

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В СОЕДИНЕНИЯХ II-V₂.

Козлов А.И., *Маренкин С.Ф., **Трухан В.М., ***Соболев В.В.

Международная Лаборатория Сверхпроводимости и Твердотельной Электроники Академии Наук Молдавии, ул. Академическая 5, Кишинев, МД2028 Республика Молдавия,

*Институт Общей и Неорганической Химии, Ленинский пр., Москва 117907, Россия,

**Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников Национальной Академии Наук Беларуси, ул.П.Бровки 17, Минск 220072, Беларусь

***Удмуртский государственный университет, ул. Университетская 1, Ижевск 426034, Россия

E-mail: kozlov@lises.asm.md.

Среди низкосимметричных соединений элементов II группы и V⁶ подгруппы периодической системы большой интерес представляют системы II-V₂, II-V, II-V₄. Состав их не соответствует правилам формальной валентности. Важной особенностью большинства этих соединений является наличие связей Me-X и X-X (Me - металл, X- элемент пятой группы), которые определяют сильную анизотропию физических свойств этих полупроводников [1]. Кристаллизуются вышеперечисленные соединения чаще в тетрагональной, моноклинной и ромбической решетках. Многие из них склонны к полиморфизму. Пять соединений типа II-V₂ (II =Zn,Cd, V=P,As) подробно исследованы в литературе. Эти кристаллы привлекают внимание их интересными свойствами и возможностью практического применения. Элементарная ячейка этих кристаллов содержит восемь формульных единиц, за исключением арсенида кадмия (четыре). Зонная структура тетрагональных кристаллов была рассчитана методом псевдопотенциала, для моноклинных кристаллов известны теоретико-групповые расчеты.

Наиболее полные исследования спектров отражения кристаллов ZnAs₂, β-ZnP₂, α-ZnP₂ CdP₂ и CdAs₂ выполнены в [2-6]. В моноклинных кристаллах обнаружены аномально интенсивные экситоны [7-9]. При низких температурах выявлено гораздо больше особенностей, обусловленных междузонными переходами, чем это было известно ранее. Использовалась установка на базе монохроматора ДФС-12 с линейной дисперсией на выходной щели 1 нм/мм (при работе в 1 порядке) и относительном отверстии 1:5.3. Абсолютная точность измерения коэффициента отражения $R \approx 0,5\%$, а воспроизводимость не хуже 0.03%. Точность определения экситонных структур порядка 0.2 meV, а структур, обусловленных междузонными переходами 0.01-0.05eV. Перед входной щелью располагался сменный светофильтр. Поляризация света осуществлялась с помощью призмы Глана-Томсона с точностью до 0.5°. Угол падения света отличался от нормального на 6°. Температура поверхности исследуемого образца 80К и 293К. Исследуемая область энергий 1-5 eV. Измерения проводились, как правило, от естественных поверхностей, содержащих ось *c*, и реже от сколов, так как это не позволяло получить поляризационную зависимость.

Анализ экспериментальных данных ранее выполнялся для максимумов интегральных спектров отражения R , то есть не мог быть полным. Необходимо исследование не одной оптической функции, а полного их комплекса. Расчеты оптических функций выполнены при помощи соотношений Крамерса-Кронига [10] с использованием разностного метода.. Данные в области вакуумного ультрафиолета (5-12 eV), необходимые для получения корректных результатов, взяты из работ других авторов или вводились путем экстраполяции.

Были получены (кроме коэффициента отражения R): коэффициент поглощения μ , показатели преломления n и поглощения k , мнимая ε_2 и действительная ε_1 части диэлектрической проницаемости, эффективное число валентных электронов n_{ef} , эффективная диэлектрическая постоянная ε_{ef} , функция $\varepsilon_2 E^2$, отражающая приведенную плотность

состояний, функции характеристических потерь электронов $-Im\epsilon^{-1}$ и $-Im(\epsilon+1)^{-1}$, электрооптические функции α и β , фаза отраженного света θ . Для разных поляризаций все функции заметно различаются по форме или по величине - наблюдается сильная анизотропия. Однако для каждой из поляризаций света характерно следующее. Тройки функций R , n , ϵ_1 совпадают по форме в длинноволновой области, а при энергиях ≥ 3.5 eV для n и ϵ_1 наблюдается сильный спад. (Рис.1-2) Четвёрки функций k , μ , ϵ_2 , $\epsilon_2 E^2$ практически совпадают по форме в области 2-4 eV; это же наблюдается для $-Im\epsilon^{-1}$ и $-Im(\epsilon+1)^{-1}$ в области 2-5 eV. Функции n_{ef} и ϵ_{ef} монотонны и не достигают насыщения при 5eV. Функция α убывает в области 2-5 eV и пики проявляются антиструктурно R ; функция β в основном повторяет в области 2-5 eV форму R . Коэффициенты поглощения при 5 eV обычно не превышают $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Результаты приведены в [11-16] а для экситонной области в [17-18].

Рис. 1. Оптические функции R (нижняя кривая), n (средняя кривая) и ϵ_1 (верхняя кривая) кристалла ZnAs_2 при 80К и поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

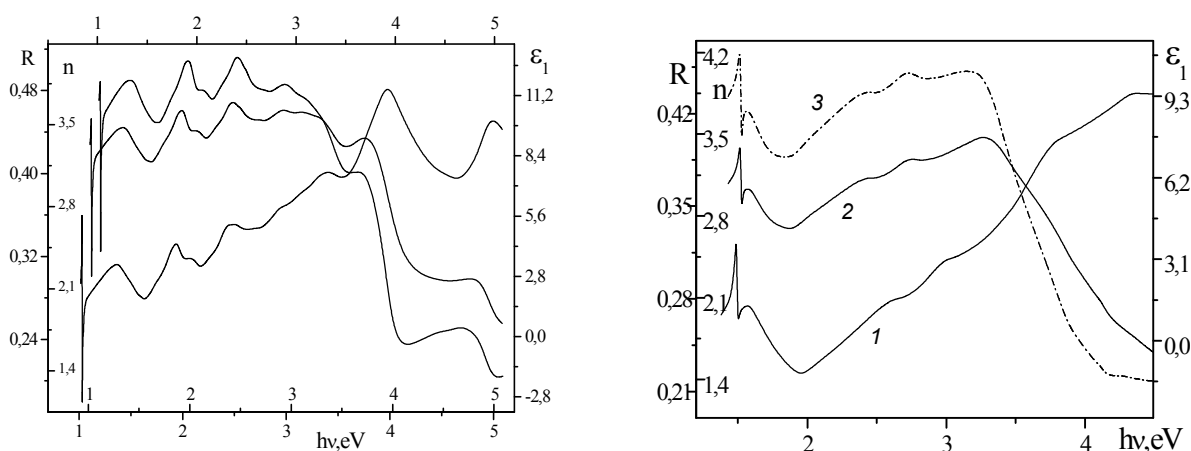


Рис. 2. Функции R (1), n (2) и ϵ_1 (3) кристалла $\beta\text{-ZnP}_2$ при 293К и поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

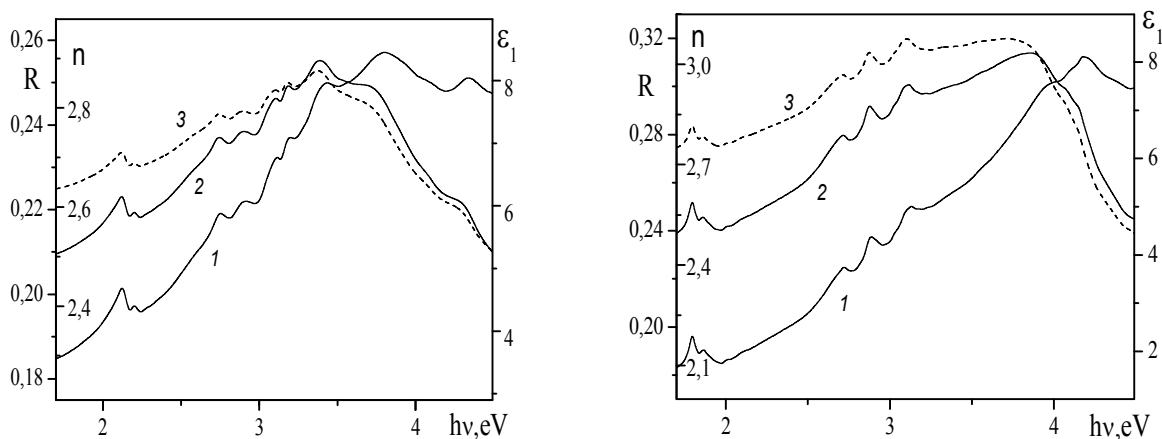


Рис. 3. Оптические функции R (1), n (2), ϵ_1 (3) кристалла $\beta\text{-ZnP}_2$ при 80К и поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$.

Рис. 4. Оптические функции R (1), n (2), ϵ_1 (3) кристалла $\beta\text{-ZnP}_2$ при 80К и поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$.

На рис. 2-4 хорошо заметна разница в характере функций R , n , ϵ_1 кристалла $\beta\text{-ZnP}_2$ для трех поляризаций падающего света. В диарсениде цинка и черной модификации дифосфида

цинка при $E \parallel c$ отчетливо проявляются экситонные структуры, причем в $\beta\text{-ZnP}_2$ они наблюдаются в виде дисперсионной кривой даже при комнатной температуре (Рис.1-2).

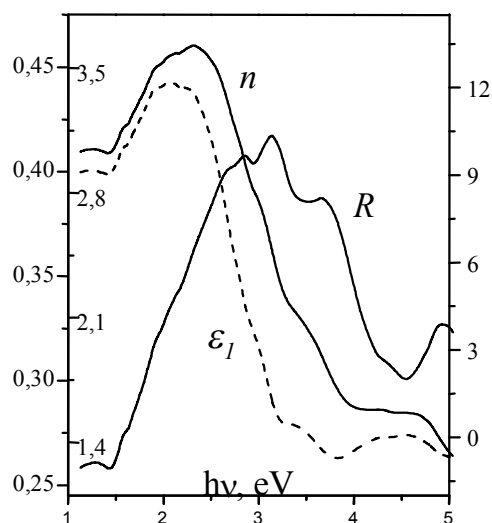
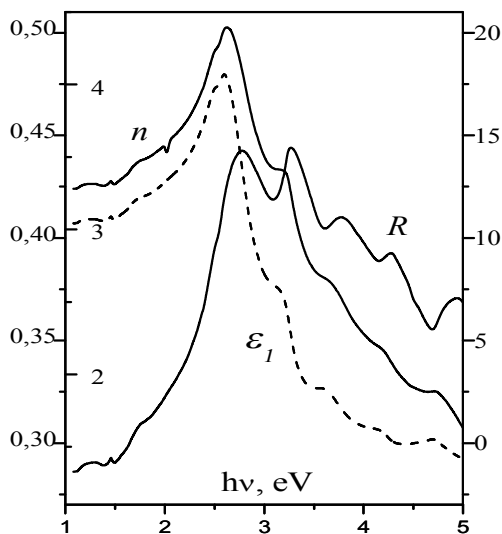


Fig. 5. Оптические функции R , n и ε_1 кристалла CdAs_2 при 80К и поляризации $E \parallel c$.

Fig. 6. Оптические функции R , n и ε_1 кристалла CdAs_2 при 80К и поляризации $E \perp c$.

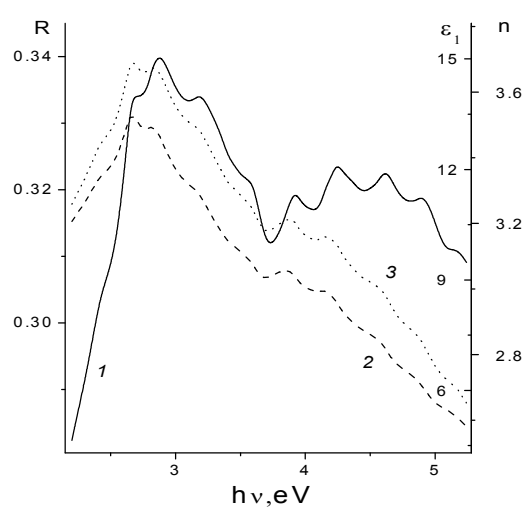
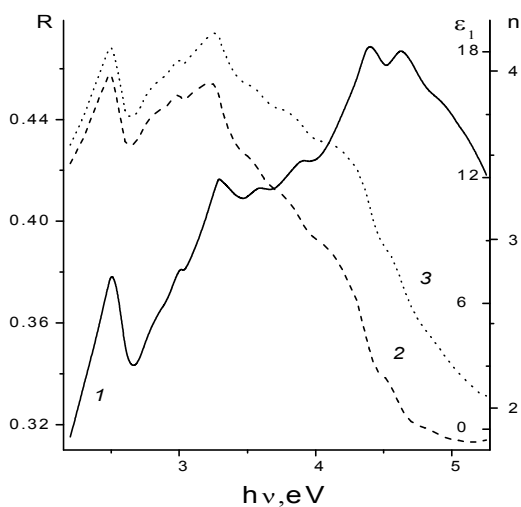


Fig. 7. Оптические функции R (1), n (2) и ε_1 (3) кристалла CdP_2 при 80К и поляризации $E \perp c$.

Fig. 8. Оптические функции R (1), n (2) и ε_1 (3) кристалла CdP_2 при 80К и поляризации $E \parallel c$.

Рисунки 5-10 иллюстрируют заметную анизотропию оптических функций кристаллов тетрагональной сингонии: CdAs_2 , CdP_2 , ZnP_2 . При $E \perp c$ и $E \parallel c$ рассматриваемые функции значительно различаются. В тоже время функции кристаллов с одной симметрией (CdP_2 , ZnP_2) для одной поляризации обнаруживают большое сходство. Абсолютные величины ε_1 и ε_2 в ZnP_2 меньше чем в CdP_2 из-за того, что последний кристалл характеризуется более высокой отражательной способностью во всей области измерения (1-5 eV).

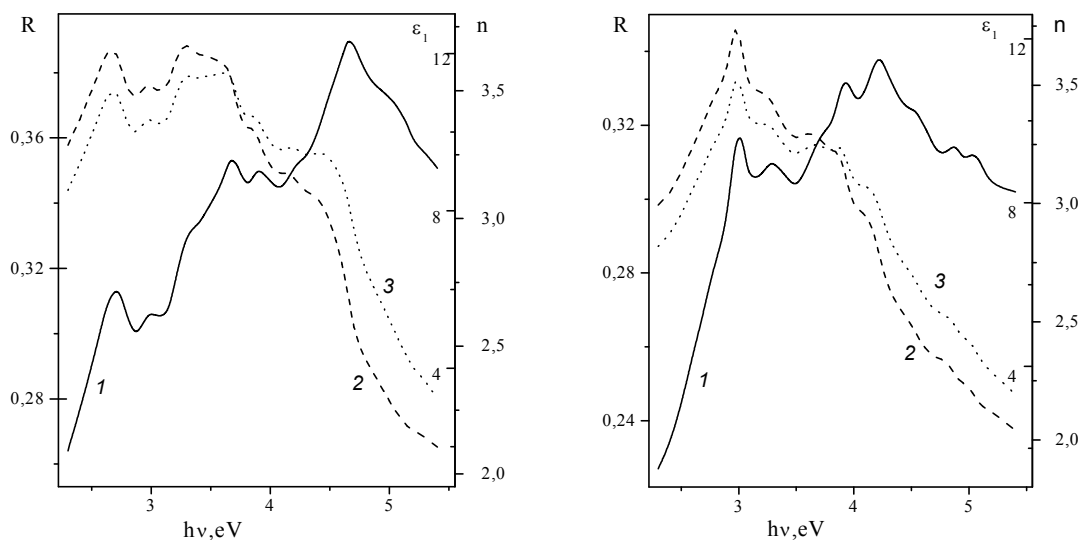


Fig. 9. Оптические функции R (1), n (2), ε_1 (3) кристалла $\alpha\text{-ZnP}_2$ при 80К и поляризации $\mathbf{E}\perp\mathbf{c}$.
Fig. 10. Оптические функции R (1), n (2), ε_1 (3) кристалла $\alpha\text{-ZnP}_2$ при 80К и поляризации $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$.

Однозначная методика разделения интегральных контуров оптических функций на компоненты предложена в [10] и основана на применении диаграмм Арганда в приближении упрощённой модели невзаимодействующих «эффективных осцилляторов». Для анализа удобны кривые $\varepsilon_2 = f(\varepsilon_1)$ или $k = f(n)$. Разложение проводится по самосогласованной методике на ЭВМ и позволяет получить минимальный набор эффективных осцилляторов. Несмотря на значительную упрощённость модели, сама методика весьма полезна для определения величин энергии и сил осцилляторов наиболее интенсивных переходов в широкой области фундаментального поглощения и позволяет убедительно устанавливать ранее неизвестные переходы, которые структурно не видны на интегральных кривых (R , ε_2) и которые поэтому невозможно обнаружить другими методами, даже дифференциальными.

Методика диаграмм Арганда разделения интегральных кривых ε_2 на компоненты успешно применена нами для многих полупроводников A^3B^5 , A^2B^6 , A^2B^5 в широкой области энергии и, в том числе, для определения параметров экситонов в $\beta\text{-ZnP}_2$. Полученные нами результаты разложения спектров ε_2 приводятся в таблицах, как, например в [11,19], где E_i -положение максимума полосы, H_i -полуширина полосы, f_i -сила осциллятора, определяющая вероятность перехода. Согласно нашим расчетам, интегральный спектр ε_2 для ZnP_2 и CdP_2 в области 2,2-5,3 eV можно воспроизвести с помощью 12 лоренцевских осцилляторов (для каждой поляризации), в то время как в спектрах R при 80 К проявляются только 9-10 структур. Интересно отсутствие интенсивных переходов с $f_i > 1$, значительно меньшие значения f_i для $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$, а также слабое изменение H_i осцилляторов. Выделяются две группы полос. В первую входят полностью поляризованные, во вторую – полосы, проявляющиеся в разных поляризациях с близкими E_i , но разными f_i . По нашим расчетам, интегральный спектр ε_2 кристалла $\beta\text{-ZnP}_2$ при 80К можно воспроизвести с помощью 14 лоренцевских осцилляторов для $\mathbf{E}\parallel\mathbf{a}$, 13 - для $\mathbf{E}\parallel\mathbf{b}$ и 17 - для $\mathbf{E}\parallel\mathbf{c}$ (первые два - структуры свободных экситонов) в то время как в спектрах R проявляется соответственно 9, 7 и 8 структур. Как и в $\alpha\text{-ZnP}_2$ не наблюдается интенсивных переходов с $f_i > 1$. Полуширина осцилляторов изменяется от 0.2 до 0.5 eV за исключением экситонных структур. Можно выделить группы переходов, которые проявляются при близких энергиях, но в разных поляризациях и с

разными f_i . В каждую группу входит от 2 до 4 переходов. Интересно представить график соответствия величин полученных нами энергий максимумов ε_2 предполагаемой одной природы (как в [11]). Для тетрагональных кристаллов переходы, соединенные прямыми линиями, имеют одинаковое или весьма близкое происхождение. Почти все структуры в ZnP_2 сдвинуты примерно на $0,3\text{eV}$ в область больших энергий. Рассмотрены и две модификации ZnP_2 . Экситонные структуры в $\beta\text{-ZnP}_2$ условно соединены с положением E_g в $\alpha\text{-ZnP}_2$. Следующая группа переходов не имеет аналогов в $\alpha\text{-ZnP}_2$, а затем следует двенадцать групп переходов (как и в тетрагональных кристаллах), сдвинутых примерно на 0.6eV в сторону меньших энергий. Таким образом, несмотря на все различия, можно указать на связь электронной структуры обоих кристаллов. Однако в каждой группе у $\beta\text{-ZnP}_2$ от двух до четырех переходов (всего их мы сопоставляем 24 и 44 соответственно). То есть происходит усложнение зонной структуры при понижении симметрии кристалла. Подобные соответствия установлены нами и для пар $\text{CdAs}_2\text{-CdP}_2$, $\text{ZnAs}_2\text{-}\beta\text{-ZnP}_2$ [16,19].

Диэлектрическую функцию можно найти из эксперимента или из теоретических расчетов на основе определенных ранее зонной структуры и волновых функций валентных электронов. Зонные расчеты должны быть выполнены во многих точках зоны Бриллюэна. Экспериментальная функция ε_2 – это эталон для теоретических расчетов, сравнение с которым позволяет делать вывод о справедливости модели расчетов зон. Поэтому полученный в данной работе комплекс оптических функций и характер анизотропии оптических переходов могут оказать большую помощь для расчетов зон кристаллов II-V_2 и определения природы их собственных энергетических уровней.

Список литературы

- [1] В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, Л.Х.Гринберг, В.В. Соболев. Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$. Наука, М.(1976).256 с.
- [2] В.В. Соболев, А.И. Козлов, С.Г. Кроитору и др. Физ.Техн.Полупроводн. **15** (7) 1428 (1981)
- [3] В.В.Соболев, А.И.Козлов, И.И. Тычина и др. Журнал. Прикл. Спектр. **38** (3) 504 (1983).
- [4] В.В. Соболев, А.С. Поплавной, Ю.И. Польшгалов, и др...ФТП **18** (4) 760 (1984).
- [5] V.V.Sobolev, A.I.Kozlov, Iu.I.Polygalov et all. Physica Status Solidi. (b) **54**, 377 (1989).
- [6] В.В. Соболев, А.И.Козлов, Ю.И.Польшгалов, и др. Изв.АН РМ ,Физ.- Техника. **3**, 83 (1991)
- [7] V.V Sobolev and A.I. Kozlov.. Physica Status Solidi (b) **126** (1) K59 (1984).
- [8] В.В. Соболев, А.И.Козлов. Журнал Прикладной Спектроскопии **41** (6) 1035 (1984).
- [9] В.В. Соболев, А.И.Козлов , Маренкин С.Ф. , Соколовский К.А. Известия Академии Наук СССР. Серия: Неорганические Материалы **21** (8) 1276 (1985)
- [10]В.В.Соболев, В.В.Немошкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наукова думка, Киев (1988). 424 с.
- [11] К.Б.Алейникова, А.И.Козлов, С.Г.Козлова, В.В.Соболев. ФТТ **44** (7) 1206 (2002).
- [12] A.I. Kozlov ,S.G., Kozlova, V.V. Sobolev. Mold. Journal. of the Phys. Sci.. **1** (4) 92 (2002).
- [13] A.I. Kozlov S.G., Kozlova., V.V. Sobolev. Mold. Journal of the Phys. Sci.. **2** , (1) 80 (2003)
- [14] A.I. Kozlov, V.V Sobolev, and S.F. Marenkin. Abstracts of the 2nd International Conference on Material Science and Condensed Matter Physic. «MSCMP 2004» (Chisinau, 2004). P.50.
- [15] К.В. Aleinikova., A.I. Kozlov , S.G. Kozlova, and V.V. Sobolev.. Moldavian Journal of the Physical Sciences **3** (2) 137 (2004).
- [16] A.I Kozlov. Proceedings of the V General Conference of the Balcan Physical Union. (Vrnjacka Banja) Serbia and Montenegro, 2003. P.715.
- [17] В.В. Соболев, А.И.Козлов, В.М.Трухан. Изв.АН РМ ,сер.Физика.и Техника. **1**, 39 (1994).
- [18] А.И.Козлов, С.Г.Козлова, А.В. Матвеев, В.В.Соболев. ФТП **36** (7) 809 (2002)..
- [19] A.I. Kozlov. Abstracts of the 2nd Intern. Conference «MSCMP 2004» (Chisinau, 2004).P.47.