

УДК 535.34

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ Cu_{2-x}Se

Б. Венгалис, К. Валацка, Н. Шикторов, А. Юкна

При температурах 85 и 295 К в диапазоне длин волн $\lambda = 0.7 \div 3.2$ мкм проведены исследования поглощения света нестехиометрических кристаллов Cu_{2-x}Se с концентрациями свободных дырок $p = 1.5 \cdot 10^{18} \div 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Установлено возрастание коэффициента поглощения свободными дырками α_g с увеличением длины волны света λ и концентрации p : $\alpha_g \sim \lambda^{1.8 \div 1.9}$, α_g ($\lambda = 2$ мкм) $\sim p^{0.9}$. Коротковолновый сдвиг края основной полосы поглощения, увеличивающийся с ростом p , объяснен с учетом значительного сужения запрещенной зоны соединения E_g , обусловленного электрон-электронным и электрон-ионным взаимодействиями. Установлено, что ΔE_g составляет ~ 100 мэВ для концентраций дырок $\sim 10^{20}$ см⁻³ и увеличивается с ростом p согласно закону, близкому к $\Delta E_g \sim p^{1/3}$.

Нестехиометрический селенид меди Cu_{2-x}Se представляет собой сравнительно мало изученный полупроводник со смешанной электронно-ионной электропроводимостью. Электронная составляющая тока в нем контролируется нестехиометрическими вакансиями меди, выступающими в роли акцепторов. В зависимости от отклонения состава от стехиометрии ($\delta = 0.001 \div 0.2$) концентрация свободных дырок в материале может меняться в широких пределах $10^{18} \div 6 \cdot 10^{21}$ см⁻³. В то же время ионный ток определяется высокоподвижными катионами меди. Его вклад становится заметным при комнатной, а также при более высоких температурах, превышающих температуру суперионного фазового перехода T_c . Установлено, что с увеличением δ от 0 до 0.15 T_c уменьшается от 410 К до комнатной температуры [1].

Высокоподвижные катионы и катионные вакансии, с одной стороны, и свободные дырки, с другой — представляют исследуемый материал как пример сильно взаимодействующей электронно-ионной плазмы. О взаимодействиях в такой плазме свидетельствуют разделение фаз [2], образование поверхностных слоев [3], возникновение сверхструктуры [4], концентрационная зависимость T_c , а также ряд других явлений. В связи с выяснением природы всех этих явлений первоочередной задачей является разделение электронного и ионного вкладов в свободную энергию системы. Ценную информацию об электронной подсистеме сильно легированного полупроводника, как известно, могут дать исследования поглощения света. В предыдущей нашей работе [5] такие исследования были выполнены для образцов, содержащих минимальные для данного материала ($\sim 10^{18}$ см⁻³) концентрации дырок. Было установлено, что край поглощения Cu_2Se формируется прямыми разрешенными переходами, а ширина запрещенной зоны соединения E_g^0 оценивается значениями 0.83 ± 0.04 и 0.78 ± 0.04 эВ при $T = 85$ и 295 К соответственно. В отличие от [5] в настоящей работе исследовались образцы, характеризующиеся значительными отклонениями от стехиометрии ($\delta \leq 0.04$) и соответствующими значительными концентрациями свободных дырок ($p \leq 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³). Все исследования, проведенные в настоящей работе, относятся исключительно к низкотемпературной ромбической фазе материала.

1. Экспериментальная часть

Синтез соединения проводился сплавлением компонентов в вакууме. Кристаллы выращивались методом Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим медленным охлаждением содержимого до

комнатной температуры. Выращенные слитки содержали несколько кристаллитов, склонных к скалыванию вдоль плоскостей (111). К выколотым вдоль этих плоскостей тонким пластинам наносились контакты, после чего проводились холловские измерения с учетом холл-фактора $A=1$, а также измерения коэффициентов пропускания и отражения света.

Регистрация спектров пропускания осуществлялась в диапазоне длин волн 0.7—3.2 мкм при помощи спектрометра СДЛ-1, снабженного приставкой для малых образцов. Спектры коэффициента отражения ($\lambda=0.8 \div 10$ мкм) регистрировались при помощи спектрометра ИКС-31. Спектры коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ вычислялись из спектров пропускания с учетом многократного отражения. Толщина образцов $d \geq 13$ мкм измерялась при помощи оптического и электронного микроскопов. Для исследований отбирались образцы, неоднородность по толщине которых на освещаемой площадке $S (\geq 1 \text{ мм}^2)$ не превышала 5—7 %.

Применение электролитической ячейки « Cu_{2-3}Se —водный раствор CuSO_4 — Cu » в зависимости от направления пропускаемого тока позволило при 295 К обогащать либо обеднять образцы катионами. В результате для

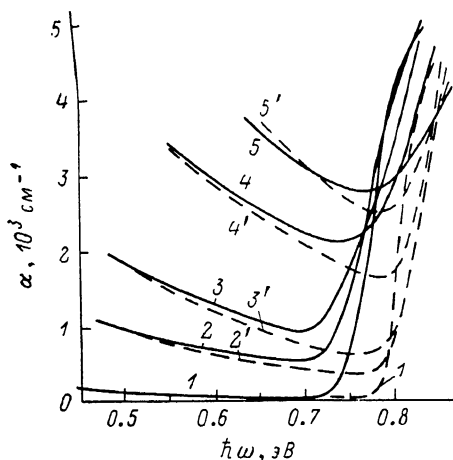


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения света от энергии кванта для кристаллов Cu_{2-3}Se с холловскими концентрациями свободных дырок $p_x, 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 0.75 ($1'$), 1.5 (1), 57 ($2'$), 60 (2), 100 ($3, 3'$), 300 ($4, 4'$), 450 ($5, 5'$). Температура измерения 295 ($1-5$) и 85 К ($1'-5'$).

ряда из них был получен широкий набор холловских концентраций дырок $p_x=(3 \div 4) \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Дополнительный контроль степени легирования кристаллов проводился по величине коэффициента поглощения свободными носителями для света с длиной волны $\lambda=2$ мкм, а также по спектральному положению плазменного минимума коэффициента отражения света. С целью обеспечения однородности легирования обедненный либо обогащенный медью образец перед измерением выдерживался в течение 3—4 ч при комнатной температуре. Однородность распределения вакансий вдоль плоскости образца проверялась сканирующим лучом при измерении спектров пропускания. Об однородности в направлении нормали плоской поверхности образцов судили по совпадению спектров отражения, регистрируемых от противоположных плоских граней.

На рис. 1 представлены типичные спектры коэффициента поглощения света $\alpha(\hbar\omega)$, полученные для одного из образцов, в зависимости от плотности содержащихся в нем свободных дырок. Кроме вклада разрешенных междузонных переходов, формирующих край полосы поглощения в области $\hbar\omega > 0.75$ эВ, в длинноволновой области спектра заметен вклад свободных носителей α_s . Данный вклад был аппроксимирован нами выражением $\alpha_s \sim \lambda^K$, $K=1.8 \div 1.9$, свидетельствующем о преобладании акустического рассеяния свободных носителей заряда. Кроме того, было установлено, что концентрационная зависимость α_s для света с длиной волны $\lambda=2$ мкм (полученная при 295 К для разных образцов) подчиняется закону $\alpha_s \sim p^{0.9}$.

Вклады, обусловленные междузонными переходами α_{zc} , полученные после вычета вклада свободных носителей α_s из зависимости $\alpha(\hbar\omega)$, показаны на рис. 2. Обращает внимание сдвиг края поглощения в коротковолновую сторону, наблюдаемый с увеличением концентрации дырок. Величина этого сдвига увеличивается с ростом p и уменьшается с понижением температуры. Начиная с $p \sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдалось отклонение

зависимостей $\alpha_{vc}(\hbar\omega)$ от общей закономерности, заключающейся в значительном уменьшении наклона кривых в области больших значений α (рис. 1, 5, 5'). Оказалось, что указанная аномалия связана с двухфазным состоянием образцов. В рентгенограммах, регистрируемых от сколов кристаллов с концентрациями дырок $p_x > 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, кроме рефлексов низкотемпературного ромбического Cu_2Se , появлялись следы рефлексов кубической фазы.

Анализируя далее спектры поглощения, ограничимся лишь однородными образцами с $p_x < 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

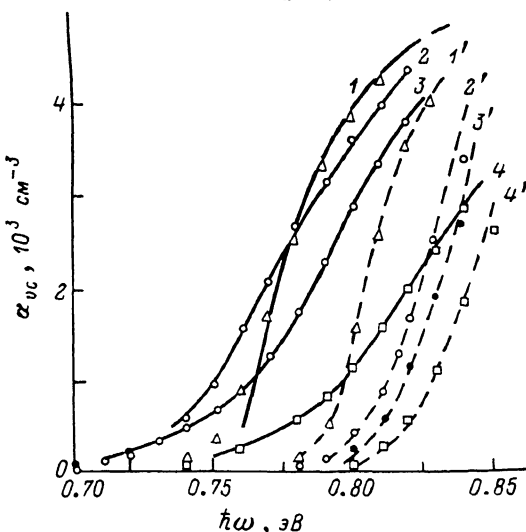


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения, ответственного за междузонные переходы при 295 К (1—4) и 85 К (1'—4').

Точки — эксперимент, сплошная и пунктирная линии — расчет. Обозначения те же, что и на рис. 1.

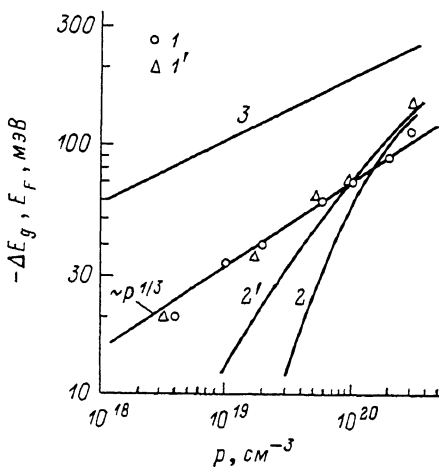


Рис. 3. Концентрационная зависимость сужения ширины запрещенной зоны соединения E_g .

1, 1' — эксперимент; 3 — расчет по формулам [7]. $T=295$ К (1, 2) и 85 К (1', 2').

2. Обсуждение экспериментальных данных

Предположим, что наблюдаемые на рис. 2 коротковолновые сдвиги края поглощения с ростом p обусловлены эффектом Бурштейна—Мосса (БМ). В случае, когда край поглощения формируется прямыми разрешенными переходами между зонами с параболическим законом дисперсии, коэффициенты поглощения в сильно (α_{vc}) и слабо ($\alpha_{vc}^0 \sim (\hbar\omega - E_g^0)^{1/2} / \omega \hbar$) легированных полупроводниках связаны соотношением [8]

$$\alpha_{vc}(\hbar\omega) = \alpha_{vc}^0(\hbar\omega) e^{\chi} / (1 + e^{\chi}), \quad \hbar\omega > E_g^0, \quad (1)$$

$$\chi = [\beta(\hbar\omega - E_g^0) - E_F] / kT, \quad \beta = m_{cd}^* / (m_{cd}^* + m_{vd}^*),$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны нелегированного материала; m_{cd}^* и m_{vd}^* — массы плотности состояний, соответствующие зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Уровень Ферми E_F , отсчитываемый в данном случае от потолка валентной зоны, может быть найден из соотношения

$$p = 4\pi \left(\frac{2m_{vd}^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mathcal{F}_{1/2}(E_F / kT), \quad (2)$$

$$\mathcal{F}_{1/2}(x) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x + 1} dx.$$

Из (1) следует, что наклон зависимости $\alpha_{vc}(\hbar\omega)$ из-за экспоненциального множителя будет определяться параметром β/kT . Это обстоятельство по спектральному ходу α_{vc} в случае известного m_{vd}^* позволяет найти параметр m_{cd}^* .

Для того чтобы получить из (1) сравнительно малые для $p \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ сдвиги края поглощения, пришлось бы принять $m_{cd}^* \geq 3m_0$, что существенно превышает экспериментальное значение $1.18 m_0$ [2], полученное из концентрационной зависимости термоэдс. Однако подбором разумного значения массы m_{cd}^* в этом случае нельзя добиться требуемого наклона зависимостей $\alpha_{vc}(\hbar\omega)$.

Далее для описания экспериментальных кривых, кроме сдвига БМ ($\Delta E_{\text{БМ}} > 0$), учитывалось возможное сужение запретной зоны полупроводника ($\Delta E_g < 0$), обусловленное коллективными электрон-электронными и электрон-ионными взаимодействиями [7, 8]. Влияние последнего вклада, как известно, сводится к почти параллельному сдвигу зависимостей $\alpha_{vc}(\hbar\omega)$ в длинноволновую сторону на величину ΔE_g , в то время как вклад БМ, кроме сдвига спектров, приводит к изменению их спектральной зависимости. Результаты расчетов с учетом вышеуказанных вкладов представлены на рис. 2 сплошными и штриховыми линиями. Для их получения использовалось значение $m_{cd}^* = 1.18 m_0$ [2]. Подбор значения $m_{cd}^* = 3m_0$ обеспечил наилучшее согласие наклона экспериментальных и расчетных кривых при $T = 295$ и 85 К . Дополнительные длинноволновые сдвиги спектров, обеспечивающие отождествление расчетных и экспериментальных зависимостей $\alpha_{vc}(\hbar\omega)$ и отражающие сужение запретной зоны, представлены на рис. 3, 1, 1'. Для сравнения кривыми 2, 2' показаны концентрационные зависимости энергии Ферми. Кривая 3 соответствует расчетам величины ΔE_g , выполненным нами по формулам работы [7] с учетом статической диэлектрической проницаемости материала, равной 10 [1]. В этих расчетах был учтен обменно-корреляционный вклад, а также вклад электрон-примесного рассеяния на энергетические положения валентной зоны и зоны проводимости. Из-за большого значения массы дырок m_{cd}^* выбиралось короткодействующее экранирование носителей заряда. Совпадение расчетов с экспериментом можно считать удовлетворительным. По-видимому, дальнейшего уточнения требуют использованные нами параметры электронного спектра соединения и, возможно, расчет [7]. Не исключен также и возможный дополнительный вклад в E_g , вносимый дилатационными свойствами собственных дефектов.

На основе проведенных исследований можно делать вывод, что важную роль в энергетическом балансе соединения при отклонении его состава от стехиометрии играет кулоновская энергия взаимодействия дырок между собой и с заряженными вакансиями. Данный вклад способен в значительной степени компенсировать прирост кинетической энергии дырок. Согласно нашим оценкам, лишь около 50% прироста химического потенциала атомов меди (энергия, приходящая на пару дырка—вакансия), наблюдаемого при 300 К с увеличением δ [2], может быть объяснено увеличением энергии дырок. Значительная часть энергии, приходящая на катионную подсистему, указывает, что атомы меди при $T < T_c$ заселяют по крайней мере два энергетически неэквивалентных состояния в жесткой анионной подрешетке соединения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Горбачев В. В. Полупроводниковые соединения Al_2BVl . М.: Металлургия, 1980. 132 с.
- [2] Ishikawa T., Miyatani S. J. Phys. Soc. Jap., 1977, vol. 42, N 1, p. 159—167.
- [3] Венгалис Б., Валацка К., Шикторов Н., Ясунис В. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2675—2679.
- [4] Венгалис Ю., Валацка К., Калинаускаене Б., Шикторов Н. ФТП, 1984, т. 18, № 11, с. 2024—2027.
- [5] Венгалис Б., Валацка К., Шикторов Н., Юкна А. Лит. физ. сб., 1987, т. 27, № 5, с. 559—562.
- [6] Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [7] Thuselt F., Rosler M. Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 130, N 1, p. K139—K144.
- [8] Abram R. A., Rees G. J., Wilson B. L. H. Adv. Phys., 1978, vol. 27, N 6, p. 799—892.