

ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ ЭКСИТОНОВ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ  
В КРИСТАЛЛАХ  $A^{IV}VI$ 

В. Е. Мащенко, А. В. Хомич и А. И. Зиборов

Вычислены приращения в электрическом поле действительной ( $\Delta\epsilon_1$ ) и мнимой ( $\Delta\epsilon_2$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости для перехода в основное состояние экситона в кристаллах CdSe, CdS и ZnSe при 77 К. В расчете использованы экспериментальные спектры электроотражения высокого разрешения и расчетные данные для спектров показателей поглощения и преломления в области экситонного резонанса. Показано, что инвариантная форма экстремумов ЭО экситонов основного состояния в полях  $\sim 10^3$  В/см определяется тем, что доминирующий вклад в спектр ЭО вносят процессы поглощения. Вычисленные спектры  $\Delta\epsilon_2$  повторяют спектральный ход экстремумов ЭО основного состояния и описываются второй производной по энергии лоренцева контура поглощения. Такая форма экстремумов ЭО экситонов основного состояния обуславливается уширением линий в электрическом поле.

Модуляционные спектроскопические методы позволяют экспериментально исследовать оптические спектры экситона большого радиуса в широком интервале внешних воздействий [1]. Уникальной в этом отношении является спектроскопия электроотражения (ЭО), основанная на эффекте Келдыша—Франца, согласно которому край собственного поглощения полупроводника в электрическом поле испытывает красное смещение вследствие тунелирования электронов при участии фотонов [2, 3]. Из теории следует, что нарушение трансляционной симметрии гамильтониана электрона полем обуславливает одночастичный спектр ЭО, пропорциональный третьей производной по энергии комплексной диэлектрической проницаемости [4]. Сложный характер спектра ЭО, необходимость учета кулоновского взаимодействия электронов и дырок, обработки данных по дисперсионным соотношениям и перекрытие линий в спектрах долгое время усложняли понимание результатов измерений ЭО в области длинноволнового края поглощения полупроводников [5]. Количественное согласие теории электропоглощения (ЭП) с учетом взаимодействия в конечном состоянии [6] и экспериментальных данных получено в PbJ<sub>2</sub> и CdSe [7]. Методом ЭО были исследованы высокотемпературный спектр экситона и экситон-фононное взаимодействие в функции температуры, напряженности поля и концентрации акцепторных дефектов в кристаллах CdSe и ZnSe [8, 9]. Получено количественное согласие теоретической [6] и экспериментальной [8, 9] форм контуров экстремумов ЭО экситонов основного состояния.

В этой работе вычислены приращения в электрическом поле действительной ( $\Delta\epsilon_1(E)$ ) и мнимой ( $\Delta\epsilon_2(E)$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости с использованием экспериментальных спектров ЭО экситонов основного состояния в совершенных кристаллах CdSe и ZnSe [8, 9], CdS [10] при 77 К. Показана определяющая роль поглощения в формировании сигнала электроотражения и произведена аппроксимация экстремумов ЭО в области экситонного перехода  $n=1$  второй производной по энергии лоренцева контура поглощения  $\alpha''(E)$ . В спектрах ЭП тонких пластинок CdS при 77 К впервые разрешен минимум  $A, n=1$ , форма которого повторяет спектральный ход вычисленной по соотношениям Крамерса—Кронига функции  $\Delta\epsilon_2$ . Функции  $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2$  рассчитаны на ЭВМ по дифференциальным соотношениям Крамерса—Кронига [1] с использованием спектров показателей поглощения ( $k^{эф}$ ) и преломления ( $n^{эф}$ ), для экситонного резонанса из работы [11].

Ранее показано [8, 9], что в совершенных кристаллах CdSe и ZnSe (77 ÷ 300 К) экстремумы ЭО экситонов,  $n=1$ , имеют характерный вид минимумов (максимумов) с крыльями шириной  $\sim kT$ . Их форма близка форме теоретического спектра  $\Delta\epsilon_2$  [6], а изменения в электрическом поле обусловлены квадратичным эффектом Штарка.

Рис. 1, б и 2 показывают результаты расчета функций  $\Delta\epsilon_1$  и  $\Delta\epsilon_2$  на основе экспериментальных спектров ЭО экситонов в объемных кристаллах CdSe и ZnSe. В CdSe расчет выполнен при  $k_{\max}^{\text{эфф}}=1.5$  ( $\alpha=2.7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и экстремальных значениях кривой аномальной дисперсии  $n^{\text{эфф}}=3.4 \div 2.1$ , отвечающих коэффициенту затухания  $\gamma=5.6 \text{ см}^{-1}$  из работы [11]. Расчет функций  $\Delta\epsilon_1$  и  $\Delta\epsilon_2$  в ZnSe

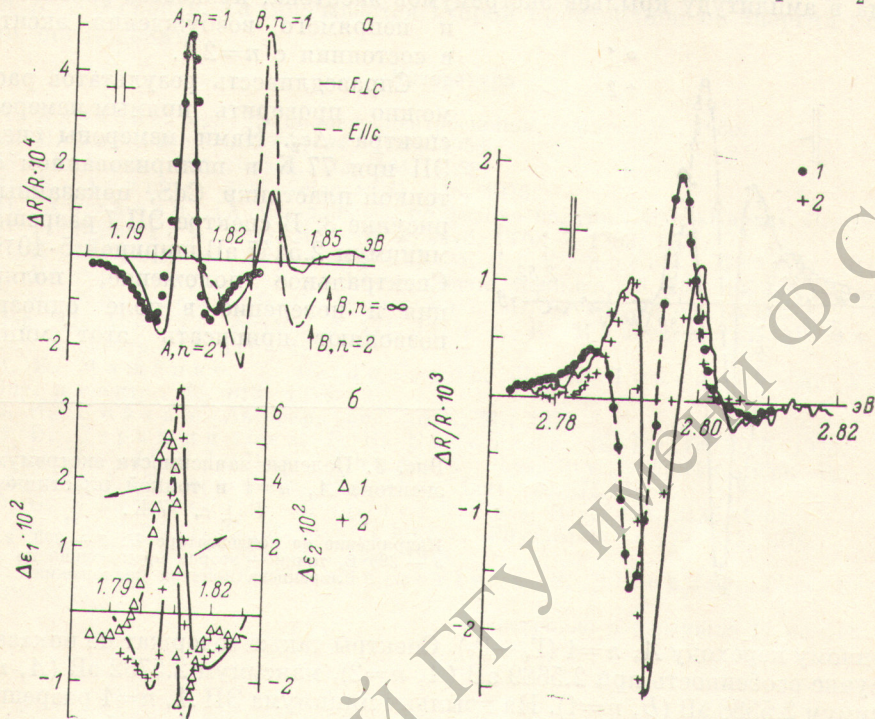


Рис. 1.

а — спектры ЭО экситонов в кристалле CdSe (24Se), 77 К,  $U=600$  В; точки — аппроксимация контура максимума А,  $n=1$  второй производной по энергии лоренцева контура. б — вычисленные по дифференциальным соотношениям Крамерса—Кронига спектры функций  $\Delta\epsilon_1$  (1) и  $\Delta\epsilon_2$  (2) для перехода в основное экситонное состояние.

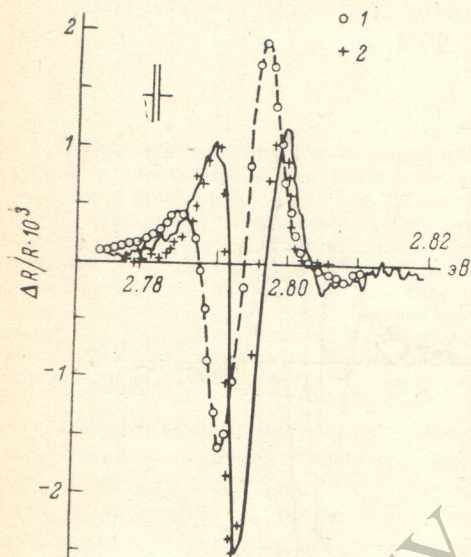
Рис. 2. Вычисленные спектры функций  $\Delta\epsilon_1$  (1) и  $\Delta\epsilon_2$  (2) для перехода в основное экситонное состояние в кристалле ZnSe, 77 К, сплошная линия — спектр ЭО экситонного резонанса в ZnSe.

(спектр  $\Delta R/R$  на рис. 2) при значениях  $k_{\max}^{\text{эфф}}$ ,  $n^{\text{эфф}}$ , отвечающих  $\gamma=4.6 \text{ см}^{-1} \div 16.5 \text{ см}^{-1}$ , показал, что вклад  $\Delta\epsilon_1$  в спектр ЭО растет при увеличении  $\gamma$ . Для указанных величин  $\gamma$  функция  $\Delta\epsilon_2$  не повторяет в области крыльев спектр  $\Delta R/R$ . Значение  $\Delta\epsilon_2$  в максимуме длинноволнового крыла на 30 ÷ 40% больше соответствующей величины в спектре ЭО. Коротковолновое крыло функции  $\Delta\epsilon_2$  идет ниже экспериментального. Спектры  $\Delta\epsilon_1$  и  $\Delta\epsilon_2$  на рис. 2 получены при  $k_{\max}^{\text{эфф}}=1.7$  ( $\alpha=4.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma=8.2 \text{ см}^{-1}$ ) и  $n^{\text{эфф}}=3.0 \div 2.3$  ( $\gamma=16.5 \text{ см}^{-1}$ ). Вычисления для минимума ЭО, А,  $n=1$  в пластинке CdS из работы [10] (77 К; полуширина  $\sim 7 \cdot 10^{-3}$  эВ, форма идентична полученной в CdSe и ZnSe) дают результат, аналогичный вышеприведенному при  $k_{\max}^{\text{эфф}}=1.6$  ( $\gamma=5.1 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha=4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и  $n^{\text{эфф}}$ , соответствующему  $\gamma=16.5 \text{ см}^{-1}$ .

Используемые для вычислений функции  $\Delta\epsilon_1$  и  $\Delta\epsilon_2$  величины  $k_{\max}^{\text{эфф}}$  отвечают величинам  $\alpha \sim (3 \div 5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , которые близки экспериментальным значениям поглощения в линиях экситонов в пластинках CdS и CdSe высокого качества [12]. О совершенстве объемных кристаллов CdSe и ZnSe, на которых получены

спектры ЭО, свидетельствует о существовании экстремумов ЭО и вторичного свечения экситонов и отсутствие дефектно-примесных полос люминесценции и фототока [8, 9].

Из рис. 1, а видно, что контур максимума ЭО,  $A, n=1$  в CdSe аппроксимируется функцией  $\alpha''(E)$  (точки), для которой отношение амплитуды крыльев к амплитуде максимума  $\beta=0.24$ . Экстремум ЭО экситона,  $n=1$  в ZnSe при 77 К в поле  $\leq 10^3$  В/см также хорошо описывается функцией  $\alpha''(E)$  при  $\beta=0.26$ . В спектре ЭО на рис. 2  $\beta=0.34$ . Из полевых зависимостей спектров ЭО в CdSe и ZnSe найдено, что рост  $\beta$  и отклонение формы экстремумов ЭО экситона,  $n=1$  от формы функции  $\alpha''(E)$  вызвано их деформацией за счет эффекта Штарка и вклада в амплитуду крыльев экстремумов экситона, процессов резонансного и непрямого возбуждения экситонов в состоянии с  $n=2.1$ .



Справедливость результатов расчета можно проверить прямым измерением спектра  $\Delta\varepsilon_2$ . Нами измерены спектры ЭП при 77 К в поляризованном свете тонкой пластинки CdS, показанные на рисунке 3. В спектре ЭП 1 разрешается минимум 2.5447 эВ шириной  $5 \cdot 10^{-3}$  эВ. Спектральное положение, поляризация и поведение в поле однозначно позволяют приписать этот минимум

Рис. 3. Полевые зависимости экстремума ЭП экситона  $A, n=1$  в тонкой пластинке CdS,  $E \perp c$ , 77 К.

Напряжение на конденсаторе  $U$ : 1 — 360, 2 — 445, 3 — 390 В, точки — вторая производная по энергии лоренцева контура поглощения.

экситонному переходу  $A, n=1$  ( $\Gamma_9 - \Gamma_7$ ). Спектры также содержат не показанные на рисунке особенность при 2.5689 эВ ( $A, n=2$ ), максимум 2.5732 эВ ( $A, n=\infty$ ) и максимум 2.5588 эВ ( $B, n=1$ ). На крыльях минимума ЭП  $A, n=1$  разрешаются возгорающие в поле (спектры 2, 3) ступеньки, отвечающие возбуждению связанных на нейтральном доноре экситонов  $A, B, n=1$  ( $J_{2B}; J_{2A}$ ) и связанного на ионизованном доноре экситона  $A, n=1$  ( $J_{3A}$ ) [13]. Точками на рис. 3 показан ход функции  $\alpha''(E)$  при параметре уширения  $\sim 5.3$  мэВ, который хорошо повторяет спектр минимума ЭП экситона  $A, n=1$ . Расхождение в области крыльев и рост параметра  $\beta$  в поле вызваны главным образом ростом вероятности непрямого возбуждения экситонов  $A, B$  в электрическом поле, которая предсказывается теоретически [14] и наблюдается экспериментально в спектрах ЭО кристаллов CdSe и ZnSe [8, 9].

Таким образом, экстремумы ЭО экситонов основного состояния в совершенных кристаллах CdSe, ZnSe и CdS в слабых полях имеют инвариантную форму, повторяющую спектр функции  $\Delta\varepsilon_2$  и описываемую второй производной по энергии лоренцева контура поглощения. Энергия этого экстремума ЭО равна энергии образования экситона. Совпадение формы экстремумов ЭО и  $\Delta\varepsilon_2$  экситона  $n=1$  вызвано, по-видимому, тем, что в области экситонного резонанса затухание электромагнитной волны вызвано поглощением, которое характеризуется мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости, а не рефракцией, определяемой ее действительной частью.

Природу второй производной спектра ЭО, ЭП экситонов  $n=1$  можно объяснить, обращаясь к результатам исследований поглощения в электрическом поле  $F$ -центров в щелочно-галогидных кристаллах [15]. Этот центр, как и экситон, имеют водородоподобную структуру электронных состояний. В дипольном приближении в этом центре разрешен переход  $|1S\rangle \rightarrow |2P\rangle$ . Во внешнем поле из-за перемешивания этот переход ослабляется и становится разрешенным,

переход  $|1S\rangle \rightarrow |2S\rangle$ . Вычисления показывают, что моменты нулевого и первого порядка полосы поглощения  $F$ -центра не меняются в электрическом поле, а момент второго порядка  $\langle E \rangle^2$ , характеризующий уширение полосы, сильно возрастает [16]. Согласно работе [15], спектр ЭП определяется моментом второго порядка

$$\langle E \rangle^2 = (ef_z)^2 \langle 2S | Z | 2P_z \rangle^2,$$

здесь  $e$  — заряд электрона и  $f_z$  — напряженность электрического поля в направлении  $Z$ . Для больших величин расщепления  $\Delta$  возбужденных состояний  $|2S\rangle$ ,  $|2P\rangle$  спектр ЭП должен содержать оба перехода,  $1S \rightarrow 2S$  и  $1S \rightarrow 2P$ , а для  $\Delta \rightarrow 0$  спектр  $\Delta\alpha$  описывается второй производной по энергии исходной линии поглощения.

#### Литература

- [1] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия. «Мир», М., 1969.
- [2] Л. В. Келдыш. ЖЭТФ, 34, 1138, 1958.
- [3] W. Franz. Naturforsch., 13, 484, 1958.
- [4] D. E. Aspnes. Surf. Science, 37, 418, 1973.
- [5] П. Хандлер. IX Межд. конф. по физике полупр., 403. «Наука», Л., 1969.
- [6] D. F. Blossey. Phys. Rev., B, 2, 3976, 1970; 3, 1382, 1971.
- [7] П. И. Перов, Л. А. Авдеева, М. И. Елинсон. ФТТ, 11, 541, 1969; D. F. Blossey, P. Handler. Semic. Semimet., 9, 257, 1977.
- [8] Г. М. Мовсесян, В. Е. Мащенко, П. С. Киреев. ФТП, 8, 1766, 1974; Изв. АН Арм. ССР, физика, 9, 471, 1974; В. Е. Мащенко, В. М. Ванцан. Опт. и спектр., 45, 1119, 1978.
- [9] В. Е. Мащенко, А. И. Зиборов, Л. Н. Николаев, А. Хомич. Опт. и спектр., 45, 812, 1978.
- [10] О. И. Коваль. Автореф. канд. дисс., М., 1979.
- [11] М. И. Страшникова, Е. В. Бессонов. ЖЭТФ, 74, 2206, 1978.
- [12] J. J. Hopfield, D. G. Thomas. Phys. Rev., 116, 573, 1959; R. Wheeler, J. J. Dimmock. Phys. Rev. Lett., 3, 373, 1959.
- [13] D. G. Thomas, J. J. Hopfield. Phys. Rev., 128, 2135, 1962.
- [14] J. K. Pribram, C. M. Renchina. Phys. Stat. Sol., 74, 375, 1976.
- [15] F. Lüty. Surf. Science, 37, 120, 1973.
- [16] C. H. Henry, S. E. Schnatterly, C. P. Slichter. Phys. Rev., 137, 583, 1965.

Поступило в Редакцию 17 ноября 1980 г.