

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИАРСЕНИДА ЦИНКА

Морозова В. А., Пищиков Д. И., Лосева С. М., Кошелев О. Г.,
Маренкин С. Ф.

Одним из интересных классов полупроводников являются соединения типа A^IVB^V , обладающие значительной анизотропией электрических и оптических свойств [1, 2]. Среди них в последнее время широкое практическое применение получил антимонид кадмия для изготовления чувствительных термоэлементов [3]. Сравнительно мало исследованным полупроводником этого класса является диарсенид цинка, кристаллизующийся в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c (C_{2h}^5)$. Согласно немногочисленным литературным данным, основанным на исследовании спектров оптического пропускания (ОП), $ZnAs_2$ — прямозонный полупроводник [4, 5]. При этом сообщается о значительной анизотропии величины пропускания T_{np} и края собственного поглощения в зависимости от ориентации вектора напряженности электрического поля E волны, падающей на кристалл, относительно его оси c . Следует отметить, что до последнего времени исследования проводились на материале, выращенном из газовой фазы, лучшие образцы имели концентрацию носителей $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Успехи в развитии технологии крупных (диаметр до 30 мм, длина ~ 150 мм) и совершенных монокристаллов [6] дают возможность более детального изучения основных полупроводниковых свойств диарсенида цинка.

В настоящей работе представлены результаты по изучению спектров ОП и фотопроводимости (ФП) монокристаллов $ZnAs_2$ в поляризованном и неполяризованном свете при энергии квантов $h\nu = 0.5 \div 1.1$ эВ в области температур 80—300 К. Спектры оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ определялись из спектров ОП по известной формуле

$$T_{np} = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d}),$$

где α , R — коэффициенты поглощения и отражения, d — толщина образца.

Исследования выполнены на образцах из нелегированных монокристаллов, полученных направленной кристаллизацией с использованием вертикального метода Бриджмена. Этот материал обладает дырочным типом проводимости с концентрацией носителей $\sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$, холловской подвижностью $\sim 50 \div 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, плотностью дислокаций $\sim 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Измерения проведены на 9 образцах различной толщины, вырезанных в главных кристаллографических направлениях.

На рис. 1 представлены типичные спектры ОП в поляризованном (кривые 1—4) и неполяризованном (кривые 5, 6) свете для 300 К (кривые 1, 2, 5) и 80 К (кривые 3, 4, 6). Для всех исследованных образцов в области $h\nu \approx 0.5 \div 0.85$ эВ величина T_{np} (независимо от поляризации падающего света) не зависит от $h\nu$, т. е. кристаллы прозрачны ($\alpha d \ll 1$).

Исследования показали, что в области прозрачности величина T_{np} всегда (образцы вырезаны в разных кристаллографических направлениях) определяется ориентацией вектора E относительно оси кристалла c . При $E \perp c$ для всех исследованных образцов T_{np} (≈ 45 —50 %) примерно в 1.4—1.5 раза больше, чем при $E \parallel c$, т. е. коэффициент отражения анизотропен, поскольку $T_{np} = (1 - R)/(1 + R)$. Кроме того, наблюдается анизотропия в положении края собственного поглощения для поляризаций $E \perp c$ и $E \parallel c$. Сдвиг по шкале $h\nu$ составляет примерно 30—40 мэВ (рис. 1, кривые 1—4).

В случае неполяризованного света в спектрах пропускания некоторых образцов при 80 К наблюдался резонансный пик поглощения с максимумом при $h\nu = 0.97$ эВ (рис. 1, кривая 6). В остальном спектры ОП для неполяризованного света близки к спектрам, соответствующим поляризованному свету для $E \perp c$ (рис. 1, кривые 2, 5 и 4, 6). Ранее резонансный пик с такой же энергией при

80 К наблюдались в спектрах отражения [6]. Авторы связывают его с экситонно-примесными комплексами.

Характерной особенностью спектров пропускания при $E \perp c$ является наличие экситонного пика поглощения, наблюдаемого на краю собственного поглощения вплоть до комнатной температуры (рис. 1, кривые 2, 4). Энергетическое положение экситонного пика при данной температуре одинаково для всех образцов ($h\nu_e = 1.02$ эВ при 80 К), его температурный коэффициент смещения $\beta_2 = -(3.13 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Подобная структура, обусловленная экситонами, ранее наблюдалась в спектрах отражения с $\beta = -(3.2 \div 3.3) \times 10^{-4}$ эВ/К, в спектрах пропускания экситонный пик удавалось наблюдать лишь при 4.2 К [7]. Поскольку энергия связи экситона $\epsilon_e = 12$ мэВ [7] при 80 К

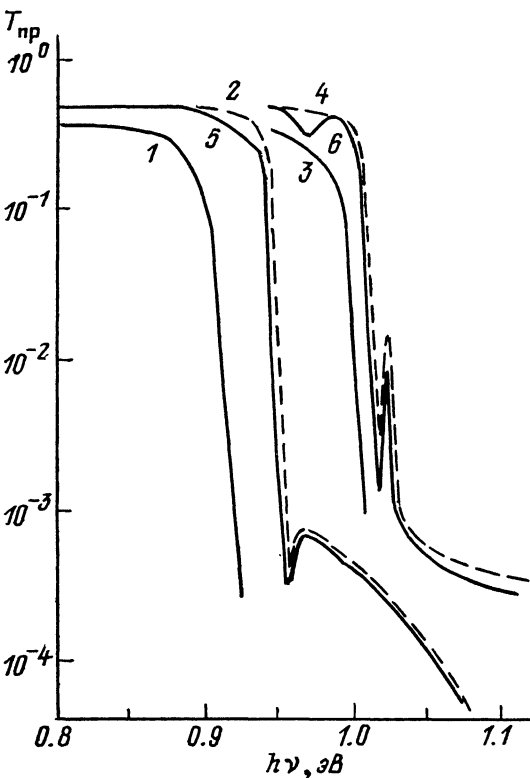


Рис. 1. Спектры оптического пропускания $ZnAs_2$.

1—4 — поляризованный, 5, 6 — неполяризованный свет. T , К: 1, 2, 5 — 300; 3, 4, 6 — 80. 1, 3 — $E \parallel c$; 2, 4 — $E \perp c$.

экситонами, ранее наблюдалась в спектрах отражения с $\beta = -(3.2 \div 3.3) \times 10^{-4}$ эВ/К, в спектрах пропускания экситонный пик удавалось наблюдать лишь при 4.2 К [7]. Поскольку энергия связи экситона $\epsilon_e = 12$ мэВ [7] при 80 К

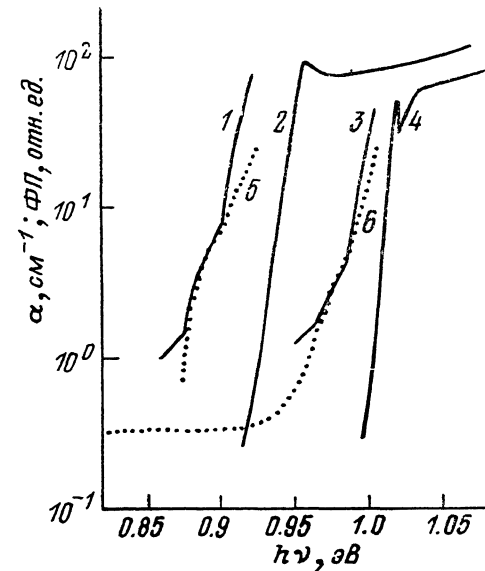


Рис. 2. Спектры собственного поглощения $ZnAs_2$.

1, 3 — $E \parallel c$; 2, 4 — $E \perp c$; 5, 6 — спектры ФП. T , К: 1, 2, 5 — 300; 3, 4, 6 — 80.

превышает $kT = 7$ мэВ, за экситонным пиком поглощения для $h\nu > 1.02$ [эВ] наблюдается рост поглощения за счет переходов зона—зона (рис. 1, кривые 4, 6). Исследования зависимости $T_{пр}(T)$ показали, что с повышением температуры экситонный уровень размывается и для $T > 140$ К форма края собственного поглощения полностью определяется экситонами (кривые 2, 5).

На рис. 2 представлены типичные зависимости $\alpha(h\nu)$ при 300 К и 80 К для $E \parallel c$ (кривые 1, 3) и $E \perp c$ (кривые 2, 4). Сразу обращает на себя внимание разница в форме краев собственного поглощения для $E \parallel c$ и $E \perp c$. Форма кривых 1, 3 типична для непрямых переходов с участием одного типа фононов, изломы при 0.9 эВ для 300 К и 0.985 эВ для 80 К указывают на переход от поглощения к испусканию фононов.

На этом же рисунке точечными кривыми 5, 6 приведены типичные спектры ФП, измеренные при тех же условиях, что и кривые 1, 3 соответственно.

Форма спектров ФП в области края собственного поглощения в общих чертах повторяет спектры $\alpha(h\nu)$ для поляризации $E \parallel c$. В частности, изломы на спектрах ФП и $\alpha(h\nu)$ наблюдаются при одинаковых значениях $h\nu$. Все это подтверждает наличие непрямых переходов в монокристаллах $ZnAs_2$.

Для удобства сопоставления спектры ФП сдвинуты по оси ординат до совмещения со спектрами $\alpha(h\nu)$ в точках излома. Видно, что при таком совмещении спектры ФП и $\alpha(h\nu)$ совпадают при $\alpha \leq 6 \text{ см}^{-1}$, что и следовало ожидать, так как в области $h\nu$, где $\alpha d \ll 1$, сигнал ФП $\sim \alpha$. Это позволяет использовать спектры ФП для определения величин $\alpha \leq 0.3 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, кривая б), недоступных для измерений методом ОП.

Известно, что для не прямых переходов $\alpha \sim (h\nu - \epsilon_{g1} \pm k\Theta)^2$, где ϵ_{g1} — ширина запрещенной зоны, $k\Theta$ — энергия фононов, поглощаемых или излучаемых при оптическом переходе. Поэтому кривые 1, 3 были построены в координатах $\alpha^{1/2}(h\nu)$ и экстраполированы к $\alpha=0$. Отрезки между точками пересечения двух прямых с осью абсцисс равны $2k\Theta$, а их средние точки соответствуют ϵ_{g1} . Таким способом были определены $\epsilon_{g1}(300 \text{ K}) = (0.87 \pm 0.005) \text{ эВ}$ и $\epsilon_{g1}(80 \text{ K}) = (0.956 \pm 0.005) \text{ эВ}$, при этом оказалось, что одни и те же эффективные фононы с $k\Theta \approx 16 \div 17 \text{ мэВ}$ обеспечивают переходы при 80 и 300 К. С учетом экситон-фононного взаимодействия (при условии, что энергия связи «непрямого» экситона та же, что и для прямых переходов) ширина запрещенной зоны для не прямых переходов равна $\epsilon_{g1}(300 \text{ K}) = (0.882 \pm 0.005) \text{ эВ}$ и $\epsilon_{g1}(80 \text{ K}) = (0.968 \pm 0.005) \text{ эВ}$. По сдвигу с температурой края спектра ОП (для $E \parallel c$) был определен температурный коэффициент смещения для не прямых переходов. В области 110—300 К он равен

$$\beta_1(E \parallel c) = -(4.37 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К.}$$

Резкий рост α с $h\nu$ и наличие экситонного пика на краю собственного поглощения для поляризации $E \perp c$ (рис. 2, кривые 2, 4) означают, что в этой области поглощение определяется прямыми переходами. Малость же значений $\alpha \leq 10^2 \text{ см}^{-1}$ в максимуме поглощения указывает на то, что эти переходы запрещены. Так как ширина запрещенной зоны для прямых переходов $\epsilon_{g2} = h\nu_e + \epsilon_g$, зная энергетическое положение экситонных пиков в области 80—300 К, мы смогли определить $\epsilon_{g2}(T)$. Поскольку экситонный пик является довольно острым, то определение ϵ_{g2} таким способом должно быть более точным, чем по краю собственного поглощения. Было получено, что $\epsilon_{g2}(300 \text{ K}) = (0.968 \pm 0.002) \text{ эВ}$, $\epsilon_{g2}(80 \text{ K}) = (1.032 \pm 0.002) \text{ эВ}$; $\beta_2(E \perp c) = -(3.13 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$.

В заключение отметим, что полученные нами величины ϵ_{g1} и ϵ_{g2} заметно отличаются от приводимых в работах [3, 4]: $\epsilon_{g1} = 0.9; 0.91 \text{ эВ}$ и $\epsilon_{g2} = 0.93 \text{ эВ}$ при 300 К. Это связано с тем, что последние получены простой экстраполяцией краев ОП [3] и оптического поглощения [4] к $\alpha=0$. Отличается также интерпретация ϵ_{g1} : по мнению авторов [3, 4], ϵ_{g1} определяется прямыми переходами. В работе [4] собственных переходов с поглощением фононов не удалось обнаружить из-за сильного примесного поглощения при $E \parallel c$ ($\alpha \geq 10 \text{ см}^{-1}$), в работе же [3] приведены только спектры ОП, а не $\alpha(h\nu)$.

Список литературы

- [1] Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Грийберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы A^2B^5 . М., 1978. 256 с.
- [2] Сырбу Н. Н. Оптоэлектронные свойства соединений группы A^2B^5 . Кишинев, 1983. 156 с.
- [3] Пилат И. М. Анизотропные полупроводники и полуметаллы — достижения и перспективы. Тепловые приемники излучения. Л., 1990. 51 с.
- [4] Turner W. J., Fishler A. S., Reese W. E. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 3. P. 759—767.
- [5] Sobolev V. V., Syrbu N. N. // Phys. St. Sol. 1972. V. 51. N 2. P. 863—872.
- [6] Маренкин С. Ф., Пищиков Д. И., Лазарев В. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1989. Т. 25. В. 6. С. 905—907.
- [7] Sobolev V. V., Kozlov A. J. // Phys. St. Sol. (b). 1984. V. 126. P. K59—K62.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Получено 12.05.1991
Принято к печати 17.05.1991