

©1995 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ CdAs₂ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ

*В.А.Морозова, Т.В.Семенова, С.М.Лосева, О.Г.Кошелев,
С.Ф.Маренкин*, А.М.Раухман**

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова.
117234, Москва, Россия

*Институт общей и неорганической химии Российской академии наук
117907, Москва, Россия
(Получена 12 июля 1994 г. Принята к печати 20 июля 1994 г.)

Впервые в интервале температур 78–293 К исследованы спектры оптического поглощения и фотопроводимости структурно-совершенных анизотропных монокристаллов CdAs₂. Показано, что оба края фундаментального поглощения (для поляризаций $E \parallel C$ и $E \perp C$) определяются прямыми переходами с участием экситонных состояний и фонона с энергией ≈ 130 мэВ. Определены величины экситонной ширины запрещенной зоны (при 293 К они равны 0.980 эВ при $E \parallel C$ и 0.985 эВ при $E \perp C$ для непрямых переходов; ≈ 1.3 эВ при $E \parallel C$ для прямого перехода). Температурные коэффициенты смещения в области 78–293 К для ϵ_g : $\beta^i \approx 5.6 \cdot 10^4$ эВ/К, $\beta^d \approx 6.0 \cdot 10^4$ эВ/К. Показано, что энергия связи экситона ≤ 10 мэВ.

Введение

Соединения CdAs₂, ZnP₂ и CdP₂ относятся к группе полупроводников A^{II}B^V и кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Наличие наряду со связями металл–анион связей анион–анион обуславливает цепочечную структуру этих соединений и, как следствие, значительную анизотропию электрических, оптических и фотоэлектрических свойств [1], поэтому изучение свойств соединений CdAs₂, ZnP₂ и CdP₂ необходимо проводить с учетом фактора анизотропии. Эффективным средством для определения параметров зонной структуры кристаллов является исследование спектров оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ и фотопроводности (ФП). Для ZnP₂ и CdP₂ такие исследования проводились достаточно подробно [1,2]. Исследованию же спектров $\alpha(h\nu)$ и

спектров оптического пропускания (ОП) CdAs_2 посвящены лишь две работы: $\alpha(h\nu)$ — 293 К [3], ОП — 293 и 78 К [4]. Сведения о наблюдении ФП в примесной области и в области края фундаментального поглощения CdAs_2 в литературе отсутствуют. Для ZnP_2 и CdP_2 установлено, что краевое поглощение определяется непрямыми переходами, тогда как для CdAs_2 этот вопрос остается открытым. Согласно [3], оно определяется непрямыми переходами, однако авторы [4] говорят о прямых переходах в области края собственного поглощения. Расчеты зонной структуры, проведенные методами теоретико-группового анализа [5] и псевдопотенциала [6], также дают противоречивые результаты: в первом случае на краю собственного поглощения ожидается непрямо́й, а во втором — прямой переход. Таким образом, нет однозначного ответа на вопрос о характере переходов на краю собственного поглощения в CdAs_2 .

В соединениях $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$ тетрагональной модификации как величина α , так и положение края собственного поглощения зависят от ориентации вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} волны, падающей на образец, относительно его кристаллографически выделенной оси \mathbf{C} . Разная величина запрещенной зоны ε_g , наблюдаемая в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, обусловлена расщеплением края валентной зоны в $k = 0$ за счет кристаллического поля. Величина этого расщепления Δ для ZnP_2 и CdP_2 была определена из спектров $\alpha(h\nu)$ в области края собственных переходов. При 90 К она составляет $\simeq 3$ мэВ [2]. Для CdAs_2 при 293 К авторы [3] получили на уровне примесного фонового поглощения $\alpha_0 \simeq 5 \text{ см}^{-1}$ величину анизотропии краевого поглощения $\Delta' \simeq 40$ мэВ. Следует отметить, что до последнего времени исследования CdAs_2 проводились или на поликристаллах, или на монокристаллах невысокого структурного совершенства, для которых $\alpha_0 > 1 \text{ см}^{-1}$ [3,7]. В настоящее время достигнуты значительные успехи в технологии выращивания CdAs_2 методом вертикально направленной кристаллизации по Бриджмену, что позволило получить крупные (диаметр 20 мм, длина 100–150 мм) и совершенные монокристаллы [8]. Специально не легированные монокристаллы обладали n -типом проводимости.

Настоящая работа посвящена изучению оптических переходов вблизи края собственного поглощения методами ОП и ФП на образцах CdAs_2 максимальной чистоты с целью выяснения основных параметров зонной структуры.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы были вырезаны из монокристаллов (технология их получения описана в работе [8]) в кристаллографических направлениях [001] и [100]. Суммарное содержание примесей по данным масс-спектрального анализа на 70 элементов составило менее 10^{-5} масс%. Лучшие из образцов при 293 К имели концентрацию носителей $n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, холловскую подвижность в направлении [001] $\mu \simeq 1.7 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и плотность дислокаций $\simeq 10 \text{ см}^{-2}$. Материал, исследованный в работе [3], имел $n \simeq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $\mu \simeq 300 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

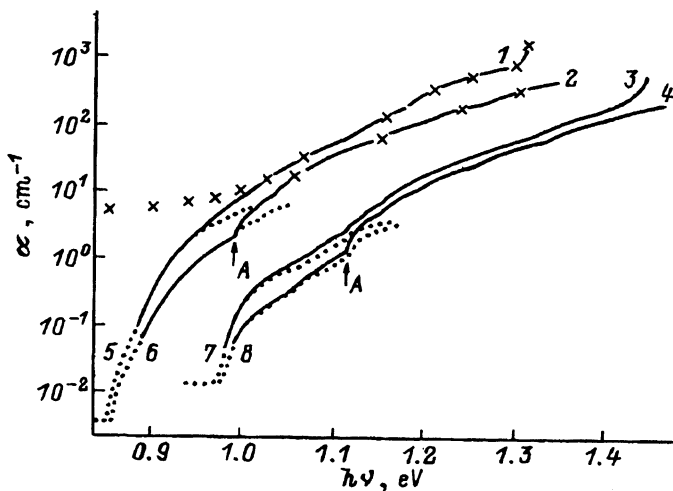


Рис. 1. Спектры собственного поглощения (1,3 — $E \parallel C$, 2,4 — $E \perp C$) и фотопроводимости (5,7 — $E \parallel C$, 6,8 — $E \perp C$) при температурах 293 (1,2,5,6) и 78 К (3,4,7,8), крестики — данные работы [3].

Спектры ОП и ФП изучались в плоскополяризованном свете при $h\nu = 0.5-1.6$ эВ, в области температур 78–293 К. Степень поляризуемости николей была $\approx 0.05\%$. Спектры $\alpha(h\nu)$ определялись из спектров ОП с помощью известного соотношения $T_{tr} = (1-R)^2 e^{-\alpha d} / (1-R^2 e^{-2\alpha d})$, где T_{tr} , α , R — коэффициенты пропускания, поглощения и отражения, d — толщина образца. Для исследований были отобраны образцы с d от 0.15 до 5 мм, у которых при 293 К в области $h\nu < 0.85$ эВ величина T_{tr} не зависела от $h\nu$, т.е. в этой спектральной области образцы прозрачны ($\alpha d \ll 1$). Это давало возможность в каждой серии измерений определять R из величины $T_{tr} = (1-R)/(1+R)$ в области прозрачности. При такой обработке результатов для всех образцов (при одинаковых $h\nu$ и ориентации E относительно оси C) разброс вычисленных значений α не превышал $\approx 5\%$.

На рис. 1 представлены зависимости $\alpha(h\nu)$ при 293 и 78 К для $E \parallel C$ (кривые 1,3) и $E \perp C$ (кривые 2,4). Форма кривых оказалась типичной для непрямых переходов, происходящих с поглощением и эмиссией нескольких фононов. Здесь же крестиками обозначены данные работы [3], полученные при аналогичных условиях. Видно, что в области значений $\alpha > 10 \text{ см}^{-1}$ результаты согласуются, при этом $\Delta' \approx 35 \text{ мэВ}$ на уровне $\alpha \approx 5 \text{ см}^{-1}$ и уменьшается для меньших значений α . В спектрах $\alpha(h\nu)$ для $E \parallel C$ при энергиях ≈ 1.3 эВ для 293 К и ≈ 1.43 эВ для 78 К наблюдается резкое увеличение α , которое авторы [3] связывают с прямым переходом. На рис. 2 приведена температурная зависимость $\epsilon_g^d(E \parallel C)$ для прямого перехода (кривая 1), определенная по положению края поглощения. С помощью кривой 1 вычислен температурный коэффициент смещения для ϵ_g^d , от равен $\beta^d = (6.0 \pm 0.1) 10^{-4} \text{ эВ/К}$.

Чтобы судить о поведении спектров поглощения в области малых величин α , были исследованы спектры ФП тех же образцов. На рис. 1 приведены участки спектров ФП (точечные кривые 5–8), снятые на

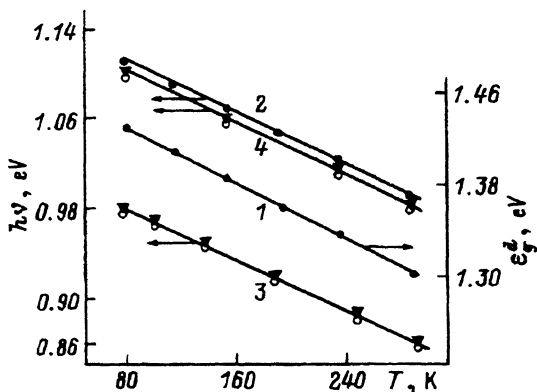


Рис. 2. Температурные зависимости: 1 — ϵ_g^d ($E \parallel C$), 2 — энергетического положения порога A ($E \perp C$), 3 — края ФП для $E \parallel C$ (кружки) и $E \perp C$ (треугольники), 4 — ϵ_{ge} для $E \parallel C$ (кружки) и $E \perp C$ (треугольники).

образце с $d = 0.1$ см в тех же условиях, что и спектры $\alpha(h\nu)$. Для удобства сопоставления спектры ФП сдвинуты по оси ординат до совмещения со спектрами $\alpha(h\nu)$ в области края собственных переходов. Видно, что при подобном совмещении спектры ФП и $\alpha(h\nu)$ для 293 К полностью совпадают при $\alpha \leq 2$ см⁻¹. Этого и следовало ожидать, так как известно, что в области $h\nu$, где выполняется условие $\alpha d \ll 1$, сигнал ФП- α . Последнее обстоятельство позволило использовать спектры ФП для определения величин α вплоть до $\alpha_0 \simeq 4 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ (кривые 5,6), недоступных для измерений методом ОП. Столь малые значения α_0 в области примесного поглощения свидетельствуют о структурном совершенстве исследованных нами кристаллов. Величина анизотропии краевого поглощения при 293 К на уровне $\alpha \simeq 4 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ оказалась равной $\Delta' \simeq 5$ мэВ. Эту величину можно отождествлять с величиной Δ в случае, если края поглощения для обеих поляризаций определяются непрямими переходами с участием одного и того же фонона. С понижением T вплоть до 78 К не наблюдается заметных изменений величин Δ' (кривые 7,8). Однако при T ниже 140 К возрастает уровень фонового поглощения: из рис. 1 видно, что для 78 К α_0 примерно в 5 раз выше, чем для 293 К. Изучение спектров ФП в примесной области показало, что увеличение α_0 связано с вымораживанием глубокого донорного уровня. Это обстоятельство снижает точность определения величины Δ' при азотных температурах.

Исследования показали, что с понижением температуры спектры $\alpha(h\nu)$ для $E \parallel C$ и $E \perp C$ сдвигаются в область больших энергий, сохраняя в основных чертах свою форму. О температурных коэффициентах смещения ϵ_g^i для непрямых переходов (β^i) можно судить по смещению с температурой любого порога из спектра $\alpha(h\nu)$, обусловленного поглощением (испусканием) определенного фонона. Из рис. 1 видно, что в спектрах $\alpha(h\nu)$ наблюдается ряд таких порогов, из которых явно выделяется один — для поляризации $E \perp C$. Этот порог (A) помечен стрелками на кривых 2 и 4. На рис. 2 приведены температурные изменения энергетического положения порога A (кривая 2) и края ФП для $E \parallel C$ и $E \perp C$ (кривая 3) в области 78–293 К. Наклоны кривых 2 и 3 оказались одинаковыми, откуда следует, что край спектров ФП совпадает с краем собственного поглощения во всем интервале температур. Кроме того это означает, что в области 78–293 К один и тот же фонон

(свой для каждой поляризации) участвует в формировании собственного поглощения. Последний вывод подтверждается также тем, что с понижением T от 293 до 78 К количество порогов в спектрах $\alpha(h\nu)$ (ниже порога A) сохраняется. Так как $\Delta' \simeq 5$ мэВ в области 78–293 К, то $\beta^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}) = \beta^i(\mathbf{E} \perp \mathbf{C}) = \beta^i$. Из наклона кривых 2,3 была определена величина $\beta^i = (5.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Интересно отметить, что $\beta^i \neq \beta^d$.

Совместный анализ спектров $\alpha(h\nu)$ и ФП при различных T показал, что ход ФП во всех деталях копирует ход спектров $\alpha(h\nu)$ для $\alpha \leq 2$ см $^{-1}$ лишь при $T > 120$ К. Для $T < 120$ К область наиболее крутого подъема на кривых поглощения перестает сопровождаться параллельным ростом ФП, несмотря на выполнение условия $\alpha d \ll 1$. Это видно, в частности, из сопоставления кривых 3 и 7, 4 и 8 на рис. 1. Такое расхождение свидетельствует о том, что при азотных температурах проявляется механизм поглощения света с образованием экситонов, часть которых не диссоциирует при $T < 120$ К. С другой стороны, некоторая часть экситонов диссоциирует даже при 78 К. На это указывает отмеченное выше совпадение края спектров ФП и $\alpha(h\nu)$. Заметная диссоциация экситонов может происходить в случае, когда их энергия связи $G \leq kT$. Так как обсуждаемое расхождение спектров ФП и $\alpha(h\nu)$ происходит при $T < 120$ К, это свидетельствует о том, что в CdAs $_2$ $G \leq 10$ мэВ.

Согласно теории образования экситонов посредством непрямых переходов, коэффициент поглощения имеет вид [9]

$$\alpha = \sum_i C_i \left\{ \frac{(h\nu - \varepsilon_g + G + k\theta_i)^n}{\exp(k\theta_i/kT) - 1} + \frac{(h\nu - \varepsilon_g + G - k\theta_i)^n}{1 - \exp(-k\theta_i/kT)} \right\}, \quad (1)$$

где суммирование идет по всем фононам, участвующим в поглощении; C_i — коэффициенты, слабо меняющиеся с частотой ν , $k\theta_i$ — энергия фонона. Первый член в фигурной скобке описывает переходы, происходящие с поглощением фононов, второй — с испусканием. Показатель n зависит от типа переходов: при экситонном поглощении для разрешенных переходов $n = 1/2$, для запрещенных $n = 3/2$, в случае зоннозонных переходов $n = 2$.

Анализ полученных спектров поглощения при 78–293 К показал, что в области величин $\alpha < 40$ см $^{-1}$ они хорошо описываются степенной зависимостью с $n = 3/2$, а для $\alpha > 40$ см $^{-1}$ с $n = 2$. На рис. 3 в координатах $\alpha^{2/3}(h\nu)$ приведены участки спектров поглощения при 293 и 78 К для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ (кривые 1,3) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (кривые 2,4). Видно, что они состоят из линейных отрезков с различными наклонами. Изломы на кривых, отражающие границы участия различных фононов в поглощении и испускании света, обозначены буквами $a_n(\mathbf{E} \parallel \mathbf{C})$ и $k_n(\mathbf{E} \perp \mathbf{C})$. С помощью приведенных кривых можно определить экситонную ширину запрещенной зоны $\varepsilon_{ge}^i = \varepsilon_g^i - G$ для обоих непрямых переходов при условии правильной идентификации порогов, соответствующих поглощению и излучению одного и того же фонона. Согласно (1), такие пороги расположены симметрично относительно ε_{ge}^i и разделены энергетическим интервалом $2k\theta_i$.

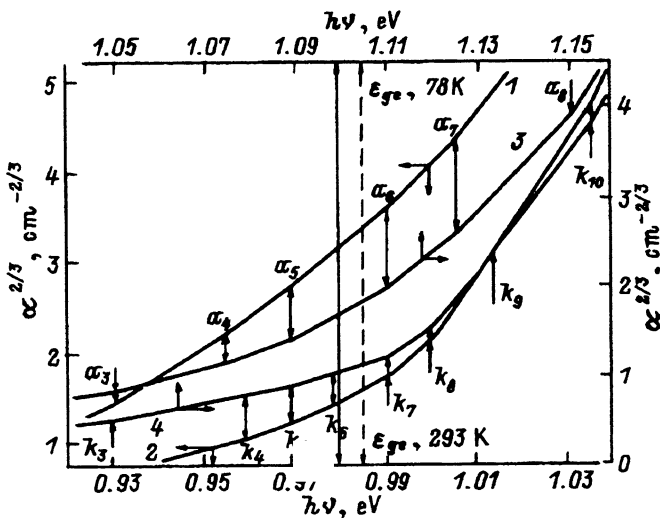


Рис. 3. Спектры собственного поглощения (1,3 — $E \parallel C$, 2,4 — $E \perp C$) при температурах 293 (1,2) и 78 К (3,4).

Из литературы известны минимальные энергии фононов в $CdAs_2$, определенные из исследований спектров решеточного поглощения и отражения в дальней ИК области [7]: $k\theta_{\min}(E \parallel C) = 10$ мэВ, $k\theta_{\min}(E \perp C) = 6.5$ мэВ. Детальный анализ энергетического положения порогов в спектрах $\alpha^{2/3}(h\nu)$ показал, что в области 78–293 К интервал между порогами a_5 и a_6 равен (20 ± 2) мэВ, а между k_6 и k_7 — (13 ± 2) мэВ, что соответствует $\approx 2k\theta_{\min}$ для каждой поляризации. Если идентификация проведена правильно, то порог $a_5(k_6)$ соответствует поглощению, а $a_6(k_7)$ — испусканию фонона с минимальной энергией. Тогда $\varepsilon_{ge}^i(E \parallel C) = 0.980$ и 1.100 эВ (кривые 1,3), а $\varepsilon_{ge}^i(E \perp C) = 0.985$ и 1.105 эВ (кривые 2,4) для 293 и 78 К соответственно. На рис. 2 приведена температурная зависимость полученных значений ε_{ge}^i для обеих поляризаций (кривая 4). Наклон кривой 4 оказался тем же, что и у кривых 2,3 (полученных из независимых исследований), что подтверждает правильность выбора энергетических интервалов $a_5 a_6$ и $k_6 k_7$ для определения ε_{ge}^i . Знание ε_{ge}^i позволяет определить величину $\Delta = \varepsilon_{ge}^i(E \parallel C) - \varepsilon_{ge}^i(E \perp C)$. Она оказалась равной $\Delta \approx 4-5$ мэВ в области 78–293 К. Совпадение величин Δ' и Δ свидетельствует о том, что край собственного поглощения для $E \parallel C$ и $E \perp C$ формируется одним и тем же фононом с $k\theta_1 \approx 130$ мэВ.

Интересно отметить, что квадратичная зависимость α от $h\nu$ для обеих поляризаций в интервале 78–293 К наблюдается для $\alpha > 40$ см $^{-1}$, т.е. в областях $h\nu$, где выполняется условие $(h\nu - \varepsilon_g) \geq 0.1$ эВ $\gg G$, что согласуется с теорией Эллиотта [9].

Принимая во внимание, что $G \leq 10$ мэВ, можно утверждать, что величина ε_g^i при 293 К не превышает 0.990 эВ ($E \parallel C$) и 0.995 эВ ($E \perp C$), что заметно отличается от результатов, приводимых авторами [3,4]: $\varepsilon_g(E \parallel C) = 1.00$ эВ, $\varepsilon_g(E \perp C) = 1.04$ эВ.

Заклучение

В работе впервые в интервале 78–293 К проведены совместные исследования спектров $\alpha(h\nu)$ и ФП структурно-совершенных монокристаллов CdAs₂. Показано, что оба края фундаментального поглощения (для поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) определяются непрямыми переходами с участием экситонных состояний и фонона с энергией 130 мэВ. При этом как количество, так и энергии фононов, участвующих в переходах неодинаковы для обеих поляризаций. Определены величины и температурные зависимости ϵ_g для не прямых переходов и прямого перехода. Показано, что эти зависимости одинаковы для не прямых переходов и различны для не прямого и прямого переходов. Определена величина расщепления края валентной зоны за счет кристаллического поля. Оценена энергия связи экситона.

Полученные сведения дают информацию, необходимую при создании модели зонной структуры CdAs₂.

Список литературы

- [1] В.В. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы A²B⁵*. М., 1978.
- [2] Н.Н. Сырбу. *Оптоэлектронные свойства соединений группы A²B⁵*. (Кишинев, 1983).
- [3] W.J. Turner, A.S. Fischler, W.E. Reese. *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 2241 (1961).
- [4] С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, Н.А. Чумаевский, В.Б. Лазарев. *Неорг. матер.*, **26**, 1582 (1990).
- [5] Ю.И. Польшгалов, А.С. Поплавной. *Тез. докл. Всес. координац. совещ. «Материаловедение полупроводниковых соединений группы A²B⁵»* (Ужгород, 1978) с. 54.
- [6] В.В. Соболев, А.С. Поплавной, Ю.И. Польшгалов. *ФТП*, **18**, 760 (1984).
- [7] I. Gregora, J. Petzelt. *Phys. St. Sol.*, **49**, 271 (1972).
- [8] С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, Д.И. Пишиков, В.Б. Лазарев. *Неорг. матер.*, **28**, 1813 (1992).
- [9] P.J. Elliot. *Phys. Rev.*, **108**, 1384 (1957).

Редактор В.В. Чалдышев

Determination of CdAs₂ band structure parameters by the optical transparency and photoconductivity methods

V.A.Morozova, T.V.Semenenya, S.M.Loseva, O.G.Koshelev, S.F.Marenkin, A.M.Raukhman

M.V.Lomonosov Moscow State University, 117234 Moscow
Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 117907 Moscow

Optical absorption and photoconductivity spectra of CdAs₂ anisotropic single crystals of perfect structure were first studied in the temperature range from 78 to 293 K. Both fundamental absorption edges (for $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ and $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$) were shown to be determined by indirect transitions involving excitonic states and $a \approx 130$ meV — energy phonon. The values of the exciton band gap were determined at 293 K: 0.98 eV for $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$; 0.985 eV for $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (indirect transition); and 1.3 eV for $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ (direct transition). Temperature coefficients of the shift in the range 78 to 293 K are equal to $\beta^i \approx 5.6 \cdot 10^{-4}$ eV/K; $\beta^d \approx 6 \cdot 10^{-4}$ eV/K. The value of the exciton band energy is shown to be about 10 meV.