

УДК 621.315.592

ОПТИЧЕСКИЙ ДИХРОИЗМ КРИСТАЛЛОВ CdSnP_2 В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

Г. А. Медведкин, Ю. В. Рудь, М. А. Таиров

Оптические свойства ориентированных монокристаллов CdSnP_2 исследованы в линейно-поляризованном излучении при температурах 80—370 К. Впервые в нелегированных кристаллах с концентрацией $p=10^{13}$ см $^{-3}$ в спектрах α ($\hbar\omega$) зарегистрирован экситонный пик при $T=80$ К. Установлено, что в поляризации $E \parallel c$ прямые экситонные переходы разрешены, а в поляризации $E \perp c$ запрещены.

Изучен линейный дихроизм оптического пропускания монокристаллов CdSnP_2 : максимальный дихроизм \mathcal{S}_T° достигает величин $-(98 \div 93)\%$ в области A -перехода ($\Gamma_7^{\circ} \rightarrow \Gamma_6^{\circ}$), температурный коэффициент $d\mathcal{S}_T^{\circ}/dT = -2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Спектральные особенности контура $\alpha(\hbar\omega)$ и $\mathcal{S}_T^{\circ}(\hbar\omega)$ проанализированы на основе квазикубической модели Хонфилда.

Полупроводниковое соединение CdSnP_2 является ближайшим электронным и кристаллохимическим аналогом InP . Замена атомов по схеме $(\text{In} \div \text{In}) \rightarrow (\text{Cd} \div \text{Sn})$ с упорядочением в двух различных кристаллографических позициях вызывает образование структуры типа халькопирита ($I\bar{4}2d - D_{2d}^{13}$). Кристаллохимическая близость соединений III—V с решеткой сфалерита и соединений II—IV—V $_2$ с решеткой халькопирита находит отражение в сходстве их энергетического спектра. Понижение симметрии от кубической $F\bar{4}3m$ до тетрагональной $I\bar{4}2d$ вызывает в CdSnP_2 снятие вырождения состояний валентной зоны [1, 2]. На рис. 1, а приведена зонная структура бинарного аналога InP , сжатого внешним воздействием вдоль оси $[001]$ на величину $\Delta_{\text{кр}}$ [3]. Под действием некубического возмущения (одноосного сжатия) происходит частичное снятие вырождения: уровень Γ_{15} , характерный для сфалерита, расщепляется кристаллическим полем на уровни дважды вырожденный Γ_5 и расположенный выше однократный уровень Γ_4 . Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к снятию вырождения и с уровня $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7$ (рис. 1, б). При этом однако не происходит значительного изменения в правилах отбора сильно анизотропных оптических переходов, так как в условиях слабого спин-орбитального взаимодействия появляются лишь слабые дополнительные переходы в поляризациях, указанных в скобках на рис. 1, б [2].

Проведенные ранее [1, 2, 4–12] исследования свойств тройного соединения показывают, что монокристаллы CdSnP_2 обладают значительно деформированной элементарной ячейкой халькопирита: $c/a=1.95$, $\tau=2.5\%$, $\sigma_x=6.0\%$ и, как следствие, имеют сильную анизотропию оптического поглощения и электроотражения: $\alpha_e/\alpha_0=18$, $(\Delta R/R)_{\parallel}/(\Delta R/R)_{\perp} \geq 20$, двулучепреломление $\Delta n=0.6$, поляризацию фотолюминесценции $S_{\text{фл}} = 0.8 \div 0.9$ и фотоплетхронизм диодных структур $\mathcal{S}_i=80 \div 85\%$. Следовательно, монокристаллы CdSnP_2 являются интересными для поляризационной оптоэлектроники естественно деформированными объектами с сильной кристаллографической анизотропией. Однако оптический дихроизм монокристаллов CdSnP_2 оставался до сих пор практически неизученным, а фундаментальный край в области высоких коэффициентов поглощения не измерялся.

В данной работе сообщаются результаты экспериментальных поляризационных исследований спектров оптического поглощения вплоть до $\alpha \approx \approx 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и спектров линейного дихроизма для ориентированных монокристаллов CdSnP_2 в зависимости от температуры.

Монокристаллы CdSnP_2 выращивали методом медленного охлаждения в градиенте температуры, исходными компонентами служили химические элементы Cd, Sn, P чистотой не хуже 99.999 ат.%. Кристаллизация происходила в Sn — растворе по дендритному механизму роста аналогично [12, 13], при этом специального легирования не производилось. Полученные монокристаллы CdSnP_2 с размерами до $60 \times 10 \times 3 \text{ мм}$ имели развитую плоскость {112} с совершенной зеркальной поверхностью. Для оптических измерений изготавливались параллельные базовой плоскости {112} пластинки, поверхность которых полировалась механически и хими-

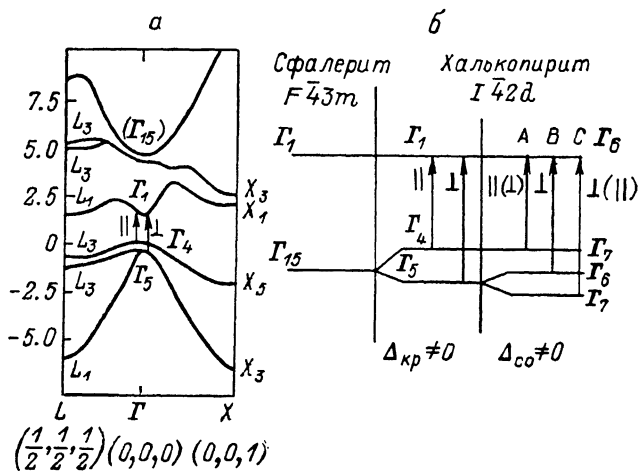


Рис. 1. Зонная структура кубического аналога InP , одноосносжатого в направлении [001], аналогично GaAs из [3] (а). Квазикубическая модель зонной структуры CdSnP_2 с учетом кристаллического $\Delta_{кр}$ и спин-орбитального $\Delta_{со}$ расщеплений. Обозначение энергетических уровней по [2] (б).

чески обрабатывалась в CCl_4 и травящем растворе. Поскольку оптическая ось c составляет с плоскостью {112} угол $\theta_{112} = 35^\circ 57'$, то данная ориентация кристалла при падении пучка излучения вдоль нормали к {112} позволяла реализовать лишь номинальную поляризацию $E \parallel c$ и полную в случае $E \perp c$.

Исследованные кристаллы имели дырочный тип проводимости и концентрацию свободных носителей $p \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$.

Для измерений оптического пропускания использовалась спектральная установка на основе призмного монохроматора SPM-2, германиевого фотоприемника и плечного ИК поляризатора ($\Delta\lambda = 700 \div 2500 \text{ нм}$). Спектральное разрешение установки составляло $\sim 1 \text{ мэВ}$. Коэффициент оптического поглощения рассчитывался по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(A_{\parallel, \perp} + \sqrt{A_{\parallel, \perp}^2 + R^2}), \quad (1)$$

где $A_{\parallel, \perp} = (1-R)^2/2T_{\parallel, \perp}$, коэффициент отражения $R = 0.26$, толщина исследованных образцов $d = 320, 70$ и 25 мм .

На рис. 2 представлены спектры оптического поглощения монокристаллов CdSnP_2 в линейно-поляризованном излучении при 300 (1, 2) и 80 К (3, 4). Длинноволновый край фундаментальной полосы поглощения CdSnP_2 характеризуется резким экспоненциальным ростом α ($\hbar\omega$). В соответствии с правилом Урбаха $\alpha = \alpha_0 \exp[-\sigma(E_g - \hbar\omega)/kT]$ параметр σ , удовлетворительно описывающий краевое поглощение при $E \parallel c$ и $E \perp c$ в диапазоне $\alpha = 150 \div 4000 \text{ см}^{-1}$, оказывается очень высоким σ (300 К) = $5.2 \div 6.0$ и σ (80 К) = $4.0 \div 5.0$. Для указанных поляризаций эти значения получены

на кристаллах CdSnP_2 с концентрацией дырок $p \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и превосходят в 5—8 раз известные для других кристаллов II—IV—V₂ [14], имеющих относительно высокие концентрации свободных носителей ($> 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Этот факт указывает на вклад экситонного механизма в формирование краевого поглощения в нелегированных монокристаллах CdSnP_2 .

Как видно из рис. 2, краевое поглощение в монокристаллах CdSnP_2 сильно анизотропно. Кривые $\alpha(\hbar\omega)$ в поляризации $E \parallel c$ смещены относительно кривых в противоположной поляризации $E \perp c$ в длинноволновую область спектра на $\Delta\hbar\omega \approx 10 \div 20$ мэВ. Расщепление длинноволнового «хвоста» $\alpha(\hbar\omega)$ в линейно-поляризованном излучении происходит в соответствии с правилами отбора для A-перехода в CdSnP_2 (рис. 1, б). Наблюдаемый оптический дихроизм $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} \approx 18$ при $\hbar\omega = 1.15$ эВ полностью определяется анизотропией минимального перехода $\Gamma_4^{\frac{1}{2}} \rightarrow \Gamma_6^{\frac{1}{2}}$, который, согласно квазикубической модели Хопфилда, должен иметь поляризационное отношение $I_{\parallel}/I_{\perp} \approx 20$ [2]. В области остаточного поглощения кривые $\alpha(\hbar\omega)$ выполаживаются, однако оптическая анизотропия продолжает оставаться заметной (рис. 2). Как правило, в нелегированных кристаллах это может быть приписано хвостам плотности состояний, которые формируются из волновых функций ближайших свободных зон $\Gamma_4^{\frac{1}{2}}$ ($\Gamma_4^{\frac{3}{2}}$) и $\Gamma_6^{\frac{1}{2}}$ (рис. 1, б).

Резкий рост краевого поглощения завершается отчетливой ступенькой при $T=300$ К и локальным максимумом при $T=80$ К, характерным для прямого экситона (рис. 2, штриховые линии). Ступенька при $\hbar\omega = 1.175$ эВ (рис. 2, 2) определяет энергию минимального энергетического зазора E_G соединения CdSnP_2 в поляризации $E \perp c$ при $T=300$ К. Отметим, что рост $\alpha > 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в противоположной поляризации $E \parallel c$ приводит к тому,

что в неполяризованном излучении ступенька реализуется при меньших энергиях $E_G = 1.165$ эВ ($T=300$ К). С понижением температуры до 80 К край поглощения смещается к энергии 1.224 эВ (рис. 2, 4) как для $E \perp c$, так и для неполяризованного излучения.

Согласно водородоподобной модели, боровский радиус экситона в CdSnP_2 достаточно велик $a_{\text{экс}} = \varepsilon a_B / m_r = 210 \text{ \AA}$, что отвечает модели Ванье [15]. Для основного состояния экситона в CdSnP_2 энергия связи $E_{\text{экс}} = m_r e^4 / 8 \varepsilon_0^2 \hbar^2 = 2.9$ мэВ. Здесь использованы значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 11.8$ [16], эффективных масс электронов и дырок $m_e = 0.035$, $m_h = 0.2$ [17-19]. Величина $a_{\text{экс}}$ приблизительно равна радиусу орбиты валентного электрона для мелких донорных и акцепторных центров, поэтому предельную концентрацию носителей, при которой еще не происходит экранирования экситонов носителями заряда, оценим из соотношения [15]

$$N = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi |k|^3}{3}, \quad (2)$$

где $|k| = 1/a_{\text{экс}}$ — фермиевский волновой вектор. Согласно (2), в кристаллах $p\text{-CdSnP}_2$ экситоны могут наблюдаться при концентрациях свободных дырок $p < 3.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что соответствует экспериментальным условиям. Отметим, что энергия минимального зазора, полученная из измерений

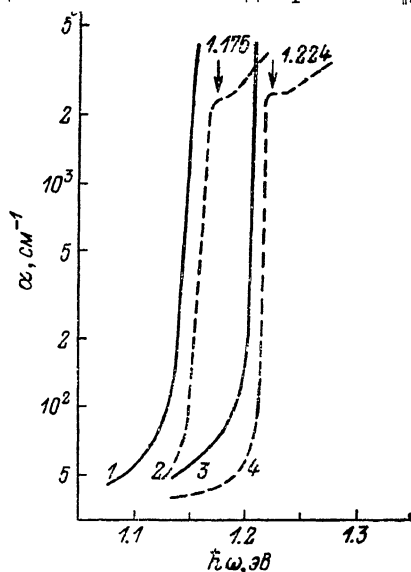


Рис. 2. Фундаментальный край оптического поглощения монокристаллов CdSnP_2 в линейно-поляризованном излучении. Ориентация монокристалла {112}.

$\alpha(\hbar\omega)$ в неполяризованном излучении, $E_G=1.165$ эВ при комнатной температуре хорошо согласуется с данными по электроотражению CdSnP_2 [20], тогда как при температуре жидкого азота аналогичная оценка несколько ниже (на 0.02 эВ), так же как и в линейно-поляризованном излучении. С учетом различия исходной технологии выращивания монокристаллов, а также различия в знаке и концентрации основных носителей заряда можно считать удовлетворительным согласие результатов разных экспериментов [2, 20-22]. Кроме того, монокристаллы CdSnP_2 обычно содержат значительную концентрацию собственных дефектов [4, 12, 17]. Это позволяет ожидать образование связанных экситонов, которые сдвигают край поглощения. Отмеченные выше различия могут быть связаны также с тем, что в электроотражении [20-22] проявляется эффект Келдыша—Франца, дающий «добавку» к кристаллическому полю $1\bar{4}2d$ тройного соединения.

В области высоких коэффициентов поглощения $\alpha > 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ закон, описывающий кривые $\alpha(\hbar\omega)$, в двух поляризациях становится резко различным (рис. 2). Для $E \parallel c$ характер роста коэффициента поглощения сохраняется экспоненциальным (сплошные линии), в то время как для $E \perp c$ (штриховые линии) зависимость $\alpha(\hbar\omega)$ следует закону, полученному Эллиоттом для прямых запрещенных экситонных переходов [23]

$$\alpha_{ex, f} = \pi A' R^{3/2} \frac{(1 + 1/\gamma^2) e^{\pi\gamma}}{\hbar\omega \text{sh } \pi\gamma}, \quad (3)$$

где

$$A' = \frac{8\pi^3 e^2 (2m_r)^{3/2}}{3m_0^2 n_{\infty} c \hbar^4} \left| \frac{\partial P_{m_0}(k)}{\partial k} \right|_{k=k_0}, \quad \gamma = [R/(\hbar\omega - E_G)]^{1/2}.$$

Поскольку кривая $\alpha(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega > \hbar\omega_A$ следует зависимости (3), можно полагать, что отмеченный на рис. 2 пик отвечает не основному состоянию экситона, а уровню с $n=2$ [23]. Поэтому энергию экситонного перехода с участием уровня $n=1$, который должен проявляться в поляризации $E \parallel c$, можно оценить как $E_{ex1}(300 \text{ K})=1.172$ и $E_{ex1}(80 \text{ K})=1.224$ эВ.

Таким образом, расщепление фундаментального края поглощения CdSnP_2 в линейно-поляризованном излучении позволяет идентифицировать механизм формирования краевого поглощения как прямой экситонный, причем в поляризации $E \perp c$ экситонные переходы оказываются запрещенными. Исходя из аналогии наблюдавшихся нами экситонных переходов в кристаллах CdSiAs_2 , можно дополнительно заключить, что в монокристаллах CdSnP_2 в поляризации $E \parallel c$ экситонные переходы, так же как в CdSiAs_2 , остаются разрешенными.

На рис. 3 приведены температурные зависимости энергии минимальных оптических переходов в естественном и линейно-поляризованном излучении. Для поляризации $E \perp c$ эта зависимость характеризует экситонную ширину запрещенной зоны монокристаллов CdSnP_2 (кривая 1), тогда как для $E \parallel c$ эта энергия несколько занижена, так как определялась на уровне $\alpha=3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3). В неполяризованном излучении (кривая 2) в энергетическое положение края поглощения CdSnP_2 вносят вклад переходы с поляризацией $E \parallel c$ и $E \perp c$ в соотношении 20 : 1 [2]. Поэтому величина E_G , определяемая из спектров $\alpha(\hbar\omega)$ в неполяризованном излучении, оказывается ниже, чем в $E \perp c$. Как видно из рис. 3, все кривые $E_G(T)$ в диапазоне $T=80 \div 370 \text{ K}$ аппроксимируются линейной зависимостью с наклоном, равным термическому коэффициенту ширины запрещенной зоны $dE_G/dT = -2.2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Таким образом, из рис. 3 следует, что оптическая анизотропия в области минимального A -перехода сохраняется на высоком уровне во всем температурном диапазоне 80—370 К.

На рис. 4 приведены спектры коэффициента линейного дихроизма пропускания $\mathcal{F}_T(\hbar\omega)$ монокристаллов CdSnP_2 для 300 (1), 180 (2) и 80 К (3). Максимум спектра \mathcal{F}_T на кривых 1—3 реализуется при энергиях $\simeq E_G$, т. е. при 1.16, 1.19 и 1.22 эВ соответственно. Отрицательный знак \mathcal{F}_T указывает, что A -переход разрешен преимущественно в поляри-

зации $E \parallel c$. Как видно из рис. 4, для пластин с толщиной $d=25$ мкм и с ориентацией $\{112\}$ при комнатной температуре получена максимальная амплитуда $\mathcal{P}_T = -98\%$. Это соответствует абсолютным значениям разности коэффициентов поглощения $\Delta\alpha \approx (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \approx 3500 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ при энергиях $\hbar\omega = E_G - 0.02$ эВ во всем диапазоне $T = 80 \div 370$ К. Отметим, что при строгом расчете линейного дихроизма поглощения \mathcal{P}_α необходим учет анизотропии оптического отражения CdSnP_2 , которая в соответствии с данными [2, 14, 20] также очень высока. Из рис. 4 следует, что с уменьшением температуры амплитуда $\mathcal{P}_T^{\text{max}}$ уменьшается с 98 до 93% (кривые 1—3), что указывает на незначительное снижение анизотропии A -перехода.

Спектральный контур линейного дихроизма оптического пропускания монокристаллов CdSnP_2 (рис. 4) во всем температурном интервале $T = 80 \div 300$ К сохраняет асимметричную форму (кривые 1—3). Длинноволновый край характеризуется быстрым нарастанием амплитуды \mathcal{P}_T и не содержит спектральных особенностей, связанных с уровнями дефектов решетки CdSnP_2 . Коротковолновое крыло $\mathcal{P}_T(\hbar\omega)$ более затянутое и выявляет специфические особенности в виде перегибов и ступенек. Основные

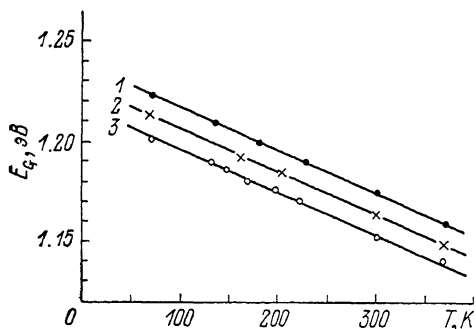


Рис. 3. Температурные зависимости минимального энергетического зазора в монокристаллах CdSnP_2 .

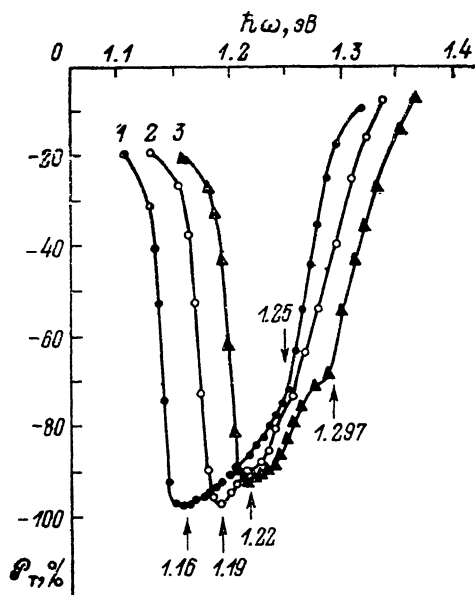


Рис. 4. Спектры линейного дихроизма оптического пропускания монокристаллов CdSnP_2 .

особенности, связанные с собственным энергетическим спектром кристалла, отмечены на рис. 4 стрелками. Коротковолновая ступенька при $\hbar\omega = 1.297$ эВ (80 К) и 1.25 эВ (300 К), а также последующий за ней резкий спад амплитуды дихроизма отвечает началу B -переходов из отщепленной кристаллическим полем $1\bar{4}2d$ валентной подзоны Γ_8^* в зону проводимости Γ_6^* . Это находится в качественном согласии с квазикубической моделью зонной структуры халькопиритов, поскольку B -переход разрешен в поляризации $E \perp c$, противоположной A -переходу (рис. 1, б). При энергиях $\hbar\omega > 1.32$ эВ (300 К) и $\hbar\omega > 1.37$ эВ (80 К) амплитуда \mathcal{P}_T стремится к нулю, что также согласуется с началом C -переходов, разрешенных в обеих поляризациях.

С понижением температуры от 300 до 80 К спектральный контур $\mathcal{P}_T(\hbar\omega)$ смещается в коротковолновую область с коэффициентом $d\mathcal{P}_T^{\text{max}}/dT = -2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и не испытывает качественных изменений. Как видно из рис. 4, особенности, связанные с энергетическим спектром CdSnP_2 , обостряются при низких температурах, что говорит о влиянии экситон-фононного взаимодействия на оптический дихроизм монокристаллов CdSnP_2 в области фундаментального края поглощения. Спектральная ширина контура $\mathcal{P}_T(\hbar\omega)$ на полувысоте уменьшается с $\Delta\hbar\omega_{1/2} = 134$ до 116 мэВ при понижении температуры от 300 до 80 К. Это указывает

также на сближение уровней Γ_7 , Γ_8 валентной зоны и, следовательно, на уменьшение кристаллического расщепления в CdSnP_2 при понижении температуры.

Таким образом, фундаментальный край оптического поглощения CdSnP_2 оказывается сильно анизотропным и формируется за счет экситонного механизма, причем в поляризации $E \perp c$ поглощение при $\hbar\omega > E_G$ следует закону, характерному для прямых запрещенных экситонных переходов. Сильный линейный дихроизм оптического пропускания монокристаллов CdSnP_2 проявляется в области A - и B -переходов, достигая максимальных значений $\mathcal{S}_T = -98\%$ вблизи энергии E_G . Температурный сдвиг контура $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$ происходит в соответствии с термическим коэффициентом $-2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, близким к термическому коэффициенту ширины запрещенной зоны тройного полупроводника [4, 12, 14].

Список литературы

- [1] Полупроводники $A^2B^4C_2$ / Под ред. Н. А. Горюнова и Ю. А. Валова. М., 1974. 376 с.
- [2] Shay J. L., Wernick J. H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Oxford, N. Y., 1975. 244 p.
- [3] Tsay Y.-F., Bendow B. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 6. P. 2663—2675.
- [4] Медведкин Г. А., Рудь Ю. В., Тайров М. А. // Препринт ФТИ АН СССР, № 1185. Л., 1987. 65 с.
- [5] Полупроводники II—IV—V₂: физические исследования, проблемы и возможности применений. Изв. вузов СССР, физика. 1986. Т. 24. № 8. 130 с.
- [6] Караваев Г. Ф., Кривайте Г. З., Чалдышев В. А., Шилейка А. Ю. // ФТП. 1974. Т. 8. № 6. С. 1110—1116.
- [7] Медведкин Г. А., Овезов К., Рудь Ю. В., Соколова В. И. // ФТП. 1976. Т. 10. № 11. С. 2081—2085.
- [8] Медведкин Г. А., Подольский В. В., Рудь Ю. В. // ФТП. 1980. Т. 14. № 11. С. 2218—2222.
- [9] Мальцева И. А., Рудь Ю. В. // Письма в ЖТФ. 1976. Т. 2. № 6. С. 266—271.
- [10] Мальцева И. А., Рудь Ю. В., Соколова В. И., Смирнова А. Д. // УФЖ. 1978. Т. 23. № 1. С. 46—50.
- [11] Рудь Ю. В., Вайполин А. А., Калевич Е. С. и др. // ФТП. 1981. Т. 15. № 12. С. 2366—2372.
- [12] Medvedkin G. A., Rud Yu. V., Valov Yu. A., Sokolova V. I. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 45. N 2. P. K95—K99.
- [13] Данилов В. И., Звонков Б. Н., Карпович И. А. и др. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 4. С. 892—894.
- [14] Шилейка А. // Многодолинные полупроводники, сер. «Электроны в полупроводниках». Вильнюс, 1978. С. 143—194.
- [15] Зеегер К. Физика полупроводников. М., 1977. 616 с.
- [16] Физико-химические свойства п/п веществ. Справочник. М., 1979. 340 с.
- [17] Ziegler E., Siegel W., Kühnel G. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 57. N 2. P. 625—629.
- [18] Goryunova N. A., Kovalskaya V. A., Leonov E. I. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1970. V. 1. N 1. P. 161—164.
- [19] Подольский В. В., Карпович И. А., Звонков Б. Н., Колосов Е. Е. // ФТП. 1977. Т. 11. № 9. С. 1843—1846.
- [20] Kavaliauskas J., Shileika A., Goryunova N. A. et al. // Phys. Lett. 1970. V. 33A. N 1. P. 49—50.
- [21] Shay J. L., Buehler E., Wernick J. H. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 24. N 23. P. 1301—1304.
- [22] Shay J. L., Buehler E., Wernick J. H. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 10. P. 4104—4109.
- [23] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М., 1976. 432 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
3 ноября 1988 г.