $\Gamma_{15}-\Gamma_1$). При учете спин-орбитального взаимодействия валентная зона расщепляется и возникает два перехода: $\Gamma_8-\Gamma_7$, соответствующий краю полосы, и более глубокий переход $\Gamma_7-\Gamma_7$ между отщепленной валентной зоной и зоной проводимости.

Экситонный спектр в большинстве соединений со структурой сфалерита (GaAs, GaP и др.) хорошо согласуется с расчетными формулами теорий, развитой для прямых разрешенных переходов при $k=0$ в приближении экситона большого радиуса [3]. Ионный характер взаимодействия в CuJ может привести к отклонению от теории из-за поляронных эффектов при электрон-дырочном взаимодействии [4]. Такое отклонение обнаружено в [5] при анализе дисперсии оптических констант CuJ в районе края поглощения при 290 К, а также обнаружено по нарушению серийной последовательности экситонных пиков для других галогенидов меди [6].

Очень полезными для анализа экситонных спектров являются сведения по оптическим постоянным, позволяющие установить соотношение между силой осциллятора экситонных пиков и уровнем междузонного поглощения. Оптические постоянные приведены в [5] при 290 К, однако по оптическим постоянным при низких температурах данных не имеется. В работе [7] приведена дисперсия $K(\omega)$ в районе края, что недостаточно для количественной интерпретации спектра из-за сильной дисперсии показателя преломления. В настоящей работе исследуется спектральный ход оптических постоянных в районе края при 100 и 290 К.

Методика приготовления образцов, пригодных для исследования оптических свойств CuI , описана в предыдущей работе [5] и мы ограничимся здесь краткими замечаниями. В качестве образцов использовались тонкие пленки CuI , полученные вакуумным осаждением на стеклянные подложки с последующим отжигом при $100 \div 150^\circ \text{C}$. Пригодность образцов для оптических измерений устанавливалась по отсутствию пиков метастабильной слоевой фазы, возникающей при приготовлении пленок CuI . Слоеая фаза неустойчива и легко убирается при отжиге. Оптимальная толщина пленок, пригодных для измерения констант, равна $800 \div 1200 \text{ \AA}$, так как в пленках такой толщины отсутствует рассеяние, показатель преломления в области прозрачности почти такой же, как в монокристаллах, и оптическая плотность в экситонной области не превышает единицы. Толщина пленки определялась обычным методом Толанского и контролировалась по положению интерференционных минимумов. Ошибка в определении толщины меньше 1%.

Оптические постоянные n и κ определялись из измеренных значений пропускания T и отражательной способности R при нормальном падении света на образец. Для измерения T и R при низких температурах образцы и эталоны сравнения монтировались на медном пальце оптического криостата, помещенного в кюветное отделение спектрофотометра СФ-5. Эталонном сравнения при измерении R служило алюминиевое зеркало. Систематическая ошибка в определении R и T не превышала 0.01 и контролировалась путем сопоставления R и T в области прозрачности образца. Для определения R и T по измеренным характеристикам вводились поправки на отражение от задней поверхности подложки. Измерения R и T проведены в диапазоне длин волн от 380 до 1000 нм. Расчет оптических постоянных n и κ был проведен на основании общеизвестных формул, связывающих R и T с оптическими постоянными, толщиной образца и показателем преломления подложки и учитывающих интерференцию и многократное отражение в плоскопараллельной поглощающей пленке. Вычисление оптических постоянных проводилось с помощью ЭВМ «Минск-222».

Результаты измерения и их обсуждение

Результаты измерения оптических постоянных представлены графически (рис. 1, а, б) в виде спектральных зависимостей $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ и $\epsilon_2 = 2n\kappa$ в интервале энергий фотонов от 2.9 до 3.2 эВ, охватывающем область экситонного поглощения и междузонных переходов. Как видно из графиков, всю спектральную область в указанном интервале можно разбить на три участка: область прозрачности ($\hbar\omega < 2.95 \text{ эВ}$), участок, соответствующий экситонному пику ($2.95 < \hbar\omega < 3.15 \text{ эВ}$), и плоский участок междузонных переходов ($\hbar\omega \geq 3.15 \text{ эВ}$). Температурное и спектральное поведение $\epsilon_2(\omega)$ и $\epsilon_1(\omega)$ на этих участках различно. В области прозрачности [$\epsilon_2(\omega) = 0$] наблюдается нормальная дисперсия $\epsilon_1(\omega)$, величина $\epsilon_1(\omega)$ не зависит от температуры. На плоском участке междузонных переходов температурная зависимость $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ очень мала. Существенные температурное и спектральное изменения наблюдаются в области экситонной полосы. С ростом температуры экситонная полоса размывается и немного смещается в низкочастотную область; размытие полосы сопровождается сдвигом максимума $\epsilon_1(\omega)$ (от 3.049 до 3.030 эВ) и размытием участка аномальной дисперсии.

Количественное описание спектрального хода $\epsilon_2(\omega)$ в районе края можно сделать на основании теории Эллиота, развитой для прямых разрешенных переходов в кубических кристаллах. Так как экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены в точке Γ и край поглощения соответствует разрешенному переходу между дважды вырож-

денным состоянием Γ_8 валентной зоны и состоянием Γ_7 простой зоны проводимости, для расчета $\epsilon_2(\omega)$ с учетом электрон-дырочного взаимодействия можно воспользоваться приближением квадратичного изотропного закона дисперсии в зонах, определяемого эффективной массой m_e в зоне проводимости, и средней по подзоне легких и тяжелых дырок эффективной массой m_h [8]. Такой подход приводит к водородоподобной серии экситонных пиков и позволяет использовать теорию Эллиота для расчета экситонного спектра. При расчете следует также учесть фоновое размытие экситонных линий и края междוזонных переходов. Предполагается, что размытие линий и края непрерывного спектра определяется одной ве-

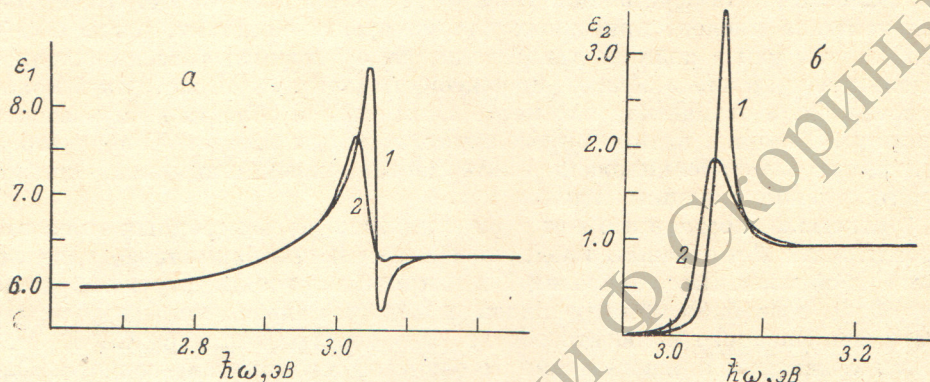


Рис. 1. Действительная ϵ_1 (а) и мнимая ϵ_2 (б) части диэлектрической постоянной в районе края собственной полосы CuJ.

1 — 100, 2 — 290 К.

личной полуширины Γ , и уширение линии приводит к лорентцовому контуру. Частотная зависимость $\epsilon_2(\omega)$ при таких предположениях имеет вид

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{16e^2 E_p \Gamma (2R)^{1/2} \mu^{3/2}}{3m\hbar^3 \omega^2} \times \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R}{n^3 [4(\hbar\omega - E_n)^2 + \Gamma^2]} + \int_{E' \geq E_g} \frac{dE'}{[4(E' - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2][1 - \exp(-2\pi R^{1/2}(E' - E_g)^{-1/2})]} \right\}. \quad (1)$$

Сумма в фигурных скобках соответствует возбуждению экситона на дискретные уровни с энергией $E_n = E_g - Rn^{-2}$; второе слагаемое (интеграл) — междוזонным переходам; E_g — ширина запрещенной зоны; R — энергия связи экситона ($R = e^4 \mu / 2\hbar^2 \epsilon^2$); μ — приведенная масса экситона ($\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$); ϵ — диэлектрическая постоянная. Величина E_p определяется матричным элементом импульса для прямых разрешенных переходов в точке $k=0$ (переход $\Gamma_{15}-\Gamma_1$) и равна $(2/m) |p_{12}(0)|^2$. Предполагается, что спин-орбитальное взаимодействие не приводит к изменению величины $p_{12}(0)$ и переходу $\Gamma_8-\Gamma_7$ соответствует множитель $2E_p/3$; соответственно $E_p/3$ приходится на переход $\Gamma_7-\Gamma_7$.

Формула (1) в несколько ином варианте неоднократно использовалась для описания края поглощения полупроводников со структурой сфалерита [3, 4] и дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Для расчета $\epsilon_2(\omega)$ мы воспользовались величиной $R=0.057$ эВ, найденной по положению экситонных линий при 4.2 К [5] и хорошо согласующейся со значением $R=0.058$ эВ [9]. Предполагается независимость R от температуры. Полуширины $\Gamma=0.017$ эВ (100 К) и 0.030 эВ (290 К) и положение экситонного пика $n=1$ $E_1=3.056$ и 3.044 эВ находились путем анализа частотных зависимостей $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ длинноволнового крыла экситонной полосы. Если перекрытие линий с различными n мало, максимум $\epsilon_1(\omega)$ находится при $\hbar\omega = E_1 - (\Gamma/2)$. При слабом размытии экс-

тонных пиков и при выполнении неравенства $4\pi R^2 \gg \hbar\omega - E_g$ последнее слагаемое в (1) может быть представлено в виде

$$\Delta\varepsilon_2(\omega) = A \frac{E_g^2}{\hbar^2\omega^2} \left[1 - \frac{2}{\pi} \arctg \frac{2(E_g - \hbar\omega)}{\Gamma} \right], \quad (2)$$

где

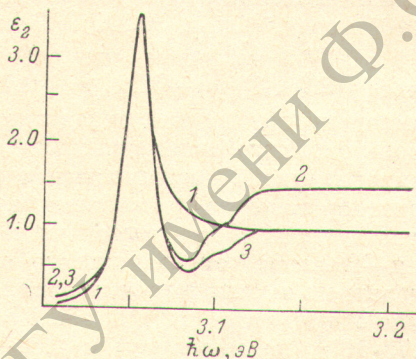
$$A = \frac{4\pi e^2 E_p (2R)^{1/2} \mu^{1/2}}{3m\hbar E_g^2}.$$

Указанное неравенство выполняется в диапазоне измерений. Таким образом, для расчета $\varepsilon_2(\omega)$ в районе края достаточно знание трех параметров R , Γ и A , так как остальные величины, входящие в (1), вычисляются. Выбор величины $A=0.79$ определялся согласованием экспериментальной и расчетной по (1) и (2) кривых (рис. 2) в районе экситонного пика. В этом случае наблюдается расхождение кривых в высокочастотной области, неустраняемое подбором различных величин A и Γ и небольшой вариацией R . Расхождение заключается в более высоком уровне междужонного поглощения по сравнению с экспериментом и в наличии дополнительного поглощения, примыкающего с коротковолновой стороны к экситонной полосе $n=1$ и не предусмотренного формулой (1).

Причина расхождения заключается частично в различном характере

Рис. 2. Экспериментальная (1) и расчетные (2, 3) зависимости $\varepsilon_2(\omega)$ в районе края.

2 — расчет по теории Эллиота при $R=0.057$ эВ, $\Gamma=0.017$ эВ, $A=0.79$. 3 — расчет с учетом зависимости R и A от главного квантового числа n . Разность кривых 1 и 3 дает боковую полосу.



электронно-дырочного взаимодействия в различных квантовых состояниях экситона в ионном кристалле. При больших n ($n \gg 1$) взаимодействие электрона и дырки можно рассматривать как взаимодействие поляронов в среде со статической диэлектрической постоянной ε_s . В то же время в основном состоянии экситона ($n=1$) кулоновское взаимодействие определяется эффективной ε , занимающей промежуточное значение между ε_s и оптической диэлектрической постоянной ε_0 . В CuJ различие между ε_s и ε_0 значительно. По нашим измерениям, дисперсии показателя преломления в области прозрачности $\varepsilon_0=4.58$, в то же время $\varepsilon_s \geq 8$ [5]. Из данных [10] по исследованию поляритонных эффектов в CuJ следует, что $\varepsilon_s \leq 8.5$. В связи с этим величина $\varepsilon_s=8.25$ представляется близкой к действительности. Зависимость $\varepsilon(n)$ порождает зависимость $R(n)$, причем с ростом n энергия связи экситона падает вплоть до величины $R(\infty) = e^4 \mu / 2\hbar^2 \varepsilon_s^2$ при $n \rightarrow \infty$. В связи с высказанными соображениями формула (1) должна быть заменена на новую с учетом зависимости $R(n)$. Край междужонного поглощения по-прежнему описывается формулой (2), но с заменой в константе $A R \equiv R(1)$ на $R(\infty)$. Привязывая расчетную по (2) $\varepsilon_2(\omega)$ к экспериментальной при $\hbar\omega \geq 3.15$ эВ, находим $A=0.515$, отсюда $(R(\infty)/R)^{1/2} = \varepsilon(1)/\varepsilon_s = 0.655$, $\varepsilon(1)=5.4$ и $\mu=0.122 m$. При таком расчете предполагается независимость μ от n .

Предполагая в состояниях с $n \geq 2$ $R(n)$, близкой к $R(\infty)$, получаем новую зависимость $\varepsilon_2(\omega)$ (рис. 2, 3), лучше согласующуюся с экспериментом, однако расхождение сохраняется в виде дополнительного поглощения, примыкающего с коротковолновой стороны к полосе $n=1$. О существовании помимо узкой бесфононной полосы сравнительно широкой коротковолновой «боковой» полосы, связанной с электрон-фононным или экситон-фононным взаимодействием, неоднократно указывалось при теоретиче-

ском и экспериментальном исследовании спектров примесных центров [11] и экситонов Френкеля [12]. Коротковолновая боковая полоса наблюдалась также в кристаллах, в которых реализуются экситоны Ванье—Мотта [13], ее существование предсказывалось теоретически [14]. Так как теория боковой полосы для случая экситонов большого радиуса окончательно не построена, для количественного описания экситонного спектра CuI воспользуемся приближением экситонов Френкеля [12].

Как следует из [11], соотношение между силами осциллятора бесфононной и боковой полос определяется фактором Дебая—Валлера и зависит от температуры. В свою очередь, в фактор Дебая—Валлера дают вклад различные фононные ветви. Ряд факторов говорит о преобладающей роли продольных оптических (LO) фононов в экситон-фононном взаимодействии в CuI . Бесфононная полоса испытывает малый температурный сдвиг, определяемый при независимой от температуры величине R температурным изменением E_g . Средний сдвиг в интервале $100 \div 300$ К определяется величиной $dE_g/dT = -1.2 \times 10^{-4}$ эВ/град. Указанная характеристика в свою очередь определяется объемным расширением кристалла и электрон-фононным взаимодействием при постоянном объеме. По известным значениям коэффициента объемного расширения CuI ($\beta = 7.5 \times 10^{-5}$ град. $^{-1}$ при 300 К [15]) и деформационного потенциала ($E_{\text{деф.}} = 1$ эВ [16]) получаем, что сдвиг края за счет объемного расширения равен $(dE_g/dT) = -\beta E_{\text{деф.}} = -0.75 \cdot 10^{-4}$ эВ/град., т. е. большая часть температурного сдвига определяется объемным расширением и роль электрон-фононного взаимодействия невелика. Последнее говорит о слабой температурной зависимости фактора Дебая—Валлера, определяющего сдвиг при постоянном объеме, что может быть, если во взаимодействии участвуют наиболее высокочастотные LO -фононы. Оценку фактора Дебая—Валлера, определяющего ослабление бесфононной полосы, можно сделать по отношению силы осциллятора бесфононной полосы к суммарной силе осциллятора двух полос. По нашим расчетам, сила осциллятора равна $7.75 \cdot 10^{-3}$ (на молекулу) и $1.85 \cdot 10^{-3}$ для бесфононной и боковой полос соответственно (100 К) и $7.00 \cdot 10^{-3}$ и $2.6 \cdot 10^{-3}$ при 290 К, что дает значения фактора Дебая—Валлера 0.81 (100 К) и 0.73 (290 К). Фактор Дебая—Валлера равен $\exp(-W)$ [12], где

$$W = \sum_{s, q} \frac{2\nu_{s, q} + 1}{\omega_s^2(q)} |\psi_s(q)|^2, \quad (3)$$

где q — волновой вектор фонона s -ветви, $\omega_s(q)$ — его частота,

$$\nu_{s, q} = \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega_s(q)}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Величина $\psi_s(q)$ — функция связи экситона с фононом.

Слабая температурная зависимость $\exp(-W)$ говорит о существенной роли LO -фононов во взаимодействии. Энергия LO -фононов в CuI равна 0.02 эВ [17] и слабо зависит от q . Ограничиваясь в сумме (3) одним слагаемым, не зависящим от q , находим по величине $\exp(-W) = 0.81$ безразмерную величину $N |\Psi_s(q)|^2 \omega_s^{-2} = 0.18$ (N — число состояний в зоне Бриллюэна). Отсюда следует, по (3), уменьшение фактора Дебая—Валлера до 0.63 при повышении температуры до 290 К. Несмотря на то что наблюдается расхождение между экспериментальной (0.73) и расчетной (0.63) величинами $\exp(-W)$, большее значение экспериментальной величины говорит о преобладающей роли LO -фононов во взаимодействии. Расхождение этих величин может быть обусловлено неопределенностью в разделении бесфононной и боковой полосы при 290 К и приближенным характером подсчета по (3). На взаимодействие с LO -фононами указывает также положение боковой полосы, смещенной на 0.025 эВ относительно бесфононной полосы, и эксперименты [9] по спектрам возбуждения и фотопроводимости.

Литература

- [1] K. S. Song, J. Phys. Chem. Sol., 28, 2003, 1967.
- [2] A. Goldmann, J. Tejada, N. J. Shevchik, M. Cardona. Phys. Rev., B, 10, 4388, 1974.
- [3] M. Altarelli, D. L. Dexter. Phys. Rev. Lett., 29, 1100, 1972; R. J. Nelson, N. Holonyak, W. O. Groves. Phys. Rev. B, 13, 5415, 1976.
- [4] Р. Нокс. Теория экситонов, 57. «Мир», 1966.
- [5] Л. А. Агеев, В. К. Милославский, Т. И. Максименко. Опт. и спектр., 36, 133, 1974.
- [6] J. Ringeissen, A. Coret, S. Nikitine. Lokalized Excitons in Solids, 267. Pl. Press, 1968.
- [7] C. Jung, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, S. Nikitine. Rev. Phys. Appl., 7, 43, 1972.
- [8] A. Baldereschi, N. C. Lipari. Phys. Rev. B, 3, 439, 1971.
- [9] M. Ueta. Rev. Roum. Phys. 15, 369, 1970.
- [10] E. Wiener-Avnear. Phys. Stat. Sol. (b), 75, 717, 1976.
- [11] А. Марадудин. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. гл. 8, 175—208. «Мир», 1968.
- [12] А. С. Давыдов. Теория твердого тела, 383. «Наука», М., 1976.
- [13] J. Dillinger, C. Kojak, V. Prosser, J. Sak, M. Zwart. Phys. Stat. Sol., 29, 707, 1968; R. Z. Bachrach, F. C. Brown. Phys. Rev. B1, 818, 1970.
- [14] Y. Toyozawa, I. Nermanson. Phys. Rev. Lett., 21, 1637, 1968; R. G. Stafford. Phys. Rev., B3, 1729, 1971.
- [15] В. Н. Глазов, С. Н. Чижевская, С. Б. Евгеньев. ЖФХ, 43, 4005, 1970.
- [16] J. B. Antony, A. D. Brothers, D. W. Lynch. Phys. Rev., B, 5, 3189, 1972.
- [17] B. P. Pandey, B. Dyal. Sol. St. Commun., 15, 1667, 1974.

Поступило в Редакцию 29 июня 1977 г.
В окончательной редакции 15 мая 1979 г.