

УДК 621.382

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ZnAs_2

В. А. Морозова, С. Ф. Маренкин, О. Г. Кошелев

(кафедра физики полупроводников)

Предложен способ, позволивший учесть рассеяние света в ZnAs_2 и получить спектр поглощения $\alpha^{\parallel}(\hbar\nu)$. Установлено, что при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ край поглощения определяется непрямым и прямым разрешенными переходами (разность энергий между ними 64 мэВ), происходящими с участием экситонных состояний. Определена ширина запрещенной зоны для обоих переходов в области $80 \div 300$ К.

Полупроводниковое соединение ZnAs_2 из группы A^2B^5 кристаллизуется в моноклинной сингонии. Наличие вытянутых вдоль оси c цепочечных структур, образованных атомами As, определяет значительную анизотропию оптических и электрических свойств диарсенида цинка. Расчеты параметров зонной структуры ZnAs_2 затруднены из-за большого количества атомов в элементарной ячейке [1, 2]. Определить эти параметры возможно путем экспериментального изучения спектров оптического поглощения $\alpha(\hbar\nu)$, фотопроводимости (ФП), фототока короткого замыкания (ФКЗ). Спектры $\alpha(\hbar\nu)$ вычисляются из спектров пропускания $T(\hbar\nu)$ по формуле

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

где T , α , R — коэффициенты пропускания, поглощения и отражения, d — толщина образца. Спектры $T(\hbar\nu)$ при 300 К приведены в работе [3], а $\alpha(\hbar\nu)$ при 300 и 80 К — в работе [4]. В этих работах показано, что величина α и энергетическое положение края собственного поглощения зависят от ориентации вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} волны, падающей на образец, относительно оси c кристалла. Согласно [1–4], ZnAs_2 — прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны $\varepsilon_g^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) \cong 0,90$ эВ и $\varepsilon_g^d(\mathbf{E} - \mathbf{c}) \cong 0,93$ эВ при 300 К. В области энергий фотонов $\hbar\nu = 0,5 \div 0,86$ эВ спектры $T(\hbar\nu)$ имели особенности, не получившие объяснения: величина T^{\perp} была постоянной, а отношение T^{\perp}/T^{\parallel} изменялось от 1,4 до 1,7 [3]. Авторы [4] связали наблюдаемое различие с примесным поглощением и получили $\alpha_0^{\perp} \approx 2,3 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_0^{\parallel} \approx 18 \text{ см}^{-1}$ при $\hbar\nu = 0,8$ эВ.

Благодаря успехам, достигнутым в технологии выращивания монокристаллов ZnAs_2 [5], уровень их примесного поглощения был снижен до $\alpha_0 \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$. Образцы из этого материала с толщиной $d \leq 0,3 \text{ см}$ ($\alpha d \ll 1$) в области $\hbar\nu = 0,5 \div 0,86$ эВ прозрачны и коэффициент T должен быть постоянным, что и наблюдалось для $T^{\perp} \cong 0,5$. Однако коэффициент T^{\parallel} зависел от $\hbar\nu$ и d . Как показано нами в работе [6], при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ наблюдаются особенности в распространении света, обусловленные пространственными неоднородностями показателя преломления, чувствительными к поляризации света. Этот

факт не был учтен в работе [4], поэтому значения α^{\parallel} оказались завышенными.

В соединениях A^2B^5 для $\mathbf{E} - \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ наблюдается разная величина ε_g , что обусловлено расщеплением верха валентной зоны в точке $k = 0$ из-за влияния кристаллического поля [1, 2]. В спектрах отражения и ФП для $\mathbf{E} - \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ наблюдались пики, приписанные основным состояниям экситона, что позволило определить величину расщепления (Δ): $\Delta = 20$ мэВ при 300 К [4, 7]. Согласно [8], однако, в ZnAs_2 реализуется только одна экситонная серия, состояния $n = 1, 2$ которой наблюдаются при 4,2 К в спектрах отражения для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $T^{\perp}(\hbar\nu)$, т. е. $\Delta = 0$. В спектрах $T^{\parallel}(\hbar\nu)$ из-за интенсивного поглощения экситонные пики не видны, возможно, исследование спектров ФП и ФКЗ позволит их наблюдать и определить Δ и $\varepsilon_g^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$.

В настоящей работе приведены результаты изучения оптических переходов вблизи края собственного поглощения ZnAs_2 методами оптического пропускания, ФП и ФКЗ с целью выяснения основных параметров зонной структуры.

Методика эксперимента

Спектры $T(\hbar\nu)$, ФП и ФКЗ были исследованы в интервале температур $80 \div 300$ К в плоскополяризованном свете при $\hbar\nu = 0,5 \div 1,1$ эВ. Ось кристалла c всегда лежала в плоскости пластин. Спектры ФКЗ снимались на диодах Шоттки компенсационным методом, разработанным авторами [9]. Пучок света от ИКС-21 (изображение выходной щели монохроматора) фокусировался на пластину ZnAs_2 . Измерялось отношение интенсивностей света (T_{exp}), попавшего на фотоспротивление при наличии пластины (I_1) и без нее (I_0): $T_{\text{exp}} = I_1/I_0$. Обычно апертура светового пучка в обоих случаях одинакова и $T_{\text{exp}} = T$, а значения α вычисляются из формулы (1). Однако при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ апертура зависит от условий измерений и $T_{\text{exp}}^{\parallel} \neq T^{\parallel}$ [6]. Спектры $T(\hbar\nu)$ измерялись на 11 образцах с d от 0,005 до 0,3 см. В области $\hbar\nu = 0,5 \div 0,86$ эВ они были прозрачными: $T_{\text{exp}}^{\perp} = 45 \div 50\%$ для всех $\hbar\nu$; согласно [6], $T^{\parallel} = 0,95T^{\perp}$ из-за анизотропии R . По этим значениям T^{\perp} определялись коэффициенты R^{\perp} . Величина R чувствительна к состоянию поверхности и меняется

со временем, поэтому ее определяли в каждой серии измерений. Для учета изменений R , связанных с ростом α , использовались спектры отражения ZnAs_2 из работы [7].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры $T_{\text{exp}}^{\perp}(h\nu)$ и $T_{\text{exp}}^{\parallel}(h\nu)$ при 300 К для образцов разной толщины (они были изготовлены из одного исходного образца путем последовательной шлифовки). Видно, что в области $h\nu = 0,5 \div 0,89$ эВ величина $T_{\text{exp}}^{\perp} = 0,5$ (не зависит от $h\nu$ и d): все точки ложатся на кривую 1, т.е. образцы прозрачны и $T_{\text{exp}}^{\perp} = T^{\perp}$. При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ область прозрачности наблюдается только для образцов с $d \leq 0,02$ см (кривая 2), для них $T_{\text{exp}}^{\parallel} = T^{\parallel}$. При $h\nu > 0,87$ эВ из-за собственного поглощения T^{\perp} и T^{\parallel} (кривые 1, 2) уменьшаются по мере роста $h\nu$ и d (возрастает αd); в этих случаях α^{\perp} и α^{\parallel} рассчитывались по формуле (1).

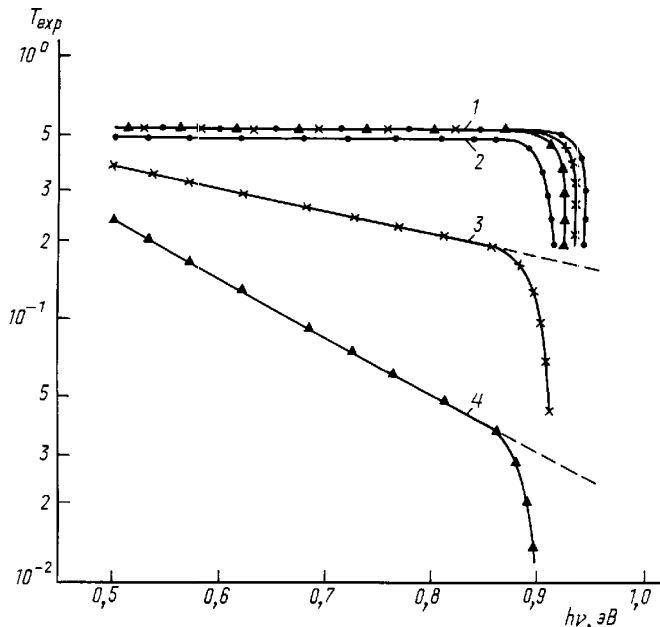


Рис. 1. Спектры оптического пропускания для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ при $d = 0,02 \div 0,29$ см (1) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ при $d = 0,29$ (4); 0,11 (3) и 0,02 см (2)

Для образцов с $d > 0,02$ см в области $h\nu = 0,5 \div 0,86$ эВ наблюдается экспоненциальное уменьшение $T_{\text{exp}}^{\parallel}$ (кривые 4, 3) с ростом $h\nu$ и d [6]. В этом случае для расчета спектров $T^{\parallel}(h\nu)$ был введен коэффициент $A(h\nu, d)$, учитывающий потери света. Для его получения зависимости $T_{\text{exp}}^{\parallel}(h\nu)$ из области $h\nu = 0,5 \div 0,86$ эВ экстраполировались в область $h\nu > 0,86$ эВ ($T_{\text{extr}}^{\parallel}$ — штриховые линии 4, 3), где падение $T_{\text{exp}}^{\parallel}$ определяется двумя факторами: рассеянием света и собственным поглощением. Тогда можно записать $T^{\parallel}(h\nu) = AT_{\text{extr}}^{\parallel}(h\nu)$, где $A = 0,95T_1^{\perp}/T_{\text{extr}}^{\parallel}(h\nu)$ для $h\nu < 0,86$ эВ и $A = 0,95T_1^{\perp}/T_{\text{extr}}^{\parallel}(h\nu)$ для $h\nu > 0,86$ эВ, а T_1^{\perp} — величина T^{\perp} в области прозрачности. Учет ко-

эффициентов A приводит к тому, что спектры $T^{\parallel}(h\nu)$ для всех образцов совпадают в области $h\nu = 0,5 \div 0,86$ эВ, а при $h\nu > 0,86$ эВ их поведение определяется только собственным поглощением. Описанный способ применялся для расчета спектров $T^{\parallel}(h\nu)$ всех образцов с $d > 0,02$ см, после чего α^{\parallel} вычислялись согласно формуле (1). Разброс полученных значений α^{\parallel} для разных образцов не превышал 7%.

На рис. 2 представлены спектры $\alpha(h\nu)$ (сплошные кривые) при 300 К и 80 К для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. В спектрах $\alpha^{\perp}(h\nu)$ (кривые 2, 4) благодаря наличию запрещенного прямого перехода при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ наблюдаются экситонные пики поглощения. Ранее [10] при 5–10 К в спектрах $T^{\perp}(h\nu)$ нами зарегистрирована структура, соответствующая состояниям свободного экситона с $n = 1, 2, 3$, и определена энергия связи экситона: $G = 17,5$ мэВ и $\varepsilon_g^d(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})$ в области 5–300 К. В работе [8] получена величина $G = 12$ мэВ.

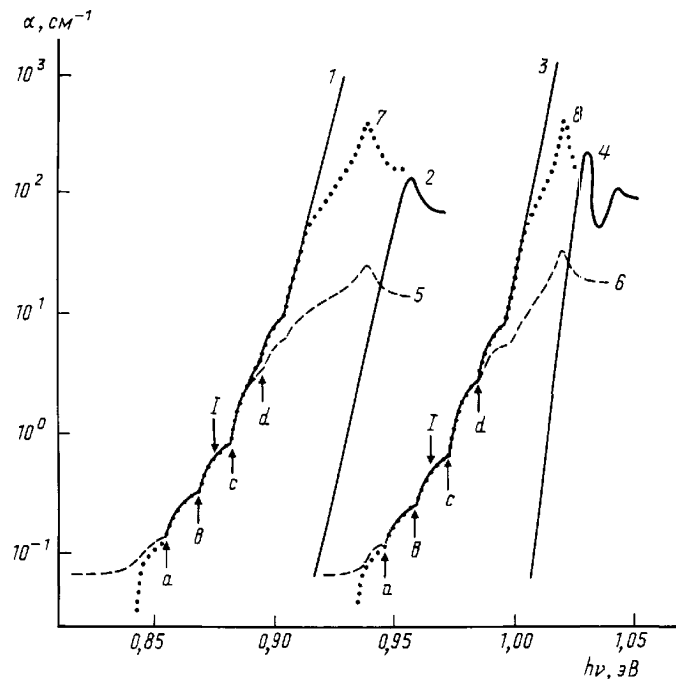


Рис. 2. Спектры собственного поглощения (1–4), ФП (5, 6) и ФКЗ (7, 8) для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (1, 3, 5–8) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (2, 4) при температурах 300 К (1, 2, 5, 7) и 80 К (3, 4, 6, 8)

Из рис. 2 видно, что спектры $\alpha(h\nu)$ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ при значениях $\alpha < 10$ cm^{-1} имеют форму, типичную для непрямых переходов (кривые 1, 3). Здесь же приведены спектры ФП (5, 6) и ФКЗ (7, 8), снятые в аналогичных условиях и для удобства сопоставления сдвинутые по оси ординат до совмещения со спектрами $\alpha(h\nu)$ в области малых значений α . При таком совмещении в значительном интервале значений α все три спектра совпадают. Этого следовало ожидать, так как ФП пропорциональна $\alpha(h\nu)$ при $\alpha d \ll 1$, а ФКЗ пропорциональна $\alpha(h\nu)$ при $\alpha L \ll 1$, где L — диффузионная длина неосновных носителей [11]. Большой интервал значений α , при которых спектры $\alpha(h\nu)$ и ФКЗ совпадают, указывает на то, что $L \ll d$. Пороги спектров ФКЗ (кривые 7, 8)

наблюдаются при меньших значениях α , чем у ФП (5, 6), из-за примесного поглощения, которое не дает вклада в сигнал ФКЗ. Исследование спектров ФП и ФКЗ подтвердило, что край собственного поглощения ZnAs_2 определяется непрямым переходом. Точки перегиба, обозначенные на рис. 2 индексами a, \dots, d , отражают границы участия (поглощение либо испускание) фононов разных энергий ($k\theta_m$) в поглощении света. С понижением температуры спектры сдвигаются в область больших $h\nu$, сохраняя в основных чертах свою форму. Это указывает на участие одного и того же набора фононов в непрямом переходе при $80 \div 300$ К, что позволило определить (по смещению при изменении температуры любой точки перегиба) температурный коэффициент смещения для $\varepsilon_{ge}^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$: $\beta^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = (-4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Анализ спектров $\alpha^{\parallel}(h\nu)$ (с привлечением теории Эллиотта [12]) показал, что непрямой переход разрешен и происходит с участием экситонных состояний. По спектрам $\alpha^{\parallel}(h\nu)$ можно определить экситонную ширину запрещенной зоны: $\varepsilon_{ge}^i = (\varepsilon_g^i - G)$ при условии правильной идентификации порогов, соответствующих поглощению и испусканию фонона одной и той же энергии. Согласно [12], такие пороги расположены симметрично относительно ε_{ge}^i и разделены энергетическим интервалом $2k\theta_m$. В спектрах фотолюминесценции ZnAs_2 при 80 К наблюдалась полоса излучения неизвестной природы с максимумом при $h\nu = 0,965$ эВ и полушириной 25 мэВ [13]. Форма полосы характерна для излучательной рекомбинации непрямого перехода, поэтому естественно предположить, что при 80 К будет $\varepsilon_{ge}^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 0,965$ эВ. На кривой 3 (рис. 2) это значение обозначено индексом I. Энергетические положения порогов b и c , а также a и d симметричны относительно точки I. При 300 К значение $\varepsilon_{ge}^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 0,875$ эВ (кривая I) и, с учетом $G = 17,5$ мэВ, $\varepsilon_g^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 0,892$ эВ. По положению точек перегиба и порога поглощения относительно $\varepsilon_{ge}^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$ были определены $k\theta_1 = 6-7$ мэВ; $k\theta_2 = 19-20$ мэВ; $k\theta_3 = 33-35$ мэВ. В дальней ИК-области при значениях $h\nu$, соответствующих полученным $k\theta_{1,2,3}$, наблюдались линии решеточного поглощения ZnAs_2 [14].

Интенсивное поглощение при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ для $\alpha > 10 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, кривые 1, 3) указывает на прямой разрешенный переход и препятствует наблюдению экситонных пиков. При исследовании спектров ФП и ФКЗ в области $h\nu$, где $\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$, были зарегистрированы пики поглощения (кривые 5-8).

На рис. 3 представлены участки спектров ФКЗ, записанные при 300 и 80 К в неполяризованном и поляризованном свете. В неполяризованном свете наблюдаются два пика, которые с понижением температуры смещаются в область больших $h\nu$ и заметно сужаются (кривые 1, 4). Оба пика поляризованы: при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ остается длинноволновый пик (2, 5), при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ — коротковолновый (3, 6); их полуширина меньше величины kT , что характерно для экситонного поглощения.

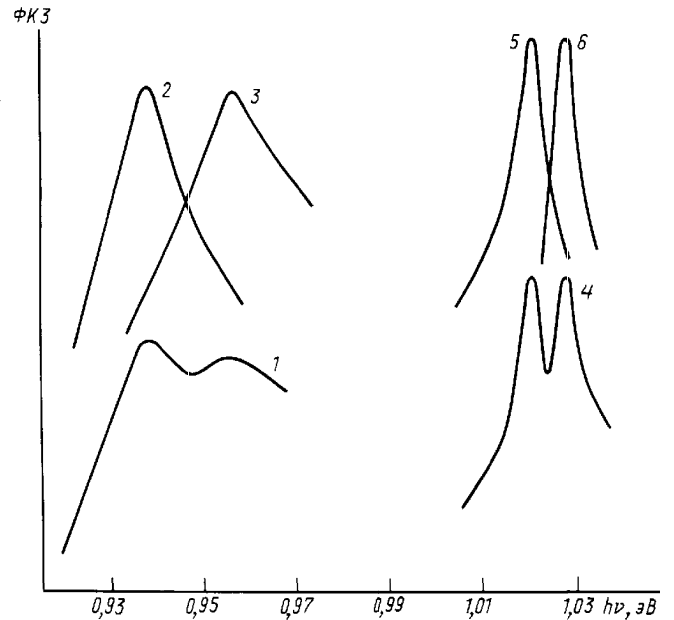


Рис. 3. Спектры ФКЗ в неполяризованном свете (1, 4); для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (2, 5) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (3, 6) при 300 (1-3) и 80 К (4-6)

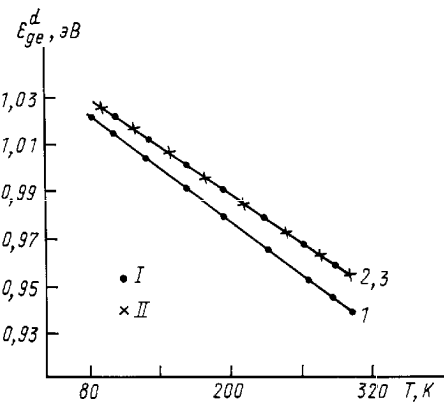


Рис. 4. Температурные зависимости $\varepsilon_{ge}^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$ (I) и $\varepsilon_{ge}^d(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})$ (2, 3) (I — спектры ФКЗ, II — спектры поглощения)

На рис. 4 приведены температурные зависимости энергетического положения максимумов этих пиков для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, а также экситонного пика $\varepsilon_{ge}^d(\mathbf{E} \perp \mathbf{c})$, наблюдаемого в спектрах $\alpha^{\perp}(h\nu)$ (см. рис. 2). Видно, что энергетические положения коротковолнового пика (рис. 4, 2) и основного состояния ($n = 1$) запрещенной серии свободного экситона (рис. 4, 3) совпадают. Учитывая сказанное, можно утверждать, что пики поглощения, наблюдаемые в спектрах ФКЗ для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, обусловлены основным состоянием ($n = 1$) разрешенной серии свободного экситона, т.е. прямая I (рис. 4) представляет собой температурную зависимость $\varepsilon_{ge}^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c})$. По наклонам прямых 1, 2 определены коэффициенты $\beta^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = (-3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\beta^d(\mathbf{E} \perp \mathbf{c}) = (-3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Различие между значениями β указывает на заметную анизотропию термического расширения решетки, что характерно для соединений группы A^2B^5 .

При 300 и 80 К получено: $\Delta = 17 \pm 1$ и $7 \pm 0,5$ мэВ и (с учетом G) $\varepsilon_g^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 0,956$ и $1,039$ эВ соответственно.

Заключение

Получены новые сведения о зонной структуре ZnAs_2 при совместном исследовании спектров поглощения, ФП и ФКЗ.

Установлено, что край фундаментального поглощения ZnAs_2 определяется непрямым разрешенным переходом, происходящим с участием экситонных состояний, для которого $\varepsilon_g^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 0,89$ эВ (300 К) и $\beta^i(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = (-4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ эВ/К в области $80 \div 300$ К. Оценены энергии фононов, участвующих в поглощении.

Показано, что при поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ также имеет место прямой разрешенный переход, происходящий с участием экситонных состояний; для него определены $\varepsilon_g^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = 0,956$ эВ (300 К) и $\beta^d(\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}) = (-3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ эВ/К в области $80 \div 300$ К.

Литература

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. М., 1978.
2. Сырбу Н.Н. Оптоэлектронные свойства соединений группы $A^{II}B^V$. Кишинев, 1983.

3. Turner W.J., Fischler A.S., Reese W.E. // Phys. Rev. 1961. **121**, No. 3. P. 759.
4. Sobolev V.V., Syrбу N.N. // Phys. Stat. Solidi. 1972. **51**, No. 2. P. 863.
5. Маренкин С.Ф., Раухман А.М., Пищиков Д.И., Лазарев В.Б. // Изв. РАН, Неорг. матер. 1992. **28**, № 9. С. 1813.
6. Морозова В.А., Маренкин С.Ф., Кошелев О.Г., Мионов А.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1998. № 6. С. 62 (Moscow University Phys. Bull. 1998. No. 6. P. 78).
7. Sobolev V.V., Syrбу N.N., Ugai Ya.A. // Phys. Stat. Solidi. 1969. **31**. P. 51.
8. Соболев В.В., Козлов А.И., Маренкин С.Ф., Соколовский К.А. // Изв. АН СССР, Неорг. матер. 1985. **21**, № 8. С. 1276.
9. Кошелев О.Г., Морозова В.А., Баранова Э.Ю. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1993. № 4. С. 87 (Moscow University Phys. Bull. 1998. No. 4. P. 80).
10. Морозова В.А., Семенова Т.В., Маренкин С.Ф. и др. // Там же. 1996. № 5. С. 86 (Ibid. 1996. No. 5. P. 77).
11. Васильев А.М., Ландсман А.П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М., 1971.
12. Elliott R.I. // Phys. Rev. 1957. **108**, № 6. P. 1384.
13. Маренкин С.Ф., Пищиков Д.И., Леонтьева В.А. и др. // Изв. РАН, Неорг. матер. 1993. **29**, № 5. С. 607.
14. Weszka J., Mazurak Z., Pishchikov D.I. // Phys. Stat. Solidi (b). 1992. **170**. P. 89.

Поступила в редакцию
22.03.99

УДК 567.145

ПОЧЕМУ ВОЗНИКАЕТ ЭФФЕКТ МЕЙССНЕРА?

Н. Б. Брандт, Г. А. Миронова, В. В. Ржевский

(кафедра физики низких температур)

Описывается возможный эксперимент, позволяющий определить необходимые и достаточные условия возникновения эффекта Мейсснера в классических сверхпроводниках.

Как известно, эффект Мейсснера, открытый в 1933 г. [1], заключается в том, что при охлаждении массивного односвязного сверхпроводника в постоянном магнитном поле с напряженностью, меньшей напряженности критического поля: H_c для сверхпроводников первого и H_{c1} для сверхпроводников второго рода, магнитное поле при переходе в сверхпроводящее состояние выталкивается из толщи образца и в поверхностном слое толщиной λ (λ — глубина проникновения магнитного поля в сверхпроводник) начинает течь сверхпроводящий ток, компенсирующий внешнее поле так, что внутри сверхпроводника индукция магнитного поля \mathbf{B} всегда равна нулю. Заметим, что эффект Мейсснера нельзя объяснить на основании классической электродинамики Максвелла, в которой ток проводимости создается сторонними силами (химическими источниками тока, ЭДС индукции и т. п.). При эффекте Мейсснера сторонние силы отсутствуют. Поэтому возникающий ток, строго говоря, нельзя отождествить с током про-

водимости и, чтобы подчеркнуть это отличие, его следует называть мейсснеровским током. Формально возникновение мейсснеровского тока можно рассматривать как частный случай явления самоорганизации, хотя это мало что проясняет.

Почему возникает эффект Мейсснера? Точнее, какими свойствами должен обладать ансамбль частиц, чтобы в нем реализовался этот эффект, и чему соответствует состояние, в котором индукция внутри системы частиц становится равной нулю? По этому поводу нет единой точки зрения и можно выделить три различных подхода к объяснению эффекта Мейсснера.

1. П. де Жен [2] показал, что если записать выражение для свободной энергии сверхпроводника в виде

$$F = \int_V F_s dV + E_J + E_M, \quad (1)$$