

Оптическая спектроскопия экситонных состояний в диарсениде цинка

© А.В. Мудрый, В.М. Трухан, А.И. Патук, И.А. Шакин, С.Ф. Маренкин

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

(Получена 20 декабря 1996 г. Принята к печати 25 декабря 1996 г.)

В интервале температур 4.2–300 К в области края фундаментального поглощения исследованы люминесценция и пропускание монокристаллов диарсенида цинка. При низких температурах обнаружены интенсивные линии люминесценции и поглощения 1.0384 и 1.0488, 1.0507 эВ, относящиеся к основному ($n = 1$) и возбужденным ($n = 2, n = 3$) состояниям свободного экситона. На основании водородоподобной модели определена энергия связи свободного экситона ~ 13.9 мэВ и ширина прямой запрещенной зоны, составившая 1.0523, 1.0459 и 0.9795 эВ при 4.2, 78 и 300 К соответственно.

Соединение $ZnAs_2$ относится к группе полупроводников $A^{II}B^V$ и кристаллизуется в моноклинной структуре [1]. При этом атомы мышьяка образуют цепочечные структуры, ориентированные вдоль главной кристаллографической оси C , что обуславливает значительную анизотропию физических (электрических, оптических и др.) свойств этого материала [2–6]. К настоящему времени $ZnAs_2$ является наиболее исследованным среди соединений этой группы полупроводников, однако многие его свойства, и прежде всего оптические, изучены недостаточно. В большинстве случаев данные о фундаментальных параметрах и зонной структуре этого материала противоречивы [3–5]. Кроме того, люминесценция области края собственного поглощения ранее никем не исследовалась. Учитывая, что оптическая спектроскопия является эффективным способом определения параметров зонной структуры, в данной работе в области края фундаментального поглощения проведены измерения оптического пропускания люминесценции с высоким спектральным разрешением в широком интервале температур для установления фундаментальных параметров этого материала — энергии связи экситона и точного значения ширины прямой запрещенной зоны.

Исследования проведены на структурно-совершенных монокристаллах $ZnAs_2$, выращенных методом вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену, а также полученных из газовой фазы. Исходные образцы, как правило, обладали проводимостью p -типа и имели концентрацию носителей $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и холловскую подвижность $150 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Плотность дислокаций в кристаллах была ниже $5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Оптические спектры регистрировались в неполяризованном свете в температурном интервале 4.2–300 К. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ определялась из спектров пропускания на основании соотношения

$$T_0 = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

где T_0 и R — коэффициенты пропускания и отражения, d — толщина образца. Установлено, что в спектральной области 0.7–0.9 эВ коэффициент пропускания T_0 не зависит от $h\nu$ и составляет 50–55% для всех исследованных образцов, т.е. $\alpha d \ll 1$ (область прозрачности). Для

этого интервала энергий коэффициент R определялся из соотношения $T_0 = (1 - R)/(1 + R)$. Спектры люминесценции регистрировались по методике, изложенной в [7]. Спектральное положение линий в оптических спектрах определено с точностью ± 0.2 мэВ.

Типичный спектр поглощения одного из образцов диарсенида цинка ($d \simeq 60$ мкм) при 4.2 К приведено на рис. 1. В спектре отчетливо проявляются три сходящиеся в коротковолновую область линии с максимумами 1.0384, 1.0488 и 1.0507 эВ. Полуширина этих линий составляет ~ 0.54 мэВ, т.е. $\sim 1.5kT$. Необходимо отметить, что их энергетическое положение для кристаллов, выращенных методом Бриджмена или синтезированных из газовой фазы, оказывается практически одинаковым и остается неизменным от образца к образцу в пределах ± 0.2 мэВ. Стабильность энергетического положения спектральных линий и равенство их полуширин в образцах, вырезанных из различным слитков или его частей, свидетельствует о синтезе структурно-совершенных монокристаллов как методом Бриджмена, так и при их выращивании из газовой фазы. Представленная на рис. 1 структура спектра поглощения характерна для прямо-

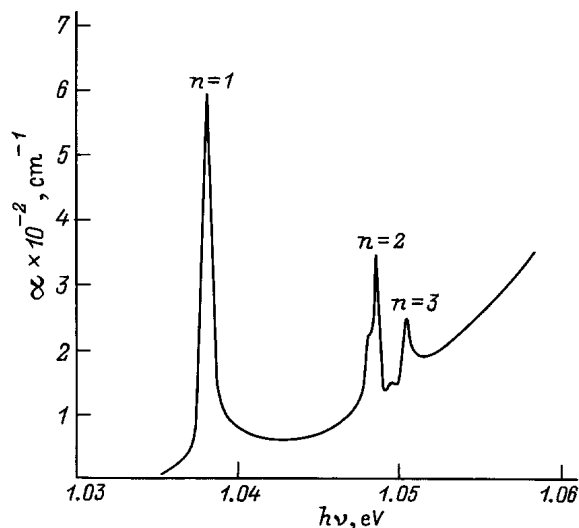


Рис. 1. Спектр поглощения диарсенида цинка при 4.2 К. Спектральное разрешение 0.1 мэВ.

зонных материалов и может быть интерпретирована как проявление основного ($n = 1$) и двух возбужденных ($n = 2, n = 3$) состояний свободного экситона — соответственно линии 1.0384, 1.0488 и 1.0507 эВ. Если принять за основу водородоподобную модель, описывающую энергию экситонных состояний, можно вычислить энергию связи экситона E_{ex} и оценить ширину прямой энергетической зоны E_g . Согласно этой модели энергия экситонных состояний E_n определяется из формулы

$$E_n = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2}. \quad (2)$$

Используя экспериментально определенные значения энергетического положения основного (1.0384 эВ) и возбужденных (1.0488 и 1.0507 эВ) экситонных состояний, мы оценили, что энергия связи экситона составляет 13.9 мэВ, а ширина прямой запрещенной зоны равна 1.0523 эВ при 4.2 К.

На рис. 2 представлены спектры пропускания образца с толщиной ≈ 300 мкм при 4.2, 78 и 300 К. Видно, что по мере увеличения температуры измерений происходит смещение экситонной серии в длинноволновую область спектра, уширение соответствующих ей линий $n = 1, 2, 3$, а также последовательное исчезновение компонент, относящихся к возбужденным состояниям. Эксперименты показали, что относительное энергетическое расстояние между линиями не зависит от температуры и остается неизменным. Линии с $n = 3$ и $n = 2$

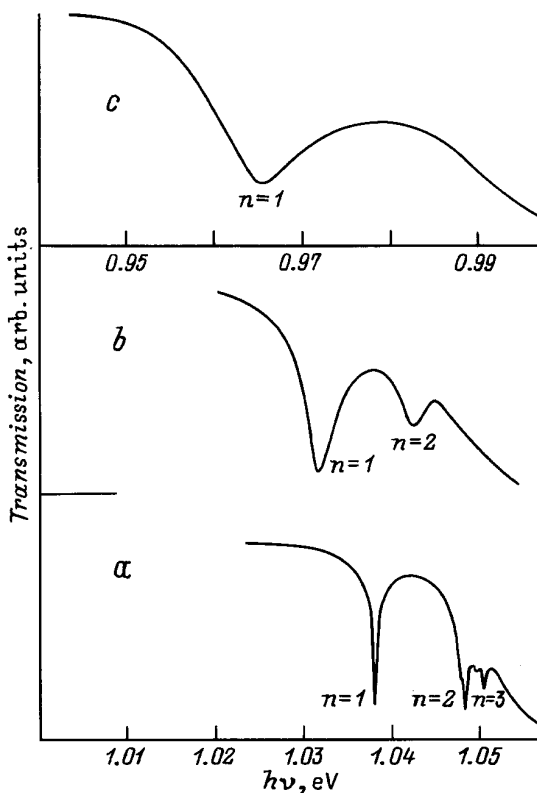


Рис. 2. Спектры пропускания диарсенида цинка. Спектральное разрешение 0.1 мэВ. T , К: a — 4.2, b — 78, c — 300.

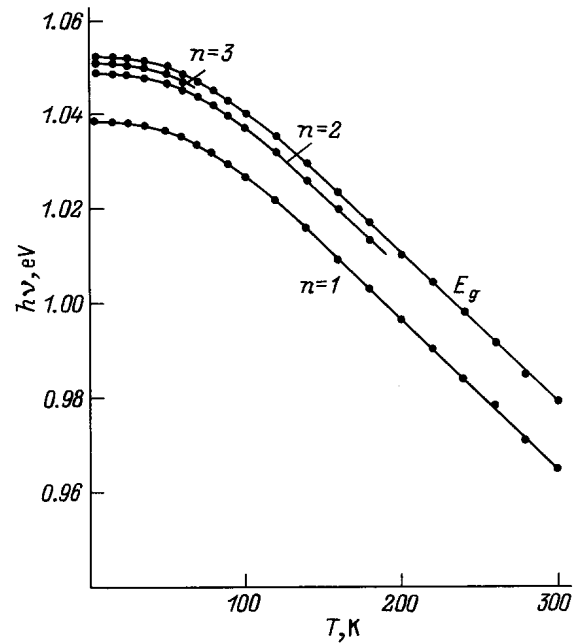


Рис. 3. Температурная зависимость энергетического положения экситонных состояний и ширины запрещенной зоны диарсенида цинка.

присутствует в спектрах пропускания до температур 70 и 180 К соответственно. При комнатной температуре проявляется только основное состояние экситона $n = 1$, рис. 2, c .

Как следует из рис. 1 и 2, a , помимо максимумов экситонного поглощения, соответствующих основному и двум возбужденным состояниям, у линии $n = 2$ существует тонкая структура, состоящая из двух дополнительных компонент 1.0482 и 1.0498 эВ. Они наблюдаются в спектрах до температур ~ 35 К и в дальнейшем не разрешаются вследствие температурного уширения линий. Возможная причина появления тонкой структуры у первого возбужденного состояния будет отмечена далее.

Температурная зависимость изменения энергий основного и двух возбужденных состояний, а также ширины прямой запрещенной зоны представлена на рис. 3. Из наших экспериментов следует, что энергия связи экситона не зависит от температуры измерений. Поэтому в соответствии с формулой (2) температурная зависимость ширины запрещенной зоны получена добавлением энергии связи экситона 13.9 мэВ к экспериментально измеренному значению энергии основного состояния (линия $n = 1$). Оценка температурного коэффициента изменения ширины запрещенной зоны в области 110–300 К дает величину $3.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции монокристаллов диарсенида цинка при различных температурах. В области близкрасевого поглощения обнаружена дублетная структура 1.0384 и 1.0396 эВ с отношением интенсивностей 3:1 (рис. 4, a, b), обусловленная реком-

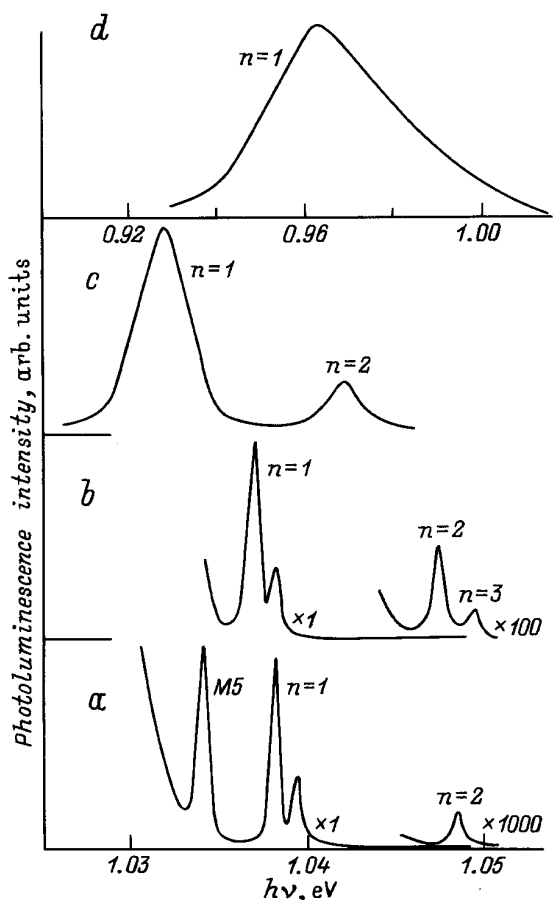


Рис. 4. Спектры люминесценции диарсенида цинка. Спектральное разрешение 0.3 мэВ. T , К: a — 4.2, b — 48, c — 78, d — 3000.

бинацией свободных экситонов в основном состоянии. Значительное увеличение чувствительности измерительной аппаратуры (в $\sim 10^3$ раз) позволяет зарегистрировать в спектрах излучения линию 1.0788 эВ, связанную с аннигиляцией экситонов в первом возбужденном состоянии ($n = 2$). Эксперименты показали, что энергетические положения максимумов поглощения и люминесценции для экситонных состояний совпадают. Линия люминесценции 1.0344 эВ ($M5$) наблюдалась нами ранее и отнесена к излучательной рекомбинации экситонов, локализованных на примесно-дефектных комплексах [8].

Полуширина экситонных линий люминесценции с $n = 1$ и $n = 2$ при 4.2 К составляла ~ 0.48 мэВ, т.е. $1.3kT$. По мере увеличения температуры эти линии уширяются и смещаются в низкоэнергетическую область. При $T \sim 48$ К (рис. 4, b) наряду с линиями $n = 1, 2$ в спектрах люминесценции отчетливо видна линия, относящаяся ко второму возбужденному состоянию $n = 3$ и присутствующая в спектрах до температур ~ 65 К. Экситонное состояние с $n = 2$ проявляется в люминесценции вплоть до температуры ~ 180 К.

По мере приближения к температуре жидкого азота дублетная структура расщепленного основного состоя-

ния экситона становится неразрешаемой и при 78 К (рис. 4, c) наблюдается линия $n = 1$, уширенная до 4.5 мэВ.

В спектрах люминесценции при комнатной температуре доминирующей является линия 0.963 эВ, соответствующая основному экситонному состоянию с $n = 1$.

Особо отметим существование расщепления (~ 1.2 мэВ, рис. 4, a, b) основного состояния экситона в люминесценции и первого возбужденного состояния в поглощении (рис. 1). По нашему мнению, это может являться следствием спин-орбитального или обменного взаимодействия, а также расщепления энергетических зон. Такого рода эффекты обнаружены и для других полупроводниковых соединений [9,10].

Установлено, что температурное смещение основного и возбужденных состояний в люминесценции такое же, как и в пропускании. На основании энергетического положения линий люминесценции $n = 1, 2$ при 4.2 К и $n = 1, 2$ и 3 при 48 К в рамках водородоподобной модели была определена энергия связи экситона, оказавшаяся равной 13.9 мэВ, что совпадает с данными по поглощению.

Используя известные выражения для эффективных масс электрона и дырки $m_e = 0.345m$ и $m_h = 2.45m$ (m — масса свободного электрона), а также формулу $1/m^* = 1/m_e + 1/m_h$, можно найти приведенную массу экситона, которая оказалась равной $m^* = 0.3m$. С учетом диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = 15$ можно определить энергию связи экситона в основном состоянии в рамках водородоподобного приближения:

$$E_{ex} = \frac{m^* e^4}{2h^2 \epsilon_0^2}. \quad (3)$$

Оценка по формуле (3) дает значение $E_{ex} = 18.3$ мэВ, которое удовлетворительно согласуется с экспериментальным.

Необходимо отметить, что ранее в работе [3] в спектрах пропускания и отражения при 4.2 К наблюдались линии 1.0375 и 1.0475 эВ, отнесенные к состояниям $n = 1$ и $n = 2$ свободного экситона. Энергия связи, оцененная по этим данным, составляет 12 мэВ, а ширина запрещенной зоны ~ 1.049 эВ при 4.2 К. Однако результаты, полученные в настоящей работе, дают иные значения E_{ex} и E_g .

Получению более точного значения ширины прямой запрещенной зоны и величины энергии связи, по нашему мнению, способствовало обнаружение в поглощении состояния с $n = 3$ и состояний с $n = 1, 2, 3$ в люминесценции при различных температурах.

Таким образом, проведенные впервые эксперименты по обнаружению собственной люминесценции диарсенида цинка с высоким спектральным разрешением, дополненные измерением оптического пропускания, позволили определить с высокой точностью энергию связи свободного экситона (~ 13.9 мэВ) и ширину запрещенной зоны в интервале температур 4.2–300 К.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$* (М., Наука, 1978).
- [2] V.V. Sobolev, N.N. Syrbu. *Phys. St. Sol. (b)*, **51**, 863 (1972).
- [3] V.V. Sobolev, A.I. Kozlov. *Phys. St. Sol. (b)*, **126**, K59 (1984).
- [4] С.Ф. Маренкин, А.М. Раухман, Д.И. Пишиков, В.Б. Лазарев. *Неорг. матер.*, **28**, 19813 (1992).
- [5] В.А. Морозова, Д.И. Пишиков, В.М. Лосева, О.Р. Кошелев, С.Ф. Маренкин. *ФТП*, **25**, 1664 (1991).
- [6] К. Хакимов, В.С. Вавилов, С.Ф. Маренкин, М.Ю. Хухрянский, В.М. Чукичев. *ФТП*, **21**, 1447 (1987).
- [7] С.Ф. Маренкин, Д.И. Пишиков, В.А. Леонтьева, А.В. Мудрый, В.Г. Соловьёва, А.И. Патук, И.А. Шакин. *Неорг. матер.*, **29**, 607 (1993).
- [8] A.V. Mudryi, A.I. Patuk, I.A. Shakin, A.E. Kalmykov, S.F. Marenkin, A.M. Raikhman. *Mater. Chem. and Phys.*, **44**, 151 (1996).
- [9] J.Z. Wan, J.L. Brevner, R. Leonelli, G. Zhao, J.T. Graham. *Phys. Rev. B*, **48**, 5197 (1993).
- [10] Р.П. Сейсян, М.П. Абдулаев. *ФТП*, **4**, 811 (1973).

Редактор В.В. Чалдышев

Optical spectroscopy of zinc diarsenide excitonic states

A.V. Mudryi, V.M. Trukhan, A.I. Patuk, I.A. Shakin,
S.F. Marenkin

Institute of Solid State and Semiconductors Physics,
Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

Abstract The luminescence and transmission spectra near the fundamental absorption edge of zinc diarsenide on a wide temperature range [4.2–300 K] and under high-resolution conditions are studied. Three components 1.0384, 1.0488 and 1.0507 eV of the direct exciton series ($n = 1, 2, 3$) in optical spectra are resolved. The exciton binding energy and direct energy gap are estimated as 13.9 meV and 1.0523, 1.0459, 0.9795 eV at 4.2, 78, 300 K, respectively.