

В.О. Зуєв<sup>1</sup>, Л.М. Гориня<sup>1</sup>, Г.О. Сукач<sup>1</sup>, Ю.В. Крюченко<sup>2</sup>,  
Д.В. Корбутяк<sup>2</sup>, В.Г. Литовченко<sup>2</sup>

## Прояв екситонів в приповерхневих шарах шоткі кристалів $\beta$ -ZnP<sub>2</sub>

<sup>1</sup> Державний університет інформаційно-комунікаційних технологій (ДУІКТ), Київ, 03110, вул. Солом'янська, 7, Україна.  
<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників НАН України, проспект Науки 45, Київ, 03028, Україна.

Проаналізовано вплив на екситонні спектри відбивання приповерхневої області напівпровідникових кристалів, в яких існує просторова дисперсія. Загальним методом, заснованим на чисельному інтегруванні системи диференціальних рівнянь, які описують розповсюдження поляритонів в неоднорідній області, розраховано спектри екситонного відбивання кристалів  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub>. Детально розглянуто частковий випадок поверхневого бар'єру Шоткі. Теорія використовується для пояснення особливостей, які виникають в спектрах екситонного відбивання кристалів  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub>. Виявлено, що при досить значних ширини області просторового заряду в спектрах екситонного відбивання з'являється додатковий мінімум, який проявляється в експерименті та обумовлений зв'язаними станами екситонів в штарківських потенціальних ямах.

**Ключові слова:** коефіцієнт відбивання, екситон, згин зон, бар'єр Шоткі.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.12.2005

В [1] розглядався вплив поверхні кристалу на спектр екситонного відбивання в  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub>. Для розрахунку коефіцієнта відбивання було використано метод розбивання області істотної зміни показника заломлення на вузькі інтервали із врахуванням зміни діелектричної проникності. Експериментально і теоретично було встановлено існування додаткового мінімуму. Також була розглянута гіпотеза про обумовленість цього мінімуму екситонами, які розташовуються в штарківській приповерхневій ямі. Однак, відповідного конкретного розрахунку відбивання з урахуванням конкретних типів потенціальних ям не проводилося. В даній роботі здійснено відповідне теоретичне дослідження.

Розглянуто випадок неоднорідного потенціалу  $V(\vec{r})$  за координатою  $\vec{r}$  з параметром затухання екситонів  $\Gamma(\vec{r})$ . Розв'язувалася система рівнянь Максвела і Шредінгера, яка описує екситон-поляритонне розповсюдження в кристалах з просторовою дисперсією

$$\Delta \vec{E} - \text{grad} \text{ div} \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \vec{E} = -4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \vec{P}_{\text{ex}} \quad (1)$$

$$\vec{H} = -\frac{ic}{\omega} \text{curl} \vec{E} \quad (2)$$

$$\text{div} (\epsilon \vec{E} + 4\pi \vec{P}_{\text{ex}}) = 0 \quad (3)$$

$$-\frac{\hbar}{2M} \Delta \vec{P}_{\text{ex}} - \hbar (\omega - \omega_T + i\frac{\Gamma}{2}) \vec{P}_{\text{ex}} + V \vec{P}_{\text{ex}} = \frac{P_0}{V_0} \vec{E} \quad (4)$$

де  $\epsilon$  – діелектрична проникність кристала без вкладу екситонної смуги;  $M$  – маса екситона;

$\hbar\omega_T$  – енергія дна зони екситонної смуги;  $P_0$  – дипольний момент переходу до екситонного стану для елементарної комірки;  $V_0$  – об'єм елементарної комірки;  $\vec{E}(\vec{H})$  – електрична і магнітна компоненти електромагнітного поля;  $\vec{P}_{\text{ex}}$  – вектор екситонної поляризації. Параметр  $\hbar\omega_{LT} = 4\pi P_0 / \epsilon V_0$  визначає поздовжньо-поперечне розщеплення, яке характеризує силу осцилятора екситона.

Для випадку, коли всі вказані параметри є постійними величинами, описані рівняння мають загально відомі поляритонні розв'язки [2]. Закони дисперсії для поперечних поляритонів (індекс 1 і 2) та поздовжніх (індекс 0) мод описуються наступними формулами

$$K_{1(2)}^0 = \frac{1}{2} \left[ \kappa^2 + \kappa_1^2 \pm \sqrt{(\kappa^2 - \kappa_1^2)^2 + 4\kappa_1^2 a^2} \right] \quad (5)$$

$$K_0^2 = \frac{2M}{\hbar} (\omega - \omega_L + i\frac{\Gamma}{2} - \frac{V}{\hbar}), \quad (6)$$

де  $\omega_L = \omega_T + \omega_{LT}$ ;

$$\kappa^2 = (\omega - \omega_T + i\frac{\Gamma}{2} + \frac{V}{\hbar}) \frac{2M}{\hbar};$$

$$a^2 = \frac{2M\omega_{LT}}{\hbar}; \quad \kappa_1^2 = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\omega^2}{c^2}.$$

Для  $V=0$  і  $\Gamma=0$  відповідні дисперсійні криві зображені схематично на рис.1.

Співвідношення між екситонною поляризацією та електричним полем для кожної поляритонної моди має вигляд

$$\vec{P}_{ex,j} = \alpha_j \vec{E}_j, \quad j=0,1,2 \quad (7)$$

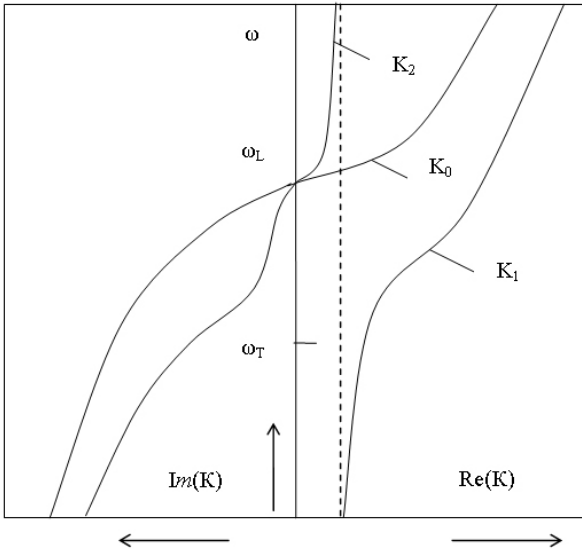
Відповідні поляризуємості  $\alpha_j$  виражаються співвідношенням

$$\alpha_j = \frac{\epsilon a^2}{4\pi K_j^2 - \omega^2} \quad (8)$$

В даній роботі розглядається частинний випадок просторово неоднорідної системи з одновірною неоднорідністю, коли координати залежать від параметрів (включаючи основні екситонні області)

$\hbar\omega_T + V(\vec{r})$  і затухання  $\Gamma(\vec{r})$  має місце лише вздовж осі Z, направленої від поверхні в глибину кристалу. Крім того вважається, що неоднорідність обумовлена поверхневими ефектами та охоплює деяку приповерхневу область, за котрою кристал однорідний. Тоді всередині кристала (де  $V(\vec{r}) = 0$ ) аналогічно області з постійними значеннями параметрів зручно представляти поляритонні моди в площині хвиль у вигляді

$\vec{E}_j = \vec{E}_j^0 \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r})$ , де j – номер гілки поляритонної дисперсії.



**Рис. 1.** акони дисперсії поздовжніх ( $K_0$ ) і поперечних ( $K_1, K_2$ ) поляритонних хвиль в околі ізольованого екситонного резонансу для гомогенної області кристала.

Нехай площиною падіння світла є площина XZ. Тоді система рівнянь (1-4) розпадається на дві незалежні підсистеми. Одна з них описує розповсюдження s – поляризованих хвиль (тобто хвилі з  $\vec{E}$  направленим вздовж осі y) і p – поляризованих хвиль (з  $\vec{E}$  в площині падіння світла). Хвильові вектори  $\vec{K}_j$  для цього випадку матимуть дві складові, тобто  $\vec{K}_j = K_{jx} \vec{e}_x + K_{jz} \vec{e}_z$ , при цьому x – компоненти всіх хвильових векторів співпадають і

дорівнюють  $\omega \sin \theta / 2$ , де  $\theta$  – кут падіння світла, z – компоненти хвильових векторів, які визначаються наступним співвідношенням

$$K_{jz} = \sqrt{K_j^2 - K_{jx}^2} \quad (9)$$

Підсистема, яка описує розповсюдження s – поляризованих хвиль, може бути представлена в наступній спрощеній формі

$$\frac{d^2 P_y}{dz^2} = \left[ \frac{\omega^2}{c^2} \sin^2 \theta + \frac{2M}{\hbar} (\omega_T^* - \omega) \right] P_x - \epsilon \omega_{LT} \frac{M}{2\pi \hbar} E_x, \quad (10)$$

$$\frac{d^2 E_y}{dz^2} = -\frac{4\pi \omega^2}{c^2} P_y + \frac{\omega^2}{c^2} (\sin^2 \theta - \epsilon) E_y \quad (11)$$

Аналогічно підсистема для p-поляризованих хвиль має вигляд

$$\frac{d^2 P_x}{dz^2} = \left[ \frac{\omega^2}{c^2} \sin^2 \theta + \frac{2M}{\hbar} (\omega_T^* - \omega) \right] P_x - \epsilon \omega_{LT} \frac{M}{2\pi \hbar} E_x, \quad (12)$$

$$\frac{d^2 \tilde{P}_z}{dz^2} = \left[ \frac{\omega^2}{c^2} \sin^2 \theta + \frac{2M}{\hbar} (\omega_L^* - \omega) \right] \tilde{P}_z - \frac{M}{2\pi \hbar} \omega_{LT} \tilde{D}_z, \quad (13)$$

$$\frac{d E_x}{dz} = -i \frac{4\pi \omega}{\epsilon c} \sin^2 \theta \tilde{P}_z + i \frac{\omega}{c} \left( \frac{\sin^2 \theta}{\epsilon} - 1 \right) \tilde{D}_z, \quad (14)$$

$$\frac{d \tilde{D}_z}{dz} = -i \frac{4\pi \omega}{c} P_x - i \frac{\omega}{c} \epsilon E_x, \quad (15)$$

$$\text{де } \omega_T^* = \omega_T + V(z) / \hbar - i\Gamma(z) / 2;$$

$$\omega_L^* = \omega_T^*(z) + \omega_{LT}(z),$$

$$\tilde{P}_z = P_z / \sin \theta, \quad \tilde{D}_z = (\epsilon E_z + 4\pi P_z) / \sin \theta.$$

Конкретні розрахунки виконані для моделі неоднорідної приповерхневої області просторового заряду (ОПЗ) типу бар'єру Шотткі. В цьому випадку для розподілу  $\rho$  - заряджених домішок (дефектів) можна застосувати наступний стандартний вираз

$$\rho = \begin{cases} eN_{DA}, & 0 < Z < d \\ 0, & Z > d \end{cases} \quad (16)$$

де d – товщина ОПЗ,  $N_{DA}$  – різниця концентрацій заряджених центрів донорного та акцепторного типів. Рішенням рівняння Пуассона при такому розподілі є потенціал

$$\phi = \frac{2\pi e}{\epsilon} N_{DA} (Z - d)^2. \quad (17)$$

Графік, який відповідає цьому випадку, представлено на рис.2 а. Напруженість електричного поля в ОПЗ виражається формулою

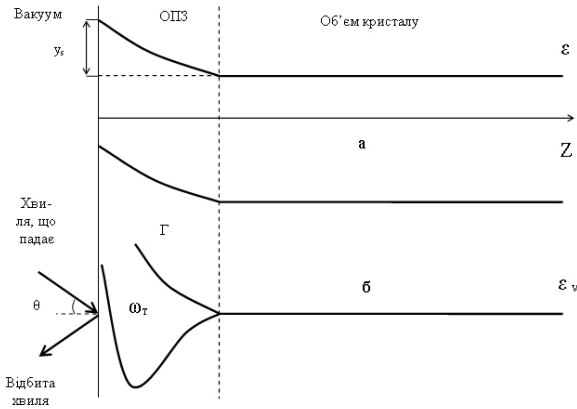
$$E(z) = 2y_s \frac{|z-d|}{d^2}, \quad (18)$$

де  $y_s = e\phi_s / \epsilon$  є згин зон на поверхні,  $\phi_s = 2\pi e N_{DA} d^2 / \epsilon$ .

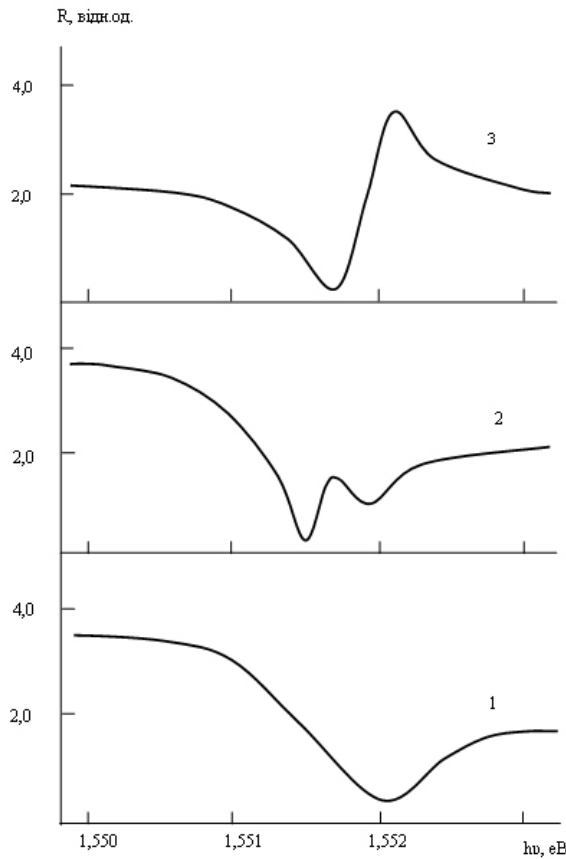
Аналіз існування екситона в полі бар'єру Шотткі в адиабатичному наближенні зводиться до розгляду від'ємного квадратичного ефекту Штарка для основного екситонного стану

$$\delta\omega_T(z) \sim E^2(z). \quad (19)$$

Однак в області сильних полів (порядку поля однократної іонізації) такий підхід застосувати не можна і залежні координати резонансної частоти

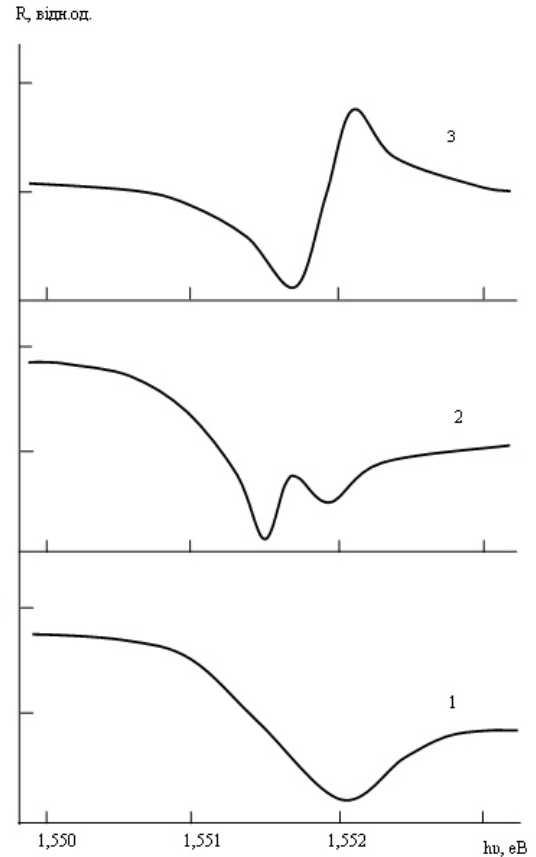


**Рис. 2.** Параметри приповерхневої області кристала: а- зонна діаграма для шару ОПЗ біля поверхні кристалу; б- схематичний графік потенціальної ями Штарка і затухання залежних координат для екситонів в ОПЗ.



**Рис. 3.** Залежність екситонного відбивання від енергії фотонів для кристалів  $\beta\text{-ZnP}_2$  в межах моделі бар'єру Шотткі.  $Y_s$ , kT/e : 1- 0; 2- 10; 3 – 15.

$\omega_T(z)$  та неоднорідне екситонне затухання  $\Gamma(z)$  (випадок бар'єрного тунельного ефекту та екситонного розпаду сильних полях) можна обчислити лише на базі точного розв'язку рівняння Шредінгера [3,4]. При цьому зміщення дна екситонної смуги відхиляється від квадратичного закону [1] при зростанні електричного поля. В сильних електричних полях це зміщення досягає



**Рис. 4.** Експериментальні спектри відбивання для кристалів  $\beta\text{-ZnP}_2$ .  $Y_s$ , kT/e : 1- 0; 2- 5; 3 – 10.

максимального значення  $\delta\omega_T \sim -0,11R_y^{ex}$  і далі дно екситонної смуги починає зміщуватися в напрямі високих енергій (рис.2 б). Параметр затухання  $\Gamma(z)$  з полем монотонно зростає.

Екситонний спектр відбивання для неполяризованого світла обчислювався в межах моделі ОПЗ, яка розглядалася вище. Для розрахунку використані наступні параметри при 4,2 К:

$M_{ex}=5 m_0$  ;  $\hbar\omega_T = 1,549$  eВ;  $\hbar\omega_{LT} = 0,97$  MeВ;  $\epsilon_\infty = 9,2$  ;  $\hbar\Gamma=0,1$  MeВ (це значення фонового затухання через весь кристал);  $d=10$  нм. Розрахунок коефіцієнту відбивання  $R$  для неполяризованого світла виконаний за формулою

$$R = \frac{1}{2}(R_p + R_s), \quad (20)$$

де  $R_p$  – коефіцієнт відбивання для випадку р-поляризованої компоненти,  $R_s$  – коефіцієнт відбивання для випадку s-поляризованої компоненти.

Розраховані таким методом спектри екситонного відбивання для кристалів  $\beta\text{-ZnP}_2$  представлені на рис.3. При відсутності згину зон прогнозується існування основного мінімуму при 1,552 eВ (крива 1). При досить протяжних ОПЗ ( $Y_s=10$  kT/e) характерне зміщення основного мінімуму в довгохвильову область та прояв додаткового мінімуму 1,5515 eВ (крива 2).

Цей додатковий мінімум можна пояснити

локалізацією екситонів в приповерхневій штарківській ямі, тобто проявом поверхневих екситонів. При більших згинах зон ( $Y_S=15$  кТ/е) додатковий мінімум зникає (крива 3), що може бути обумовлено виштовхуванням екситонів із приповерхневої потенціальної ями.

Рис.4 ілюструє експериментально виміряні спектри відбивання для кристалів  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> з різними згина зон. Видно, що при відсутності згину зон фіксується головний мінімум (крива 1), який відповідає теорії. При  $Y_S=5$  кТ/е та  $Y_S=10$  кТ/е спостерігається додатковий мінімум, (крива 2 та крива 3), який також відповідає розрахунку і обумовлений зв'язаним станом екситонів в приповерхневій штарківській ямі. На жаль, в експерименті не вдалося реалізувати більші згини зон, котрі могли б викликали виштовхування екситонів із приповерхневої штарківської ями.

## Висновки

Представлено та проаналізовано чисельний

розв'язок лінійних диференціальних рівнянь, які описують екситонне відбивання світла в просторово-неоднорідній системі з врахуванням просторової дисперсії кристалу. Для шару з приповерхневою просторово зарядженою областю в кристалі  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> виявлено існування в спектрі відбивання додаткового мінімуму, який ототожнюється з екситонним станом в приповерхневій потенціальній ямі.

**Зуєв В.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор;

**Гориня Л.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Сукач Г.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор;

**Крюченко Ю.В.** – кандидат фізико-математичних наук, ст. наук. сп-к;

**Корбутяк Д.В.** – доктор фізико-математичних наук, професор;

**Литовченко В.Г.** – член-кореспондент НАНУ, доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] В.О. Зуєв, Л.М. Гориня, Н.Ю. Лавриненко Вплив поверхні на спектр екситонного відбивання в  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс.509-513 (2004).
- [2] С.И. Пекар Дисперсия света в кристаллах в области экситонного поглощения // *ЖЭТФ*, **34**(5), сс. 1176-1198 (1958).
- [3] В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чередниченко Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводника. Л.:Изд ЛГУ, 167с. (1987).
- [4] R.J. Lamburg, V.V. Kolosov A hydrogen atom in a uniform electric field // *J. Phys. B*, **9**(18), pp. 3149-3157 (1976).

V.A. Zuev<sup>1</sup>, L.M. Gorynya<sup>1</sup>, G.A. Sukach<sup>1</sup>, Yu.V. Kryuchenko<sup>2</sup>,  
D.V. Korbutyak<sup>2</sup>, V.G. Litovchenko<sup>2</sup>

## The influence of the surface on the exciton reflectance of $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> crystals

<sup>1</sup> State University of Information-Communication Processing Techniques

<sup>2</sup> Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, prospect Nauki 45, Kyiv, 03028

An influence of inhomogeneous subsurface region in spatially dispersive semiconductor crystals on excitonic reflection of the light is considered. A general calculation method is developed for this purpose. It is based on numerical integration of a differential equation system describing the polariton propagation through the inhomogeneous region. A special case of surface band bending caused by Schottky barrier is considered in detail. Theoretical results are used to explain the peculiarities arising in excitonic reflection spectra of  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> crystals. Experimental investigation of exciton reflectance spectra of  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> crystals has been carried out under different surface conditions.