

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ СВЕТА В МОНОКЛИННОМ ДИФОСФИДЕ ЦИНКА

*Маренкин С.Ф., **Морозова В.А., ***Трухан В.М., **Кошелев О.Г.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва 119991, ГСП-1, Ленинский проспект 31, e-mail marenkin@rambler.ru

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

***Институт физики твердого тела и полупроводников ИАНБ

В области прозрачности моноклинного дифосфида цинка обнаружены зависимости коэффициента пропускания от поляризации света, энергии фотонов и толщины образца. Показано, что они возникают из-за особенностей распространения света в β -ZnP₂, обусловленных пространственными неоднородностями показателя преломления.

В полупроводниковом соединении β -ZnP₂, относящемся к группе A²B⁵ и кристаллизующемся в моноклинной сингонии, обнаружен целый ряд необычных физических свойств: аномально интенсивные свободные экситоны и экситонно-примесные комплексы [1], обратная водородоподобная серия [2], необычная последовательность температурных фазовых переходов [3] и т. д.

Особенностью структуры дифосфида цинка является наличие вытянутых вдоль оси *c* цепочечных структур, образованных атомами Р, что определяет значительную анизотропию оптических и электрических свойств материала. Так, величина коэффициента поглощения α и энергетическое положение края собственного поглощения зависят от ориентации вектора напряженности электрического поля (**E**) волны, падающей на образец, относительно оси *c* кристалла. Согласно литературным данным β -ZnP₂ - прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $\epsilon_g(\mathbf{E} \parallel c) < \epsilon_g(\mathbf{E} \perp c) \approx 1.6$ эВ при 80 К [4]. Расчеты параметров его зонной структуры затруднены из-за большого количества атомов в элементарной ячейке. Эффективным способом определения этих параметров является изучение спектров оптического поглощения $\alpha(h\nu)$, отражения, фотопроводимости, фотолюминесценции и т. д. Если в области $h\nu \geq \epsilon_g$ эти спектры исследованы достаточно подробно, то в области примесного и на краю собственного поглощения ($h\nu < \epsilon_g$) сведения о них ограничены двумя работами, чьи результаты противоречивы [5,6]. Так, в работе [5] при 300 К приведены спектры $\alpha(h\nu)$ (область изменения $\alpha \sim 10^2 - 5 \times 10^4$ см⁻¹), откуда видно, что при данном $h\nu$ величина $\alpha(\mathbf{E} \parallel c) > \alpha(\mathbf{E} \perp c)$. Согласно же спектрам $\alpha(h\nu)$, приведенным в [4,6] (область изменения $\alpha \sim 1 - 10^2$ см⁻¹) при данном $h\nu$ величина $\alpha(\mathbf{E} \parallel c) < \alpha(\mathbf{E} \perp c)$. Интересно отметить, что авторы работы [4,6] без объяснения причин сообщают, что в области прозрачности кристаллов ($h\nu = 0.42 - 0.78$ эВ, толщина образцов $d = 0.3 - 0.53$ мм) коэффициент пропускания T для поляризации **E** $\perp c$ - T^\perp был на 40 % меньше, чем для поляризации **E** $\parallel c$ - T^\parallel .

Ранее мы обнаружили, что в области прозрачности моноклинных кристаллов ZnAs₂ коэффициент пропускания зависит от поляризации света, энергии фотонов и толщины образца. Было показано, что эти зависимости возникают только в случае **E** $\parallel c$ и связаны с особенностями распространения света, которые обусловлены пространственными неоднородностями показателя преломления. При этом коэффициент пропускания для **E** $\perp c$ был всегда больше, чем для **E** $\parallel c$ [7]. Поскольку кристаллы ZnAs₂ и β -ZnP₂ изоструктурны, было интересно проверить зависимость коэффициента пропускания в области прозрачности у монокристаллов β -ZnP₂ от поляризации света, энергии фотонов и толщины образца.

Цель настоящей работы выяснить, наблюдаются ли особенности распространения света в моноклинных кристаллах β -ZnP₂.

Спектры оптического пропускания - $T(h\nu)$ были исследованы при температуре 300 К в области $h\nu = 0.5 - 1.45$ эВ в поляризованном свете (для $\mathbf{E} \parallel c$ и $\mathbf{E} \perp c$) на образцах, имеющих толщину $d = 0.21, 0.1, 0.035$ см.

Монокристаллы моноклинного дифосфида цинка были выращены из газовой фазы. Благодаря успехам, достигнутым в технологии их выращивания, уровень примесного поглощения был снижен до $\alpha_0 \leq 0.1 \text{ см}^{-1}$. В области примесного поглощения ($h\nu = 0.5 - 1.3$ эВ) величины T^\perp и T^\parallel для исследованных образцов не должны зависеть от $h\nu$, поскольку кристаллы в этой области прозрачны ($\alpha d \ll 1$). Из-за анизотропии коэффициента отражения R ожидалось $T^\parallel = 0.99 \times T^\perp$ [8].

Ось кристалла c была параллельна плоскости образцов, на которые падал свет. Свет от выходной щели монохроматора (ИКС-21) с помощью линзы фокусировался на образец, а затем с помощью второй линзы на фотоприемник из PbS. Измерялось отношение интенсивностей света, попавшего на фотоприемник при наличии образца (I_1) и без него (I_0): $T_{\text{изм}} = I_1/I_0$. Обычно площадь светового пятна на фотоприемнике в обоих случаях одинакова и $T_{\text{изм}} = T$. Однако, как показали экспериментальные исследования, для β -ZnP₂ при $\mathbf{E} \parallel c$ она зависит от условий измерений и $T_{\text{изм}}^\parallel \neq T^\parallel$.

На рис.1 для $\mathbf{E} \perp c$ и $\mathbf{E} \parallel c$ при 300 К представлены спектры $T_{\text{изм}}^\perp(h\nu)$ (кривая 1) и $T_{\text{изм}}^\parallel(h\nu)$ (кривые 2-4) образцов с $d = 0.21$ (1,2); 0.1 (1,3); 0.035 (1,4) см. Видно, что в области $h\nu = 0.5 - 1.42$ эВ величина $T_{\text{изм}}^\perp$ не зависит от $h\nu$ и d и составляет 0.5 (все точки ложатся на кривую 1), т.е. кристаллы, как и ожидалось, прозрачны и $T_{\text{изм}}^\perp = T^\perp$. В случае же $\mathbf{E} \parallel c$ области прозрачности для образцов с $d \geq 0.035$ см (кривые 2-4) не наблюдается и для них $T_{\text{изм}}^\parallel \neq T^\parallel$.

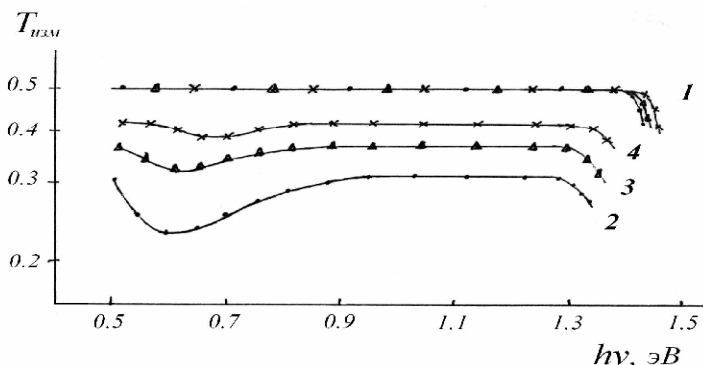


Рис. 1. Спектры оптического пропускания для $\mathbf{E} \perp c$ (1) при $d = 0.21, 0.1, 0.035$ см и $\mathbf{E} \parallel c$ (2÷4): $d = 0.21$ (2), 0.1 (3), 0.035 см (4)

Из рис.1 видно, что $T_{\text{изм}}^\parallel$ зависит от $h\nu$ и d . Если у ZnAs₂ наблюдалось экспоненциальное уменьшение $T_{\text{изм}}^\parallel$ с ростом $h\nu$ и d , то для β -ZnP₂ зависимость от $h\nu$ имеет более сложную форму: наблюдаются участки уменьшения и увеличения $T_{\text{изм}}^\parallel$ с ростом $h\nu$ и участки, где $T_{\text{изм}}^\parallel$ не зависит от $h\nu$. С уменьшением d величина $T_{\text{изм}}^\parallel$ возрастает, а ее зависимость от $h\nu$ становится менее выраженной.

Полагаем, по аналогии с ZnAs₂, что в случае $\mathbf{E} \parallel c$ только часть светового пучка доходит до фотоприемника. Из рис.1 видно, что для образца с $d = 0.21$ см (кривая 2) эта часть составляет $\approx 60\%$ от T^\perp при $h\nu = 1.2$ эВ. Остальная же часть света, по-видимому, расходится по другим направлениям. В частности, кажущееся уменьшение прозрачности может быть связано с увеличением площади светового пятна в плоскости фотоприемника до величины,

превышающей размеры его приемной площадки. Но тогда величина $T_{\text{изм}}^{\parallel}$ должна зависеть как от размеров площадки фотоприемника, так и от его расположения относительно образца. Действительно, проведенные нами исследования показали, что величина $T_{\text{изм}}^{\parallel}$, измеряемая в одних и тех же условиях с помощью фотоприемников (1×1 см) и (0.2×0.2 см), всегда была большей в первом случае. Наблюдалось также заметное уменьшение величины $T_{\text{изм}}^{\parallel}$ по мере удаления фотоприемника от тыльной поверхности образца, при этом зависимость $T_{\text{изм}}^{\parallel}$ от $h\nu$ практически не изменялась. Например, изменение расстояния (без использования второй фокусирующей линзы) от 0.4 до 3 см между образцом ($d = 0.21$ см) и фотоприемником (1×1 см) приводит к уменьшению $T_{\text{изм}}^{\parallel}$ в 1.2 раза. Величина же $T^{\perp} = 0.5$ во всех случаях оставалась постоянной.

Кроме того, было проведено сканирование по тыльной поверхности образца. Изображение световой щели (0.7×0.015 см) фокусировалось в центре образца, имеющего размеры $0.6 \times 0.35 \times 0.1$ см. Фотоприемник (0.2×0.2 см) перемещался параллельно поверхности образца в направлении, перпендикулярном световой щели и оси c .

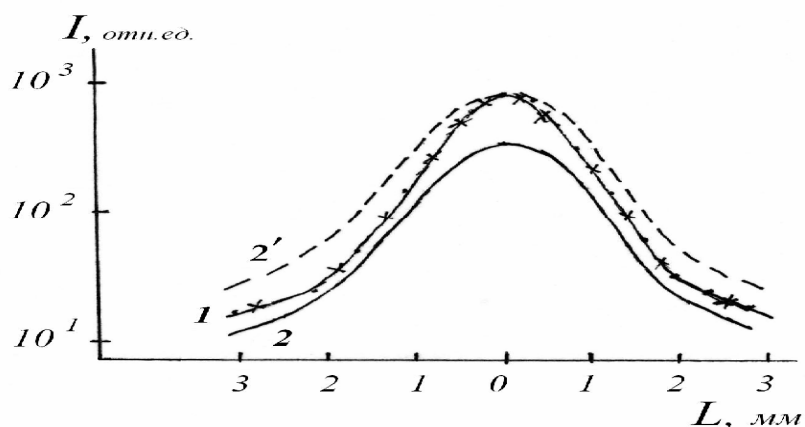


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала от смещения фотоприемника относительно центра ($L = 0$) световой щели для $\beta\text{-ZnP}_2$ при $\mathbf{E} \perp c$ (1), $\mathbf{E} \parallel c$ (2,2') и для GaAs при двух положениях поляризатора – точки и крестики соответственно.

На рис. 2 приведены интенсивности - I , полученные для одного прохода через центр щели ($L = 0$ на шкале абсцисс) при $\mathbf{E} \perp c$ (кривая 1) и $\mathbf{E} \parallel c$ (кривая 2) для $h\nu = 1.2$ эВ. Здесь же приведены результаты аналогичного прохода для монокристалла GaAs таких же размеров. Видно, что измеренные интенсивности света для $\beta\text{-ZnP}_2$ при $\mathbf{E} \perp c$ (кривая 1) и для GaAs (точки и крестики на кривой 1) соответствуют интенсивностям, полученным при двух положениях поляризатора, тех же, что у $\beta\text{-ZnP}_2$) полностью совпадают, что и следовало ожидать при постоянной апертуре светового пучка. В случае же $\mathbf{E} \parallel c$ для $\beta\text{-ZnP}_2$ наблюдаются явные особенности в распространении света. Так, отношение интенсивностей в центре световой щели $I_{\text{max}}^{\perp}/I_{\text{max}}^{\parallel} \cong 1.4$, т.е. при $\mathbf{E} \parallel c$ заметная доля света не попадает на фотоприемник. Для удобства сопоставления кривая 2 смещена по оси ординат до совпадения в максимуме с кривой 1 (кривая 2'). Видно, что отношение интенсивностей I^{\perp}/I^{\parallel} уменьшается по мере удаления в обе стороны от центра световой щели, т.е. при $\mathbf{E} \parallel c$ фотоприемник регистрирует некоторую долю света, которая отклонилась от обычного прямолинейного пути в этом направлении. Таким образом, в случае $\mathbf{E} \parallel c$ мы наблюдаем увеличение апертуры светового пучка в плоскости фотоприемника в направлении перпендикулярном оси c и вертикальной оси световой щели.

Описанные выше экспериментальные исследования подтверждают предположение об особенностях распространения света в β -ZnP₂ при $\mathbf{E} \parallel c$.

Известно, что в среде с градиентом показателя преломления возможно отклонение световых лучей от прямолинейного направления [9]. В [10] были оценены градиенты упругих напряжений в окрестности дислокаций, способные вызвать заметное искривление световых лучей. Для пропускания в этом случае должна наблюдаться зависимость от поляризации света, его длины волны и толщины образца. Экспериментальное подтверждение эффекта было получено на кристаллах CdS, специально подвергнутых пластической деформации для создания полос скольжения [11] и на моноклинном ZnAs₂ [7]. Наблюдаемые нами особенности спектров $T^{\parallel}(h\nu)$ в β -ZnP₂ также, по-видимому, связаны с изменением направления световых лучей, вызванного пространственными неоднородностями показателя преломления, которые чувствительны к поляризации света и обусловлены упругими напряжениями. Эти напряжения могут быть вызваны неоднородностями, например, дислокациями, скоплениями примесей и протяженных дефектов, расположенных преимущественно по направлениям плоскостей скола (110) и (100) в β -ZnP₂.

Возможно также, что особенности кристаллической структуры моноклинных ZnAs₂ и β -ZnP₂ обеспечивают вполне заметную величину описанного выше эффекта и делают анизотропные соединения A^2B^5 удобными для наблюдения и исследования его природы. Следует отметить, что у кристаллов ZnAs₂ и β -ZnP₂ имеются некоторые различия в строении кристаллической решетки. Если у диарсенида цинка отсутствуют связи Zn - Zn, то у моноклинного дифосфида цинка они имеются [8]. Не исключена вероятность, что заметное различие в спектральной зависимости $T^{\parallel}_{\text{изм}}$ для ZnAs₂ и β -ZnP₂ связано с этим фактом.

На монокристаллах дифосфида цинка, кристаллизующихся в тетрагональной модификации - α -ZnP₂ и имеющих ширину запрещенной зоны $\varepsilon_g(\mathbf{E} \parallel c) < \varepsilon_g(\mathbf{E} \perp c) \approx 2.2$ эВ при 80 К [4], мы не обнаружили особенностей в распространении света, наблюдаемых на монокристаллах моноклинного β -ZnP₂.

Особенности распространения света в β -ZnP₂ приводят к тому, что $T^{\parallel}_{\text{изм}} \neq T^{\parallel}$ и только учет этого факта позволит в случае $\mathbf{E} \parallel c$ определить истинные величины $\alpha(h\nu)$.

Авторы благодарны старшему научному сотруднику Н.А. Хатановой за проведение рентгено-структурного анализа моноклинного β -ZnP₂.

1. В.В. Соболев, А.И. Козлов, И.И. Тычина, П.А. Романик, Э.М. Смоляренко. Письма в ЖЭТФ. **34**, 3, 115 (1981).
2. А.В. Селькин, И.Г.Стамов, Н.Н.Сырбу, А.Г. Уманец. Письма в ЖЭТФ. **35**, 2, 51 (1982).
3. А.У. Шелег, В.В. Зарецкий. ФТТ. **25**, 10, 3174 (1983).
4. Н.Н. Сырбу Оптоэлектронные свойства соединений группы A^2B^5 . Штиинца, Кишинев (1983).
5. I.J. Hegyi, E.E. Loebner, E.W. Poor, I.G. White. J. Phys. and Chem Sol. **24**, 333 (1963).
6. V.V. Sobolev, N.N. Syrbu. Phys.Status Solidi **51**, 2, 863 (1972).
7. В.А. Морозова, С.Ф. Маренкин, О.Г. Кошелев. Изв. РАН. Неорган. материалы **35**, 7, 788 (1999).
8. Н.Н. Сырбу, В.Э. Львин. ФТП **25**, 7, 1136 (1991).
9. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982).
10. Х.С. Багдасаров, Л.М. Дедух, И.А. Жижейко, А.М. Кеворков и В.И. Никитенко. Кристаллография **15**, 2, 334 (1970).
11. Н.В. Классен, Л.Л. Красильникова, Э.Ф. Табеев. ФТТ **19**, 2, 521 (1977).