

Серия линий свободного экситона в диарсениде цинка

© В.А. Морозова, В.С. Вавилов, С.Ф. Маренкин*, О.Г. Кошелев, М.В. Чукичев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
117907 Москва, Россия

В диарсениде цинка в спектрах оптического пропускания при 5 К обнаружена структура, соответствующая состояниям свободного экситона с $n = 1, 2, 3$. Определены ширина запрещенной зоны для $E \perp C$ в области температур 5–300 К и энергия связи экситона (17.5 meV).

Серии экситонных уровней обычно наблюдаются в относительно широкозонных полупроводниках с $\epsilon_g \geq 1.5$ eV [1]. Для анизотропных полупроводниковых соединений группы A^2B^5 такие серии были обнаружены в спектрах оптического пропускания (ОП) и отражения ZnP_2 ($\epsilon_g > 1.5$ eV) [2,3]. Для более узкозонного полупроводника — $ZnAs_2$ ($\epsilon_g \approx 1$ eV), кристаллизующегося в моноклинной сингонии, в спектрах отражения при $E \parallel C$ и в спектрах ОП при $E \perp C$ и 4.2 К (E — вектор электрической компоненты электромагнитного поля световой волны, C — ось кристалла) также наблюдали структуру, соответствующую состояниям свободного экситона с $n = 1, 2$, что позволило оценить энергию связи экситона $G = 12$ meV [3]. В спектрах отражения состояние с $n = 2$ было слабо выражено и наблюдалось только при 4.2 К. В спектрах ОП экситонные пики с $n = 1, 2$ регистрировались лишь при 4.2 К [3], что обусловлено, повидимому, высоким уровнем примесного поглощения (~ 2 cm⁻¹). На более совершенных монокристаллах состояние с $n = 1$ наблюдалось в спектрах ОП ($E \perp C$) в области 78–300 К [4].

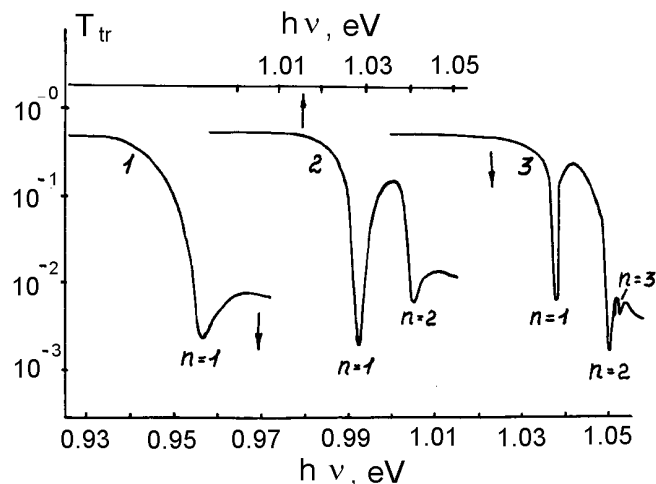
Благодаря успехам, достигнутым в технологии выращивания монокристаллов $ZnAs_2$ [5], уровень примесного поглощения был снижен до $6 \cdot 10^{-2}$ cm⁻¹ [4]. Настоящая работа посвящена исследованию спектров ОП структурно-совершенных монокристаллов $ZnAs_2$ с целью обнаружения серии уровней свободного экситона.

Исследования проводились в области температур 5–300 К в поляризованном свете с использованием монохроматора ИКС-21. Контрольные измерения при 78 и 300 К были проведены на спектрографе IFS-113v (Bruker) со спектральным разрешением не менее 1 cm⁻¹. Спектры ОП — $T_{tr}(h\nu)$ измерялись на образцах различной толщины, которые были вырезаны перпендикулярно главным осям кристалла. Эти спектры отражают спектральные изменения коэффициента поглощения, поскольку коэффициент отражения в области $h\nu = 0.8$ –1.1 eV практически не изменялся, что согласуется с литературными данными [2].

На рисунке представлены спектры ОП образца с $d = 250$ μm при температурах 300 К (кривая 1), 78 К (2) и 5 К (3) для поляризации $E \perp C$. Видно, что при 5 К наблюдается серия из трех узких, сходящихся в область больших $h\nu$, линий, соответствующих состоянию свободного экситона с $n = 1, 2, 3$. При повышении температуры экситонные пики уширяются и смещаются

в сторону меньших энергий, при этом энергетическое расстояние между пиками остается неизменным. Линия с $n = 3$ размывается к 10 К, линия же с $n = 2$ наблюдается до 110 К, а с $n = 1$ — вплоть до комнатной температуры. Энергия связи экситона была определена в рамках водородоподобного приближения с помощью известной формулы $\epsilon_n = \epsilon_g - G/n^2$ (где ϵ_n — энергия экситонных состояний). При использовании экспериментально наблюдаемых значений ϵ_1 и ϵ_2 получено $G(1, 2) = (16.8 \pm 0.1)$ meV, а для ϵ_2 и ϵ_3 $G(2, 3) = (17.5 \pm 0.2)$ meV. Из-за влияния обменного взаимодействия электрона и дырки на состояние с $n = 1$, величина $G(1, 2)$ может оказаться заниженной [1]. С учетом этого факта согласие между $G(1, 2)$ и $G(2, 3)$ можно считать удовлетворительным. Таким образом, в $ZnAs_2$ экситонные состояния с $n = 1, 2, 3$ хорошо описываются зависимостью, характерной для трехмерных экситонов Ванье–Мотта с энергией связи $G = (17.5 \pm 0.2)$ meV.

Оценка величины G проводилась также в рамках водородоподобной модели по формуле $G = 13.6\mu/mk^2$ eV. Здесь μ — приведенная масса экситона, $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$; $m_e = 0.345m$, $m_h = 2.450m$ — эффективные массы электрона и дырки, m — масса свободного электрона, $k = 15$ — диэлектрическая проницаемость [6]. Расчет дает $G \cong 18$ meV, что хорошо согласуется со значением, определенным выше.



Спектры оптического пропускания для $E \perp C$ при 300 К (1), 78 К (2) и 5 К (3).

Из эксперимента следует, что интенсивность оптических переходов из валентной зоны в зону проводимости при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ на один-два порядка меньше, чем у дипольно-разрешенных переходов. Низкая интенсивность поглощения может быть связана либо с запрещенным, либо с частично-разрешенным характером прямого перехода. Но для запрещенных переходов, согласно теории Эллиотта [7], экситонное состояние с $n = 1$ не реализуется. Полагая, что первая линия в серии обусловлена состоянием с $n = 2$, получаем аномально большую величину $G = 91 \text{ meV}$, т.е. первая линия в спектрах ОП соответствует состоянию с $n = 1$, а не $n = 2$. Скорее всего, в ZnAs_2 в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ имеет место частично-разрешенный переход. Однако вероятность того, что данный переход запрещен, также не исключается. Так, расчеты, проведенные авторами [8], подтвердили возможность экспериментального наблюдения состояния с $n = 1$ для непрямых запрещенных переходов в TlVt и TlCl .

Зная энергетическое положение экситонного состояния с $n = 1$ (ε_1) в интервале 5–300 К и величину G , легко определить ε_g^\perp и ее температурный коэффициент смещения — β^\perp . При температурах 300, 78 и 5 К получены соответственно значения $\varepsilon_g^\perp = 0.973; 1.046; 1.055 \text{ eV}$ с точностью до $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ и $\beta^\perp = (-3.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ в области 60–300 К.

Из-за интенсивного поглощения не удается зарегистрировать экситонные пики в спектрах ОП для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$.

Авторы благодарны А.И. Белогорохову и Л.И. Белогороховой за проведение измерений на спектрографе IFS-113v.

Список литературы

- [1] Р.П. Сейсян. Спектроскопия диамагнитных экситонов. Наука, М. (1984).
- [2] Н.Н. Сырбу. Оптоэлектронные свойства соединений группы A^2B^5 . Штиинца, Кишинев (1983).
- [3] V.V. Sobolev, A.I. Kozlov. Phys. Stat. Sol. (b) **126**, k59 (1984).
- [4] В.А. Морозова, Д.И. Пищиков, С.М. Лосева, О.Г. Кошелев, С.Ф. Маренкин. ФТП **25**, 9, 1664 (1991).
- [5] С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, Д.И. Пищиков, В.Б. Лазарев. Изв. РАН. Неорган. материалы **28**, 1813 (1992).
- [6] Я.А. Угай, Т.А. Зюбина. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **2**, 9 (1966).
- [7] R.I. Elliott. Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
- [8] J. Nakahara, K. Kobayashi, A. Fujii. J. Phys. Soc. Jap. **37**, 1312 (1974).