

УДК 537.226.1/.2

ВЛИЯНИЕ ЭКСИТОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ЭКСИТОННЫЙ СПЕКТР CuCl

Милославский В. К., Юнакова О. Н.

Исследована спектральная зависимость действительной $\epsilon_1(E)$ и мнимой $\epsilon_2(E)$ частей диэлектрической постоянной CuCl в районе z_3 и $z_{1,2}$ экситонных полос и в интервале температур 98—294 К. Из-за преобладающего взаимодействия экситонов с LO-фононами экситонные полосы в CuCl распадаются на симметричную БФ полосу и боковой фононный спутник. Определены основные параметры БФ полос (спектральное положение, полуширина Γ и сила осциллятора f) и их форма. Обнаружено температурное уменьшение f , определяемое фактором Дебая—Уоллера, найдены полные силы осциллятора z_3 и $z_{1,2}$ полос. Показано, что зависимость $\Gamma(T)$ подчиняется закону $\Gamma(T) = \Gamma(0) + An_{ph}(n_{ph} + 1)$, где n_{ph} — функция распределения LO-фононов. Форма БФ полос описывается контуром Фойгта при почти лорентцовой форме составляющей контура.

Для полярных кристаллов, к числу которых принадлежат кристаллы хлористой меди, характерно сильное взаимодействие экситонов с LO-фононами, определяющее как форму экситонных полос поглощения, так и их температурную зависимость. Как показано в ряде теоретических работ [1-3], взаимодействие экситонов с LO-фононами вызывает появление коротковолнового фононного спутника, смещенного относительно основной, бесфононной (БФ) полосы на энергию, равную $1.5-2 \hbar\omega_{LO}$. Фононный спутник забирает часть силы осциллятора экситонной полосы, в связи с чем БФ полоса ослабляется из-за фактора Дебая—Уоллера. Температурная зависимость фактора Дебая—Уоллера определяет ослабление БФ полосы с ростом температуры, что обнаружено экспериментально в CuBr [4] и CuI [5]. Боковой фононный спутник наиболее отчетливо проявляется при условии $R_{ex} > \hbar\omega_{LO}$ [3, 6], выполняющемся для галогенидов меди. В работе [6], в частности, показана существенная роль в формировании боковых фононных полос и ослаблении БФ полосы фрелиховской константы экситон-фононной связи $\alpha = e^2(m/2\hbar^3\omega_{LO})^{1/2}(1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$ и величины $\sigma = m_e/m_h$. Среди кристаллов со структурой цинковой обманки кристаллы CuCl имеют наибольшее значение $\alpha \simeq 3$ и наименьшее значение $\sigma \simeq 0.1$, в связи с чем эффекты экситон-фононного взаимодействия (ЭФВ) должны проявляться в CuCl наиболее ярко.

Изучению экситонных спектров в CuCl посвящена обширная литература, и, в частности, имеются работы, в которых затрагиваются вопросы ЭФВ. Так, в [7] исследовалось уширение полос в интервале 4—300 К и обнаружен рост полуширины Γ , пропорциональный T^2 . Однако в [8, 9], в которых изучалась кубическая поляризуемость методом двухфотонного поглощения [8] и зависимость $\Gamma(T)$ (продольный Z_3 -экситон), что находится в резком противоречии с результатами [7]; данные работ [8] и [9] также плохо согласуются между собой. В [10] обнаружено температурное уменьшение сил осцилляторов z_3 и $z_{1,2}$, однако причины этого явления в [10] не выяснены.

В настоящей работе приведены результаты исследования спектральной зависимости действительной $\epsilon_1(E)$ и мнимой $\epsilon_2(E)$ части диэлектрической постоянной в интервале 98—290 К и в спектральной области, включающей z_3

и $z_{1,2}$ экситонные пики. Выбор температурного интервала связан с условием $\hbar\omega_{LO} \leq kT$, определяющим существенную температурную зависимость параметров экситонного спектра.

Определение $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$

Величины ε_1 и ε_2 были найдены по оптическим постоянным n и k , которые в свою очередь были определены из спектральных кривых пропускания тонких пленок CuCl с использованием метода Крамерса—Кронига, модифицированного для случая пропускания [11]. Подробности метода расчета n и k и экспериментальной процедуры определения пропускания даны в [4, 11]. В отличие от спектров отражения спектры пропускания позволяют более точно определить значение k при $k < 1$, т. е. более точно проработать крылья экситонных полос, что необходимо для выяснения их формы.

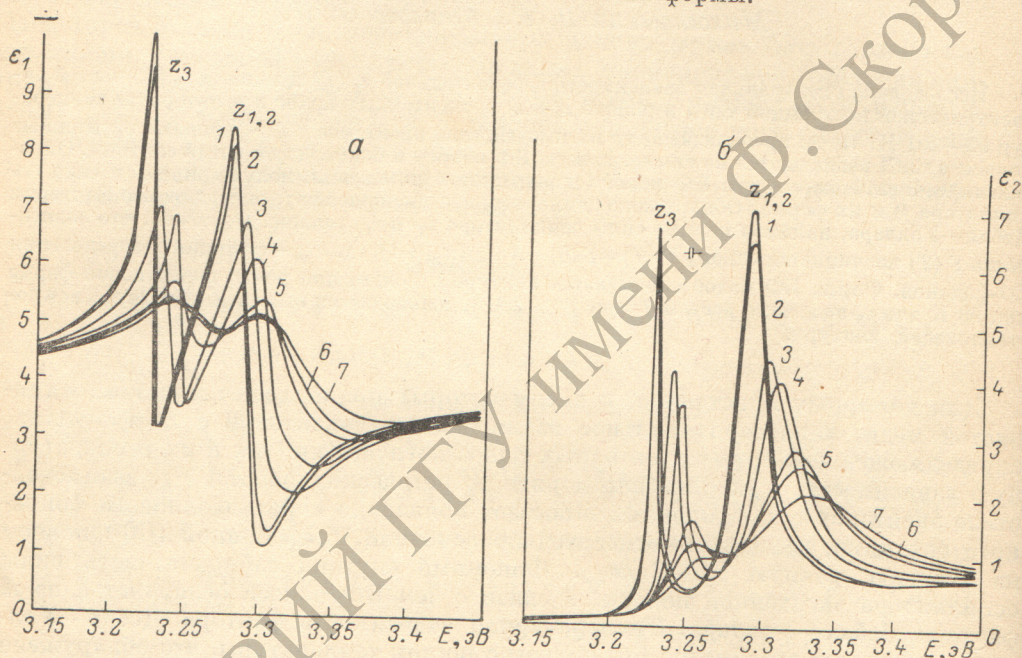


Рис. 1. Действительная $\varepsilon_1(E)$ (а) и мнимая $\varepsilon_2(E)$ (б) части диэлектрической постоянной CuCl, найденные по пропусканию образца CuCl толщиной 900 Å при различных температурах. T , К: 1 — 98, 2 — 115, 3 — 158, 4 — 175, 5 — 227, 6 — 255, 7 — 291.

Тонкие пленки CuCl наносились в вакууме на свежие сколы кристаллов NaCl и отжигались при 120 °С. Обнаружено, что при одинаковых условиях приготовления образцов качество их экситонного спектра зависит от материала подложки. Критерием качества спектра оказалось отношение (при одинаковой толщине) $D_{\max}/D_{\min}$, где $D_{\max}$ — оптическая плотность в максимуме z_3 -полосы, $D_{\min}$ — в минимуме $D(E)$ между пиками z_3 и $z_{1,2}$. Это отношение, являющееся критерием диссипативного уширения пика z_3 , оказалось равным 4 на кварцевых подложках и 10 на подложках из NaCl, что и определило их выбор.

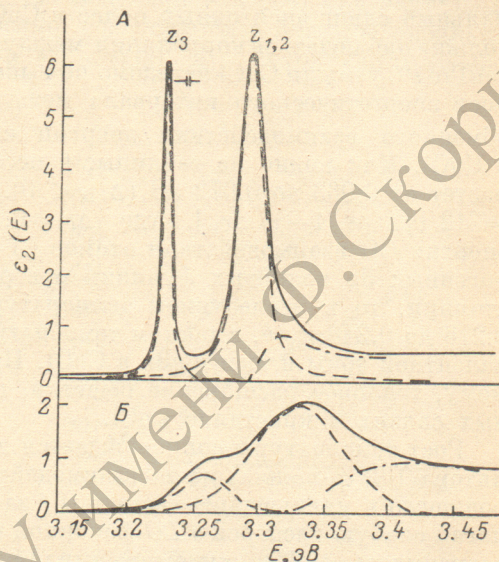
Как видно из рис. 1, при низких температурах пики z_3 и $z_{1,2}$ имеют малую полуширину и близки по высоте. При повышении T наблюдается сдвиг пиков в высокочастотную область, ослабление, уширение и рост их асимметрии за счет выполаживания коротковолнового крыла; особенно сильно ослабляется z_3 -пик. В районе пиков z_3 и $z_{1,2}$ наблюдаются участки аномальной дисперсии $\varepsilon_1(E)$, размах участка $\Delta\varepsilon_1 = \varepsilon_{1\max} - \varepsilon_{1\min}$ при низких T близок к значению $\varepsilon_{2\max}$; с повышением температуры величина $\Delta\varepsilon_1$ падает и становится (особенно для z_3 -пика) меньше $\varepsilon_{2\max}$.

П а р а м е т р ы э к с и т о н н ы х п о л о с и и х т е м п е р а т у р н ы й х о д

Спектральными зависимостями $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ можно воспользоваться для определения основных параметров экситонных полос: спектрального положения E_m , полуширины Γ и силы осциллятора f . Так как температурная трансформация полос определяется ЭФВ, при анализе формы полос существен учет взаимодействия экситонов с фононами различных типов. Взаимодействие с акустическими фононами в приближении слабой связи приводит к асимметричному лорентциану, использованному в [10, 12] для анализа полос в CuCl. Однако для CuCl из-за сильной полярной связи и большой величины α более существенно взаимодействие с LO-фононами, приводящее к распаду экситонной полосы на симметричную БФ полосу и коротковолновый фононный спутник [3, 6]. Как показывают ряд теорий, развитых для БФ полос примесных центров [13, 14], и эксперимент на CuBr [4], БФ полоса имеет форму, промежуточную между лорентцевым и гауссовым контуром. В силу этого мы выделили БФ полосу

Рис. 2. Выделение БФ полос с помощью контура Фойгта.

Сплошная кривая — зависимость $\varepsilon_2(E)$, штриховая — контур Фойгта, штрихпунктирная — низкочастотный участок бокового LO-спутника для $z_{1,2}$ экситонной полосы; А — 115 К, $a_{z_3} = 1.8a_{z_{1,2}} = 1.1$; Б — 291 К, $a_{z_3} = a_{z_{1,2}} = 0.2$.



и аппроксимировали ее контуром Фойгта $\varepsilon_2(E) = \varepsilon_{2\max} H(a, v)/H(a, 0)$, где

$H(a, v) = a/\pi \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-y^2)/[a^2 + (v - y)^2] dy$ и $v = 2(\ln 2)^{1/2}(E - E_m)/\Gamma$, $a = (\ln 2)^{1/2} \Gamma_L/\Gamma_G$, Γ_L и Γ_G — лорентцева и гауссова полуширина. Для расчета использованы таблицы [15], позволяющие построить контур Фойгта при известных параметрах E_m , Γ и $\varepsilon_{2\max}$. Параметры подбирались так, чтобы экспериментальный ход $\varepsilon_2(E)$ наилучшим образом согласовался с расчетным контуром для БФ z_3 - и $z_{1,2}$ -полос на их длинноволновом крыле. При высоких T возникают трудности определения E_m из-за сильного перекрытия полос. В этом случае E_m определялась для $z_{1,2}$ -полосы по точке перегиба кривых $\varepsilon_1(E)$ на

	E_m , эВ	Γ , мэВ	a	Γ_L , мэВ	Γ_G , мэВ	$f \cdot 10^2$	T_k , К
$z_{1,2}$ -полоса	3.2915	21	1.1	14.6	11.0	4.70	98
	3.2925	22	1.0	14.8	12.3	4.69	115
	3.304	28	1.5	22.2	12.3	4.53	158
	3.311	33	1.6	25.1	13.1	4.54	175
	3.322	50	0.7	27.6	32.8	4.40	227
	3.325	63	0.4	22.2	49.2	4.50	255
	3.330	80	0.1	10.7	74.1	4.38	291
z_3 -полоса	3.2285	5	5.0	4.9	0.8	1.21	98
	3.2290	6.6	1.8	5.5	2.6	1.40	115
	3.2405	9	1.5	7.1	4.0	1.18	158
	3.2465	12	1.0	8.1	6.7	1.17	175
	3.253	26	0.5	12	13.3	1.04	227
	3.255	32	0.4	12	25	0.91	255
	3.258	44	0.1	7.6	40	0.80	291

участке аномальной дисперсии, так как последняя более устойчива к перекрытию полос [4], чем максимум $\varepsilon_2(E)$. Выделение симметричных БФ полос показано на рис. 2, найденные параметры БФ полос E_m , Γ , a и f приведены в таблице. Величина f определялась с помощью интеграла Кравца и рассчитывалась на элементарную ячейку объемом $\Omega = 1.59 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$ [16].

Обсуждение результатов

С ростом температуры (см. таблицу) наблюдается сдвиг z_3 - и $z_{1,2}$ -полос в сторону высоких энергий. В настоящее время нет теории, объясняющей аномальный сдвиг экситонных полос в CuCl; так, по существующим теориям [17], должна наблюдаться корреляция между сдвигом и зависимостью $\Gamma(T)$ ($dE_m/dT = d\Gamma/dT$), что для CuCl заведомо не выполняется. С ростом T наблюдается также рост энергетического интервала между z_3 - и $z_{1,2}$ -пиками, равного без учета обменного взаимодействия энергии спин-орбитального взаимодействия $\Delta_{\text{со}}$ в CuCl. Как видно из таблицы, в исследуемом интервале температур $|\Delta_{\text{со}}|$ растет от 0.063 до 0.072 эВ ($\Delta_{\text{со}} < 0$). Так как для CuCl [17] величина $\Delta_{\text{со}} = 312 [\gamma \Delta_{\text{Cl}} + (1-\gamma) \Delta_{\text{Cu}}]$, где $\Delta_{\text{Cl}} = 0.11$ и $\Delta_{\text{Cu}} = -0.10$ эВ — соответствующие энергии СО взаимодействия атомов Cl и Cu, и γ дает относительный вклад g -логенных $3p$ волновых функций в верхнюю валентную зону в районе Γ_{15} -состояния, то в исследуемом температурном интервале, величина γ падает от 0.276 до 0.248, т. е. с ростом температуры растет катионный характер верхней валентной зоны и экситонов в CuCl. Причиной этого факта является, по-видимому, тепловое расширение решетки, повышающее долю ионности в межатомных связях в кристалле CuCl.

Рост температуры сопровождается значительным уменьшением силы осциллятора БФ z_3 -полосы из-за взаимодействия z_3 -экситонов с LO-фононами, приводящего к уменьшению величины f за счет фактора Дебая—Уоллера. Предполагая слабую дисперсию LO-фононной ветви в пространстве волнового вектора, зависимость $f(T)$ опишем формулой [4]

$$f(T) = f_0 \exp[-g_0 \text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)], \quad (1)$$

где f_0 — полная сила осциллятора экситонной полосы. В соответствии с (1) зависимость $\ln f$ от $\text{cth}(\hbar\omega_{LO}/2kT)$ ($\hbar\omega_{LO} = 27.2 \text{ мэВ}$) имеет вид прямой (рис. 3). При построении указанной зависимости было исключено значение f при 98 К, так как в пределах ошибок величины $f = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ ниже, чем для соседней температурной точки, что вызвано, по-видимому, проявлением пространственной дисперсии, существенной при малых Γ и приводящей к повышению пропускания в области резонанса [18]. На проявление пространственной дисперсии указывает также превышение $\Delta\varepsilon_1 = 7.3$ величины $\varepsilon_{2\text{max}} = 6.5$ при 98 К (рис. 1). Обработка зависимости $f(T)$ методом наименьших квадратов дает $f_{0z_3} = (2.72 \pm 0.18) \cdot 10^{-2}$ и $g_{0z_3} = 0.60 \pm 0.04$.

Температурная зависимость f для БФ $z_{1,2}$ -полосы (см. таблицу) выражена значительно слабее, чем для z_3 -полосы, что вызвано, по-видимому, наложением коротковолнового фононного спутника z_3 -полосы [6], максимум которого расположен при $E = E_{mz_3} + 1.5 \div 2.0 \hbar\omega_{LO} \simeq 3.27 \div 3.29 \text{ эВ}$ и близок к положению $z_{1,2}$ -полосы, а сила осциллятора растет с ростом температуры. В связи с этим для нахождения истинной силы осциллятора f^* БФ $z_{1,2}$ -полосы следует из $f_{z_{1,2}} = f_{z_3} - f_{z_3}$. Зависимость $f_{z_{1,2}}^*(T)$ подчиняется формуле (1) (рис. 3) при значениях $f_{0z_{1,2}}^* = (4.73 \pm 0.26) \cdot 10^{-2}$ и $g_{0z_{1,2}}^* = 0.32 \pm 0.04$.

Оказывается, что отношение полных сил осциллятора $\rho = f_{0z_3}/f_{0z_{1,2}}^* = 0.58$ заметно отличается от $\rho = 0.25 \div 0.3$ для наблюдаемых полос при низких температурах и близко к теоретическому значению $\rho = 1/2$, учитывающему различие в степенях вырождения верхней Γ_7 и нижней Γ_8 валентных зон. Отклонение ρ от $1/2$ объясняется [19] влиянием короткодействующего обменного взаимодействия и зависит от $\Delta_{\text{обм}}/\Delta_{\text{со}}$. Теория [19] была использована в [12] для нахождения $\Delta_{\text{обм}}$ для CuCl по наблюдаемой величине $\rho = 0.25$; однако вычисленное зна-

чение $\Delta_{0\text{эм}}=20$ мэВ оказалось в противоречии с величинами $|\Delta_{0\text{эм}}|=7.4$ и 8.7 мэВ, найденными из экситонных спектров электроотражения [20] и магнитоотражения [21] CuCl. Причиной расхождения, как видно из наших результатов, является неучет в [12] взаимодействия экситонов с LO-фононами, приводящего к уменьшению ρ для наблюдаемых полос и как следствие к завышению $\Delta_{0\text{эм}}$. По нашим оценкам, по [19] $\Delta_{0\text{эм}}=-5$ мэВ при $\rho=0.58$, что в пределах ошибок согласуется с данными [20, 21].

Расчеты g_0 для галогенидов меди впервые проведены в [6, 22] вариационным методом с использованием фреilihовского гамильтониана, учитывающего взаимодействие экситонов с LO-фононами. В [6] предсказывается зависимость g_0 от $\sigma=m_e/m_h$ ($g_0=0$ при $\sigma=1$ и растет с уменьшением σ) и рост g_0 в ряду CuJ, CuBr, CuCl. Результаты расчета качественно согласуются с нашими оценками ($g_{0z_{1,2}}=0.18$ CuJ, $g_{0z_{1,2}}=0.24$ CuBr [5, 4] и $g_{0z_3}=0.60$, $g_{0z_{1,2}}=0.32$ CuCl), однако

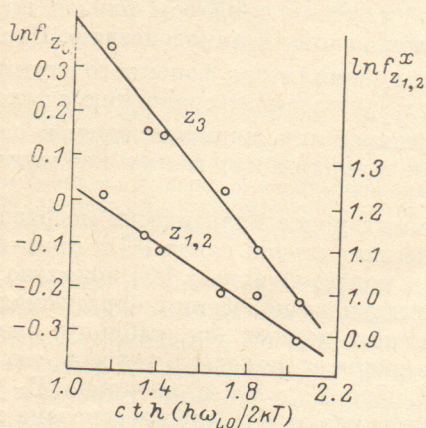


Рис. 3. Температурная зависимость сил осцилляторов БФ полос.

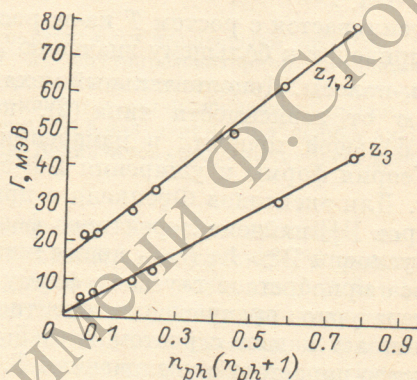


Рис. 4. Температурная зависимость полуширины БФ полос.

расчетное значение $g_0=0.15$ для CuCl ниже данных эксперимента, что связано, по-видимому, с плохим знанием к настоящему времени параметров валентной зоны. В [6, 22] не делается различия между значениями g_0 для z_3 - и $z_{1,2}$ -полос, в то время как, по нашим данным, $g_{0z_{1,2}}$ почти в два раза ниже g_{0z_3} . Последнее объясняется различием в дырочных массах $m_h(\Gamma_7)$ и $m_h(\Gamma_8)$ ($m_h(\Gamma_7) > m_h(\Gamma_8)$ [23]), что приводит к различию в σ для двух экситонных состояний и, следовательно, к меньшему значению g_0 для $z_{1,2}$ -полосы.

Как отмечалось, имеются значительные расхождения данных эксперимента по зависимости $\Gamma(T)$ z_3 -полосы, приводящие к различным точкам зрения на механизм уширения. Зависимость $\Gamma \sim T^2$, по данным [7], указывает на многофононный процесс рассеяния с участием акустических фононов; в то же время зависимость $\Gamma \sim n_{ph}$, где $n_{ph}=[\exp(\hbar\omega_{LO}/kT)-1]^{-1}$, установленная в интервале 60–120 К [8], говорит о преобладании механизма уширения за счет поглощения LO-фононов. Обработка наших данных по зависимости $\Gamma(T)$ в различных координатах в интервале 98–291 К указывает на невыполнимость законов, установленных в [7–9]. Однако в исследуемом интервале температур хорошо выполняется (рис. 4) зависимость

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + An_{ph}(n_{ph} + 1) \quad (2)$$

при $\Gamma(0)=1 \pm 1$ мэВ и $A=55 \pm 3$ мэВ. Заметим, что авторы [8] не смогли обнаружить зависимости типа (2), так как на участке 60–120 К $n_{ph} \ll 1$ и $n_{ph}(n_{ph} + 1) \simeq n_{ph}$. Закономерность (2), найденная для z_3 -полосы, хорошо известна для БФ полос примесных центров и неоднократно проверялась экспериментом. Теория, развитая для БФ полос примесных центров и учитывающая электрон-фононное взаимодействие в приближении, квадратичном по фононным опера-

торам, предсказывает уширение, пропорциональное интегралу по функции $f(\nu) = n(\nu)(n(\nu) + 1)$, взвешенной квадратом плотности фононных состояний и зависящей от фононной частоты ν матричным элементом электрон-фононного взаимодействия. При преобладании взаимодействия с фононами определенного типа, например с LO -фононами, можно прийти к зависимости типа (2). Таким образом, уширение БФ z_3 -полосы определяется двухфононным механизмом, при котором процесс рассеяния экситонов сопровождается поглощением и излучением LO -фононов без изменения их общего числа.

Сходная зависимость выполняется для $z_{1,2}$ -полосы при $\Gamma(0) = 15 \pm 1.2$ мэВ и $A = 83 \pm 3$ мэВ (рис. 4), однако остаточное уширение $\Gamma(0)$ $z_{1,2}$ -полосы в 15 раз выше, чем для z_3 . Этот факт отмечен в [8], где получено $\Gamma(0) = 11$ мэВ, и вызван, по [8], дополнительным механизмом уширения $z_{1,2}$ -полосы за счет распада $z_{1,2}$ -экситона на z_3 -экситон и LO -фонон. Такая точка зрения согласуется с нашими выводами, по которым LO -фононный спутник z_3 -полосы близок по частоте к $z_{1,2}$ -полосе, что способствует их резонансному взаимодействию. Последнее усиливается с ростом T из-за роста силы осциллятора фононного спутника, что приводит к большему значению A для $z_{1,2}$ -полосы по сравнению с таковой для z_3 -полосы. Дополнительный механизм уширения должен приводить к отклонению от зависимости типа (2), которое, по-видимому, может наблюдаться при большей точности в измерении Γ [23].

Теория формы и уширения БФ экситонных полос практически не разработана. Для экситонов Френкеля в приближении сильной связи [2] и примесных центров [14] найдена лорентцова форма БФ полос. Однако в [13] показано, что при условии $\Gamma \gg \hbar\tau$ (τ — время жизни локального колебания) примесная БФ полоса приобретает гауссову форму. Из наших данных (см. таблицу) следует температурное превращение лорентцового контура z_3 -полосы в гауссов, так как величина a падает с ростом T от 5 до 0.2. При $T > 200$ К величина $\Gamma_G > \Gamma_L$ и быстро нарастает с увеличением T . Но в отличие от [13], где предсказана зависимость $\Gamma(T) \sim [n_{ph}(n_{ph} + 1)]^{1/2}$ при гауссовой форме БФ полосы, зависимость $\Gamma(T)$ подчиняется (2) во всем температурном интервале. Вклад гауссовой составляющей в уширение $z_{1,2}$ -полосы заметно больше, чем для z_3 ($\Gamma_G = 11$ мэВ), и мало меняется в интервале 98–180 К, что указывает на значительное неоднородное уширение. Так же как и для z_3 -полосы, величина Γ_G растет с ростом T , при $T > 220$ К $\Gamma_G > \Gamma_L$.

Литература

- [1] Москаленко С. А., Шмиглюк М. И., Чиник Б. И. — В кн.: Экситонное поглощение света и кинетика экситонов в полупроводниках. Кишинев, 1968, с. 3—27.
- [2] Давыдов А. С. Теория твердого тела. М., 1976, с. 639.
- [3] Hermanson J. — Phys. Rev. B, 1970, v. 2, p. 5043.
- [4] Бедикян Л. Д., Милославский В. К., Агеев Л. А. — Опт. и спектр., 1980, т. 49, в. 2, с. 310.
- [5] Бедикян Л. Д., Милославский В. К., Агеев Л. А. — Опт. и спектр., 1980, т. 48, в. 3, с. 518.
- [6] Matsuura M., Büttner H. — Phys. Rev. B, 1980, v. 21, p. 679.
- [7] Kaifu Y., Komatsu T. — Phys. St. Sol., 1971, v. 48, p. 125.
- [8] Kalm M., Uihlein Ch. — Phys. St. Sol., 1978, v. 87, p. 575.
- [9] Kramer S. D., Bloembergen N. — Phys. Rev. B, 1976, v. 14, p. 4654.
- [10] Костышин М. Т., Индутный И. З. — ДАН УССР, 1978, т. А8, с. 726.
- [11] Милославский В. К., Набойкина Е. Н. — Опт. и спектр., 1975, т. 38, в. 3, с. 483.
- [12] Kato Y., Yu C. I., Goto T. — J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 28, p. 104.
- [13] Кривоглаз М. А. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 1707.
- [14] Осадько И. С. — УФН, 1979, т. 128, с. 31.
- [15] Rosener D. W. — Austral. J. Phys., 1959, v. 12, p. 184.
- [16] Ницович Б. М., Пестряков Г. М., Блонский И. В. — ФТТ, 1981, т. 23, с. 3252.
- [17] Cardona M. — Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 69.
- [18] Dietrich B., Voigt J. — Phys. St. Sol. (b), 1979, v. 93, p. 669.
- [19] Onodera Y., Toyazawa Y. — J. Phys. Soc. Japan, 1967, v. 22, p. 833.
- [20] Moheer E. — Phys. St. Sol., 1970, v. 38, p. 81.
- [21] Staude W. — Phys. St. Sol. (b), 1971, v. 43, p. 367.
- [22] Matsuura M., Büttner — Sol. St. Commun., 1980, v. 33, p. 221.
- [23] Екимов А. И., Онущенко А. А. — Письма ЖЭТФ, 1981, т. 34, с. 363.

Поступило в Редакцию 30 августа 1982 г.