

ОБНАРУЖЕНИЕ НОВЫХ СОСТОЯНИЙ ЭКСИТОНА,
СВЯЗАННОГО С Ni^{2+} В $ZnSe$

В.И.Соколов, А.Е.Никифоров, В.В.Черняев,
С.Ю.Шашкин

В $ZnSe: Ni$ обнаружены методом электропоглощения новые линии экситона, связанного с Ni^{2+} , в диапазоне энергий 2,640 – 2,750 эВ. Эти линии совместно с ранее описанной линией при 1,816 эВ являются первым экспериментальным доказательством сложного спектра экситона, связанного с Ni^{2+} в $ZnSe: Ni$. Проведен теоретико-групповой анализ состояний связанного с Ni^{2+} экситона.

Изоэлектронные примеси (ИП), отдающие на образование связей в кристалле столько валентных электронов, сколько атом основной решетки, эффективно связывают экситоны. Наиболее исследованной ИП является N в GaP [1]. На примере этой примеси сформировалось отчетливое представление о связанном экситоне (СЭ) как системе, где один носитель локализуется на примеси, а второй вращается в кулоновском поле первого. Энергетический спектр такого экситона в кубическом кристалле состоит только из двух линий (A и B по терминологии [1]). Примеси $3d$ -элементов в соединениях II – VI, замещающие атомы второй группы и отдающие по два электрона на образование ионно-ковалентных связей, проявляют себя как изоэлектронные и в принципе способны связывать экситоны.

Ранее сообщалось о наблюдении в $ZnSe: Ni$ одной линии экситона, связанного с Ni^{2+} (без учета фононных повторений) в спектрах поглощения [2] и возбуждения фотолюминесценции [3] при энергии 1,816 эВ на краю полосы переноса заряда (ППЗ). В [2] отмечалось, что экситон, связанный с Ni^{2+} , может иметь ряд энергетических состояний. Мы наблюдали в спектре электропоглощения (ЭП) $ZnSe: Ni$ новые линии экситона, связанного с Ni^{2+} в диапазоне энергий 2,640 – 2,750 эВ. Обнару-

жение этих линий совместно с ранее описанной линией при 1,816 эВ является первым экспериментальным подтверждением сложного спектра экситона, связанного с Ni^{2+} . Теоретико-групповой анализ спектра связанного с Ni^{2+} экситона предсказывает несколько состояний и позволяет провести качественную интерпретацию наблюдаемого экспериментального сплошного спектра СЭ.

В работе измерялось ЭП $ZnSe: Ni$ с концентрацией Ni $5,4 \cdot 10^{16}$ — $2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне энергий 2,560 — 2,780 эВ при температурах 77 и 4,2 К. Наблюдалось также поглощение в области внутрицентровых переходов (ВП), свидетельствующее о том, что Ni присутствует в решетке $ZnSe$ в виде ионов Ni^{2+} .

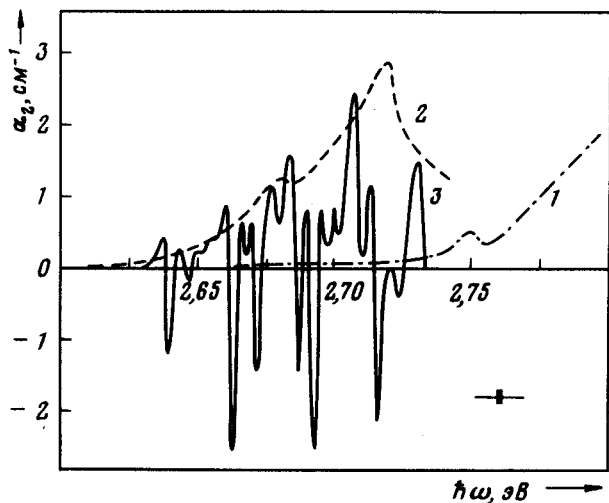


Рис. 1. Спектральная зависимость амплитуды второй гармоники ЭП α_2 для образцов $ZnSe: Ni$ с концентрациями Ni : $5,4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ — кривая 1; $5,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — кривые 2, 3. Кривые 1, 3 получены для $T = 4,2 \text{ К}$, а кривая 2 для $T = 77 \text{ К}$. Амплитуда переменного электрического поля $F = F_M \cos \Omega t$ во всех случаях равнялась 20 кВ/см

На рис. 1. представлен спектр амплитуды второй гармоники ЭП α_2 для $ZnSe: Ni$, содержащий большое число отрицательных и положительных пиков. Полученные пики нельзя объяснить влиянием электрического поля на ВП в конфигурации d^8 , так как, согласно схеме энергетических уровней для нее [4] и значениям параметров кристаллического поля для $ZnSe: Ni$ [5], не существует уровней конфигурации d^8 , переходы на которые из основного состояния давали бы линии в непосредственной близости от края основного поглощения. Мы считаем аналогично [6, 7], что обнаруженные пики и минимумы ЭП есть результат влияния поля на линии поглощения СЭ. При этом основываемся на экспериментально наблюдаемых фактах: 1) сильной температурной зависимости пиков α_2 ; 2) квадратичной зависимости пиков α_2 в области слабых полей; 3) характерной форме самого длинноволнового пика α_2 , соответствующего уширению линии экситона в поле; 4) возрастании пиков α_2 с ростом концентрации Ni ; 5) малой ширине пиков α_2 , сравнимой с шириной линий внутрицентрового поглощения. (Переходы в состоянии СЭ как и ВП есть переходы между сильно локализованными многоэлектронными состояниями системы. Ширина узких линий ВП ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ равняется 2 мэВ, а пиков ЭП — 3 мэВ, разрешение установки не хуже 1 мэВ).

Как видно из рис. 1, пики и минимумы α_2 не расположены строго периодически с энергиями оптических фононов ($LO = 31,4$ мэВ, $TO = 25,6$ мэВ), хотя расстояние между некоторыми из них близко к LO или TO . Кроме того, отрицательные пики α_2 с ростом $\hbar\omega$ не убывают, как должно было бы быть для фононных повторов. Это затрудняет однозначное толкование природы всех пиков ЭП. Однако, отсутствие какой-либо структуры в интервале 2,560 – 2,640 эВ (т. е. на $2LO$ ниже всех пиков ЭП) позволяет утверждать, что самые длинноволновые из обнаруженных пиков ЭП являются бесфононными линиями экситона, связанного с Ni^{2+} .

Согласно [2, 3] линия при 1,816 эВ есть состояние СЭ, наблюдаемое на краю ППЗ в $ZnSe$ (см. также [8]). Мы считаем, что обнаруженные нами пики ЭП в диапазоне 2,640 – 2,750 эВ есть другие состояния экситона, связанного с Ni^{2+} , появляющиеся вследствие сложной структуры ППЗ.

Для интерпретации ППЗ в $ZnSe : Ni$ рассмотрим кластер, включающий в себя ион Ni^{2+} и четыре иона Se^{2-} , расположенных в вершинах тетраэдра. Антисвязывающие молекулярные орбитали e и t_2 типов в основном состоят из $3d$ -функций Ni^{2+} , ближайшая к ним заполненная орбиталь типа t_1 построена из p -функций Se^{2-} . Сильное спин-орбитальное взаимодействие расщепляет это состояние на два (γ_8, γ_6) с расстоянием между ними δ . Нижняя электронная конфигурация ($\gamma_8^4, \gamma_6^2 e^4 t_2^4$) имеет основной терм 3T_1 , который в свою очередь расщепляется спин-орбитальным взаимодействием в $3d$ -состояниях иона Ni^{2+} . Основным уровнем примесного центра является состояние Γ_1 . Спектр переноса заряда связан с возбуждением электрона с t_1 орбитали лигандов на t_2 антисвязывающую орбиталь. Возникшая в t_1 оболочке дырка взаимодействует с дырками в t_2 или e оболочках, что эквивалентно образованию СЭ.

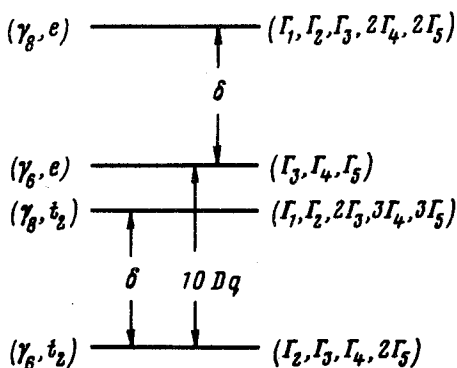


Рис. 2. Состояния связанного экситона, появляющиеся при возбуждении электрона с t_1 орбитали на t_2 антисвязывающую орбиталь. Слева указаны соответствующие дырочные концентрации. $10Dq = 0,55$ эВ, $\delta = 0,4$ эВ

На рис. 2 приведена схема состояний экситона, связанного с Ni^{2+} в $ZnSe : Ni$. Разрешенными переходами в электро-дипольном приближении являются $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$. Таких переходов в полосе шириной 0,95 эВ будет восемь. Для точного расчета структуры СЭ и идентификации экспериментально наблюдаемых пиков СЭ с определенными состояниями необходим расчет кластера $[NiSe_4]$ и учет более тонких взаимодействий.

Авторы выражают искреннюю признательность профессору И.М.Цидильковскому за полезное обсуждение результатов работы.

Институт физики металлов
Академии наук СССР
УНЦ

Поступила в редакцию
20 ноября 1980 г.

Литература

- [1] D.G.Thomas, J.J.Hopfield. *Phys. Rev.*, **150**, 680, 1966.
 - [2] С.А.Казанский, А.И.Рыскин. *Оптика и спектроскопия*, **31**, 613, 1971.
 - [3] S.D.Bishop, D.I.Robins, P.J.Deas. *Solid State Comm.*, **33**, 119, 1980.
 - [4] H.A.Weakliem. *J.Chem. Phys.*, **36**, 2117, 1962.
 - [5] J.W.Allen, E.M.Wray. *J.Phys. C*, **4**, 512, 1971.
 - [6] V.I.Sokolov, V.L.Konstantinov. *Solid State Comm.*, **33**, 471, 1980.
 - [7] V.I.Sokolov, N.A.Moskvina, S.V.Melnikov. *Phys. stat. sol.*, (b), **90**, K39, 1978.
 - [8] С.А.Пермогоров, А.Н.Резницкий, Б.А.Казенов. *Оптика и спектроскопия*, **32**, 744, 1972.
-