

Параметры экситонов моноклинного диарсенида цинка

© А.И. Козлов[¶], С.Г. Козлова, А.В. Матвеев, В.В. Соболев*

Международная лаборатория высокотемпературной сверхпроводимости и твердотельной электроники
Академии наук Республики Молдавия,
MD2028 Кишинев, Республика Молдавия
* Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 4 декабря 2001 г. Принята к печати 5 декабря 2001 г.)

На основе измеренных спектров отражения при помощи соотношений Крамерса–Кронига рассчитаны оптические функции монокристалла $ZnAs_2$. Проведен анализ спектров поглощения вблизи запрещенной зоны с учетом вклада как основного состояния экситона, так и континуума. Определены параметры свободного экситона.

Монокристаллы диарсенида цинка принадлежат к моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/C = C_{2h}^5$) с 8 формульными единицами в элементарной ячейке и параметрами решетки: $a = 8.85 \text{ \AA}$, $b = 7.21 \text{ \AA}$, $c = 7.56 \text{ \AA}$; $\beta = 102.3^\circ$. Диарсенид цинка проявляет сильную анизотропию оптических свойств [1].

Характер спектров краевого поглощения [2] позволил предположить, что $ZnAs_2$ — прямозонный полупроводник. В спектрах отражения и фотоэффекта на сколах $ZnAs_2$ были обнаружены сложные структуры предположительно экситонного характера [3], однако несовершенство образцов и методики измерений не давало возможности однозначной интерпретации. Впоследствии были исследованы прецизионные спектры отражения монокристаллов $ZnAs_2$ в широкой области энергий ($h\nu = 1\text{--}5 \text{ эВ}$) в поляризованном свете при комнатной температуре и температуре жидкого азота [4], а также вблизи края поглощения [5–8] при 4.2, 80 и 293 К. Для измерений использовались образцы, выращенные из газовой фазы, с естественной зеркальной поверхностью, в плоскости которой лежала главная кристаллографическая ось c . В $ZnAs_2$ реализуются прямые экситонные переходы. Как и в изоморфном $\beta\text{-ZnP}_2$ (черная модификация) [9], наблюдается только одна экситонная серия ($n = 1, 2, \dots$) в поляризации электрического вектора световой волны $\mathbf{E} \parallel c$, однако интенсивность головной линии в $ZnAs_2$ значительно меньше; максимум с $n = 2$ при 80 К расплывается. При температуре жидкого гелия наблюдаются состояния свободного экситона с $n = 1, 2$. Ширина запрещенной зоны E_g оценена как 1.050 эВ из положения максимумов в спектре (E_n), которое должно описываться в водородоподобной модели зависимостью $E_n = E_g - R_0/n^2$ (R_0 — экситонный Ридберг). Отметим, что расчет по первым двум максимумам может давать несколько заниженное значение. При повышении температуры от 80 до 293 К амплитуда изменения отражения уменьшается в 20–25 раз [5], а средний температурный коэффициент смещения равен $-3.3 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$.

В работе [10] исследованы спектры пропускания $ZnAs_2$, полученного из расплава (пластины выреза-

лись в разных кристаллографических направлениях). Величина E_g при 80 К оказалась равной 1.032 эВ, а температурный коэффициент смещения составляет $-3.13 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$.

Как и для дифосфида цинка [9], по методу Кисловского [11] из спектров отражения $ZnAs_2$ можно оценить энергию максимума поглощения E_i , коэффициент поглощения в максимуме μ_i и силу осциллятора f_i , отнесенную к элементарной ячейке кристалла. При 80 К для экситонной полосы с максимумом отражения R при 1.0297 эВ $\mu_1 = 1.8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, а $f_1 \approx 0.004$. В некоторых образцах в области энергии фотонов $h\nu < 1.025 \text{ эВ}$ наблюдались полосы экситонно-примесных комплексов с хорошо выраженным дисперсионным контуром. Поскольку эти полосы были гораздо уже основной экситонной полосы, сила осциллятора их существенно (на порядок) меньше.

Более точно параметры экситонов можно определить исходя из знания дисперсии оптических функций в области $h\nu \approx E_g$. Анализ по Крамерсу–Кронигу [12] проводился применительно к спектрам отражения R в широком диапазоне, включающем в себя и экситонную область. Данные для 4.2 К не использовались из-за возможности проявления поляритонных эффектов. Для 80 и 293 К были получены: коэффициент поглощения (μ), показатели поглощения (k) и преломления (n), мнимая (ϵ_2) и действительная (ϵ_1) части диэлектриче-

Положение максимумов оптических функций кристалла $ZnAs_2$ при 80 К

Функция	Энергия максимума, эВ
ϵ_1	1.0283
n	1.0284
R	1.02970
ϵ_2	1.02980
$\epsilon_2 E^2$	1.02983
μ	1.03021
k	1.03025
$-\text{Im}(\epsilon + 1)^{-1}$	1.03094
$-\text{Im}(\epsilon^{-1})$	1.03102
β	1.03127

[¶] E-mail: kozlov@lises.asm.md

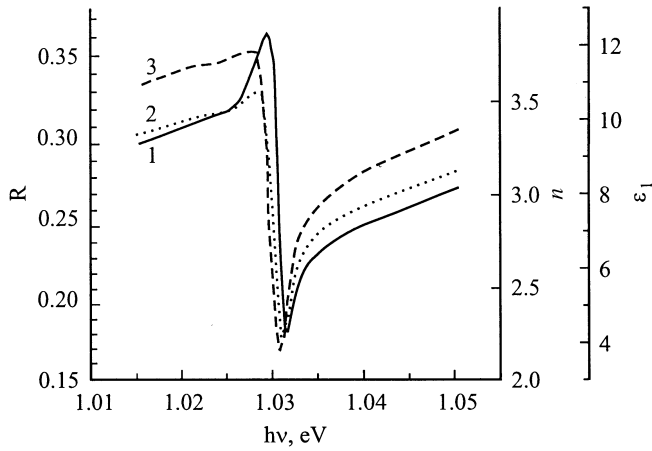


Рис. 1. Оптические функции R (1), n (2), ε_1 (3) ZnAs_2 при 80 К и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

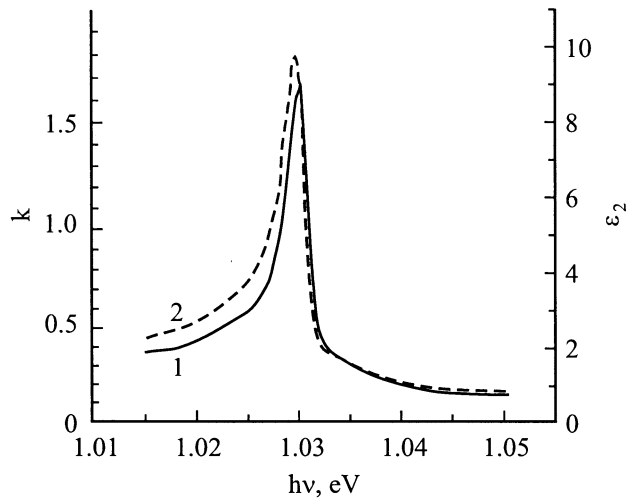


Рис. 2. Оптические функции k (1), ε_2 (2) ZnAs_2 при 80 К и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

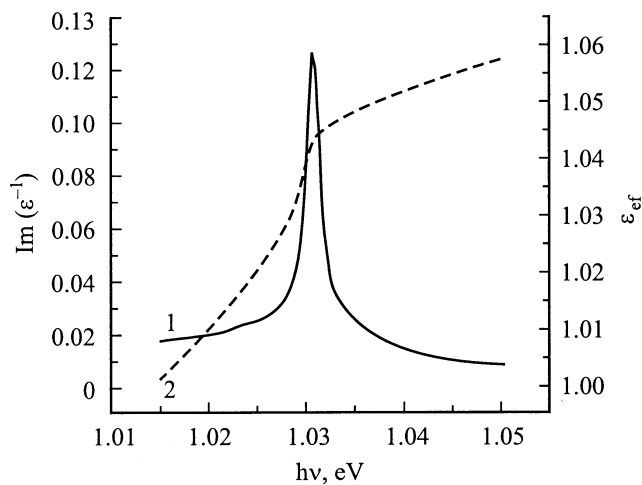


Рис. 3. Оптические функции $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$ (1) и ε_{ef} (2) ZnAs_2 при 80 К и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

ской проницаемости ε , эффективное число валентных электронов n_{ef} , эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{ef} , функция $\varepsilon_2 E^2$, характеризующая приведенную плотность состояний, дифференциальные (электрооптические) функции α и β , фаза отраженного света θ , а также функции характеристических потерь электронов $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$. Результаты расчетов некоторых функций приведены на рис. 1–4. Отметим, что при комнатной температуре дисперсионный характер функций R , n , ε_1 исчезает. Поэтому мы остановились на результатах только для 80 К. В исследуемой области функции R , n , ε_1 близки по форме, ε_2 и $\varepsilon_2 E^2$, а также μ и k практически совпадают. Это справедливо также для n_{ef} и ε_{ef} , $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$ и $-\text{Im}(1 + \varepsilon)^{-1}$. Размах дисперсионной кривой R примерно 18%, причем $n > k$, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$; n и ε_1 изменяются по величине меньше, чем k и μ . Таким образом, форма спектров R полностью определяется n , а ε_2 определяется k .

В таблице приведены энергии максимумов основных функций. Очевидно, что при 80 К максимум μ располагается близко к точке перегиба функции R (между максимумом и минимумом дисперсионной кривой). Это соответствует случаю ZnP_2 при 293 К. Максимумы функций μ , k , ε_2 очень близки, что наблюдалось и в кристаллах групп $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^VI$, для которых размах дисперсионной кривой R меньше 10%.

Кривые n_{ef} , ε_{ef} имеют слабый излом в области максимума $n = 1$ свободного экситона, что указывает на начало процесса поглощения света. В рассматриваемой области величина n_{ef} достигает 0.003. В функциях характеристических потерь проявляются продольные компоненты переходов, а в k , μ проявляются поперечные экситоны. Таким образом, можем оценить величину продольно-поперечного расщепления: $\Delta E_{lr} \approx 0.7-0.8$ мэВ. В области экситона фаза θ изменяется от 0.1 до 0.4. Функция β повторяет форму ε_2 , k , μ , причем максимум ее смещен относительно максимума R на 3.5 мэВ в сторону больших энергий. Функция α антисимметрична R ; минимум

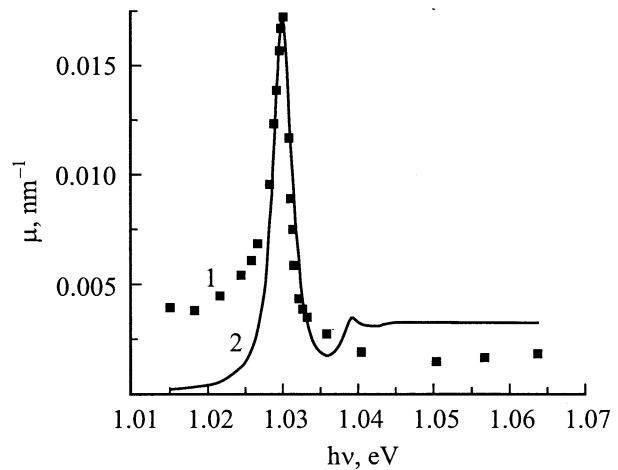


Рис. 4. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры коэффициента поглощения μ кристалла ZnAs_2 при 80 К и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

ее сдвинут на 1 мэВ относительно максимума R в сторону больших энергий, а максимум практически совпадает с минимумом R .

Для определения параметров экситона можно также воспользоваться известной формулой [13], описывающей вид края поглощения с учетом экситонной полосы и представленной лоренцианом,

$$\mu(h\nu) = \mu_0 \left\{ \sum_n \frac{1}{n^3} \frac{(\Gamma_n/2)^2}{(h\nu - E_g - R_0/n^2)^2 + (\Gamma_n/2)^2} + \frac{\Gamma_c}{4R_0} \left[\frac{\pi}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{h\nu - E}{\Gamma_c/2} \right) \right] \right\},$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, R_0 — экситонный Ридберг, n — порядок возбуждения экситона, Γ_n — полуширина осциллятора, Γ_c — ширина экситонного континуума, μ_0 — коэффициент, пропорциональный интенсивности осциллятора f_{cv} , $\Gamma_n = \Gamma_c - (\Gamma_c - \Gamma_1)/n^2$.

Параметры μ_0 , Γ_1 , Γ_c , R_0 и E_g подбирались так, чтобы достичь наилучшего согласия с экспериментальными данными [14]. В вычислениях суммирование производилось только до $n = 7$. Экспериментальные данные и теоретическая кривая экситонного поглощения ZnAs_2 приведены на рис. 4. Оказалось, что $E_g = 1.042$ эВ, $R_0 = 0.012$ эВ, $\Gamma_1 = 0.003$ эВ, $\Gamma_c = 0.003$ эВ, $\mu_0 = 0.017 \text{ нм}^{-1}$.

Отметим, что в работах [5–8] в предположении мало изменяющегося R_0 при изменении температуры от 4.2 до 80 К и при экстраполяции E_g на область более высоких температур были получены величины $E_g = 1.041$ эВ, $R_0 = 12$ мэВ, практически совпадающие с результатами настоящей работы. Также отметим хорошее согласие оценки величины поглощения в максимуме по методу Кисловского (необходимо наличие формы дисперсионной кривой R) с данными, полученными из расчетов по методу Крамерса–Кронига. Наконец, обратим внимание на то, что при замене фосфора на более тяжелый элемент — мышьяк сила осциллятора основного состояния экситона заметно уменьшается, т.е. меньше в ZnAs_2 по сравнению с изоморфным $\beta\text{-ZnP}_2$ [15], хотя и остается выше, чем в кристаллах $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Отдельный осциллятор с симметричной лоренцевой формой полосы поглощения на диаграмме Арганда $\varepsilon_2 = f(\varepsilon_1)$ или $n = f(k)$ представляет окружность, из которой легко определить параметры осциллятора [12]. Контур всех известных разрешенных экситонов имеет симметричный лоренцевский вид, т.е. в области $n = 1$ с большой точностью диаграмма Арганда должна представлять окружность. В нашем случае имеются отклонения в длинноволновой области, вызванные скорее всего завышением отражения в этой области из-за влияния обратной грани кристалла. Этим можно объяснить и несоответствие расчетной и экспериментальной кривых на рис. 4. На теоретической кривой хорошо проявляется состояние с $n = 2$, на экспериментальной кривой эта

структура размыта; по-видимому, как и в случае моноклинного дифосфида цинка [15], интенсивность членов экситонной серии не подчиняется закону Эллиота.

Таким образом, впервые изучены спектральные зависимости оптических функций R , n , ε_1 , ε_2 , k , μ , ε_{ef} , $-\operatorname{Im}(\varepsilon^{-1})$ и др. моноклинного ZnAs_2 в области края поглощения, знание особенностей которых имеет принципиальное теоретическое и прикладное значение. Проведен анализ формы экситонной полосы поглощения ZnAs_2 при 80 К. Оценены важнейшие параметры свободного экситона: E_g , R_0 , Γ_1 , E_1 , f_1 и др.

Список литературы

- [1] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$* (М., 1978).
- [2] W.J. Turner, A.S. Fishler, W.E. Reese. *Phys. Rev.*, **121** (3), 759 (1961).
- [3] V.V. Sobolev, N.N. Syrbu. *Phys. St. Sol.*, **51** (2) 863 (1972).
- [4] В.В. Соболев, А.И. Козлов, С.Г. Кройтору, С.Ф. Маренкин, В.Я. Шевченко. *ФТП*, **15** (7) 1428 (1981).
- [5] В.В. Соболев, А.И. Козлов. *ЖПС*, **41** (6), 1035 (1984).
- [6] V.V. Sobolev, A.I. Kozlov. *Phys. St. Sol. (b)*, **126** (1), K59 (1984).
- [7] V.V. Sobolev, A.I. Kozlov. *Proc. Int. Conf. „Excitons-84“* (Gustrow, 1984) pt I, p. 41.
- [8] В.В. Соболев, А.И. Козлов, С.Ф. Маренкин, К.А. Соколовский. *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.*, **21** (8), 1276 (1985).
- [9] В.В. Соболев, А.И. Козлов, С.Г. Козлова. *Опт. и спектр.*, **77** (5), 787 (1994).
- [10] В.А. Морозов, Д.И. Пищиков, С.М. Лосева, О.Г. Кошелев, С.Ф. Маренкин. *ФТП*, **25** (9), 1664 (1991).
- [11] Л.Д. Кисловский. *Опт. и спектр.*, **7** (3), 311 (1959).
- [12] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики и теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, 1988).
- [13] L. Roa, C. Rincon, J. Gonzalez, M. Quintero. *J. Phys. Chem. Sol.*, **51** (6), 551 (1990).
- [14] A.V. Matveev, A.I. Kozlov, V.V. Sobolev. *Abstract 3rd General Conf. Balkan Physical Union* (Cluj-Napoca, 1997) p. 198.
- [15] В.В. Соболев, А.И. Козлов, И.И. Тычина, П.А. Романук, Э.М. Смоляренко. *Письма ЖЭТФ*, **34** (3), 115 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Parameters of excitons in a monoclinous zinc diarsenide

A.I. Kozlov, S.G. Kozlova, A.V. Matveev, V.V. Sobolev*

International Laboratory for high Temperature Superconductivity and Solid-State Electronics, Academy of Sciences of Moldova, MD2028 Kishinev, Moldova
* Udmurt State University, 426034 Izhevsk, Russia