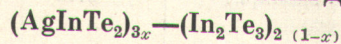


## ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



В. М. Миргородский, С. И. Радауцан и А. Е. Цуркан

Впервые на монокристаллах системы  $(\text{AgInTe}_2)_{3x} - (\text{In}_2\text{Te}_3)_{2(1-x)}$  исследована структура спектра собственного поглощения. Обнаружено, что во всех кристаллах край поглощения формируется прямыми и непрямыми переходами. Все измерения выполнены в диапазоне температур от 77 до 300° К. Для всех исследованных сплавов определена ширина запрещенной зоны и ее температурный коэффициент, а также энергия фононов.

В настоящем большой интерес имеют новые полупроводники, свойства которых устойчивы к радиации и не изменяются при относительно больших перепадах температур. По предварительным данным, этим требованиям удовлетворяют сплавы на основе  $\text{Ag-In-Te}$  [1]. Особый интерес представляют оптические характеристики этих кристаллов, которые, к сожалению, почти не изучены. В работе [2] показано, что для  $\text{In}_2\text{Te}_3$  в точке  $K=0$  зоны Бриллюэна в области энергий 1.2 эВ реализуются прямые зона-зона-переходы. На кристаллах  $\text{AgInTe}_2$  были сняты спектры поглощения, а также спектральное распределение фотопроводимости и определена оптическая ширина запрещенной зоны [3,4].

Экспериментальное определение величины энергетического зазора между минимумом дна зоны проводимости и максимумом валентной зоны, помимо прикладного значения, необходимо также и для теоретических расчетов зонной структуры данного полупроводника.

Целью настоящей работы является определение основных оптических констант  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $n$ ,  $E^i$ ,  $E^v$  и прямых зона-зона-переходов в различных кристаллах твердых растворов  $(\text{AgInTe}_2)_{3x} - (\text{In}_2\text{Te}_3)_{2(1-x)}$ , а также выявление закономерности их изменения с составом.

Кристаллы, пригодные для оптических измерений, получали следующим образом: предварительно синтезировали материал из элементов чистоты не менее чем 99.999% основного вещества, из которых выращивали монокристаллы твердых растворов  $(\text{AgInTe}_2)_{3x} - (\text{In}_2\text{Te}_3)_{2(1-x)}$  методом направленной кристаллизации в двухзонной печи сопротивления [5]. Максимальная температура соответствовала температуре ликвидуса, которую в зависимости от необходимости получения заданного состава сплава изменяли в соответствии с диаграммой состояния для данной системы [6]. Градиент в зоне кристаллизации не превышал 50° К/см, скорость передвижения ампулы в холодную зону составляла 0.2 мм/час. Образцы вырезались из слитков перпендикулярно направлению роста монокристалла, т. е. перпендикулярно оси  $c$ . Состав определялся рентгенографическим методом с точностью до  $\pm 1\%$ , а также дополнительно контролировался химическим анализом [7]. Однофазность кристаллов проверялась методом фотометрического зонда и снятием распределения электрического потенциала вдоль образца.

Все кристаллы сплавов данной системы имели  $p$ -тип проводимости. Основные характеристики исследованных кристаллов приведены в табл. 1.



Таблица 1

Состав X	Тип кристаллической решетки	Постоянная решетки, Å	Темновое сопротивление ом · см
$\beta\text{-In}_2\text{Te}_3$	Сфалерит	6.16	$10^6$
0.1	Сфалерит	6.17	$10^6$
0.2	Тиогаллат	6.19	$10^5$
0.25	Тиогаллат	6.20	$10^5$
0.3	Тиогаллат	6.22	$10^5$
0.4	Тиогаллат	6.24	$10^5$
0.5	Тиогаллат	6.26	$10^5$
0.7	Халькопирит	6.36	$10^4$
0.8	Халькопирит	6.39	$10^4$
0.9	Халькопирит	6.40	$10^4$
1.0	Халькопирит	6.43	$10^5$

Исследования спектров оптического поглощения были проведены на спектрофотометре ИКС-14А, а также на спектрофотометре SPM-2. В последнем случае излучение регистрировалось германиевым фотодиодом или ФЭУ-22, либо ФЭУ-62. Применялась усилительная схема с синхронным детектированием. Коэффициент преломления  $n$  был измерен на кристаллах призматической формы по обычной методике с использованием гониометрического столика. Диэлектрическая статистическая постоянная  $\epsilon_0$  измерялась на плоскопараллельных пластинах толщиной в 1 мм с помощью измерительного моста Е12-4 на частоте 1000 гц. Температурные измерения проводились в специальном криостате с кварцевыми окнами. Для измерений при низких температурах образцы погружались непосредственно в жидкий азот.

Кристаллы для измерений изготавливались в виде тонких пластин толщиной от 20 мкм до 2 мм механическим шлифованием и полированием с последующим кратковременным (20—30 сек.) травлением в растворе  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  с соотношением 3 : 2 : 1 при  $50^\circ \text{C}$ . Благодаря подбору соотношения между толщинами измеряемых кристаллов (примерно 1 : 3) ошибка при вычислении всей спектральной кривой поглощения составляла не более 1%. Спектры пропускания снимались с разрешением  $1 \div 5 \text{ Å}$ .

По измеренному экспериментально пропусканию  $T$  коэффициент оптического поглощения вычислялся по формуле

$$K = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[ \frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\},$$

где  $R$  — коэффициент отражения и  $d$  — толщина кристалла в сантиметрах.

Край поглощения кристаллов со смешанной структурой (кубической и тиогаллата) представляется не очень резким по сравнению с краем поглощения для кристаллов со структурой чистого халькопирита, что, по-видимому, является следствием размытия краев зон в этих «дефектных» кристаллах. За краем поглощения величина остаточного фона небольшая, менее  $20 \text{ см}^{-1}$ , т. е. рассеяние на свободных носителях пренебрежимо мало. Анализ спектральных характеристик коэффициента поглощения показал, что при значениях  $K^{\text{dir}} > 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  экспериментальные точки на графике  $K^{\text{dir}} = f(\hbar\omega)$  хорошо ложатся на прямую линию (рис. 1). Здесь  $K^{\text{dir}} = K - K_0$ , где  $K_0$  — коэффициент фонового поглощения.

Известно [8], что если экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна и матричный элемент оператора и импульса по волновым функциям, соответствующим краям зон, отличен от нуля, то имеет место прямой переход и зависимость коэффициента поглощения от энергии вблизи края зоны должна выражаться формулой

$$K^{\text{dir}} \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}.$$



Из графиков таких зависимостей определен энергетический порог разрешенных оптических переходов, значения которых для разных составов кристаллов сведены в табл. 2. Величины  $E_g^{\text{dir}}$  для прямых переходов были определены также по методу, предложенному в работе [9], для чего строились графики зависимости  $\delta k/\delta(\hbar\omega)$ .

Таблица 2

Состав X	$E_g^{\text{dir}}$ , эв	$E_g^{\text{ind}}$ , эв	$\delta E/\delta T \cdot 10^4$ , эв/°К	$E_p^l$ , эв	$E_p^t$ , эв	$\epsilon_\infty$	$n_\infty$	$\epsilon_0$	$\theta$ , °К
0.0	1.14	1.04	-2.8	0.027	0.023	11.8	3.44	16.0	315
0.1	1.06	0.98	-2.6	0.027	0.023	12.2	3.50	17.0	315
0.2	1.04	0.95	-2.6	0.030	0.025	12.5	3.54	16.7	348
0.25	1.18	1.00	-5.2	0.030	0.025	11.0	3.32	15.0	348
0.3	1.12	0.95	-2.4	0.026	0.022	11.9	3.45	16.1	304
0.4	1.05	0.93	-2.3	0.026	0.022	12.3	3.50	16.5	305
0.5	0.97	0.90	-2.2	0.026	0.022	12.8	3.58	17.0	302
0.7	0.95	0.88	-2.5	0.028	0.024	13.0	3.62	17.2	326
0.8	0.98	0.90	-2.5	0.028	0.024	12.7	3.54	16.9	330
0.9	1.05	0.94	-2.6	0.028	0.024	12.3	3.51	16.5	327
1.0	1.12	0.99	-3.0	0.028	0.024	11.9	3.46	16.1	325

Полученные двумя изложенными методами значения величин  $E_g^{\text{dir}}$  для исследованных кристаллов данной системы совпадают с точностью до 0.01 эв.

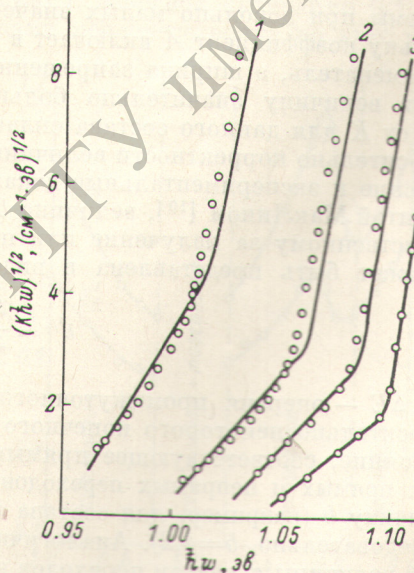
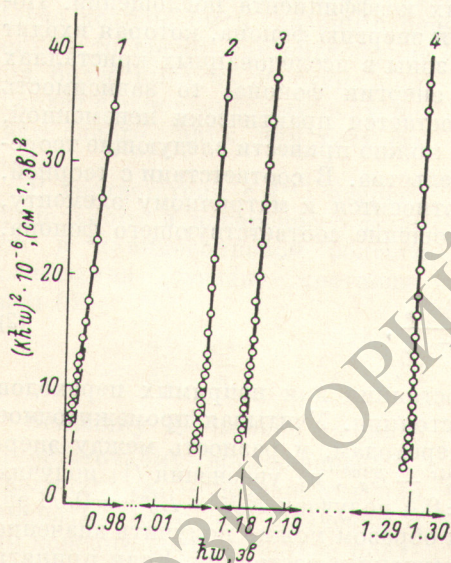


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в области прямых переходов.

Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в области непрямых переходов.

Сплошной линией проведены теоретически вычисленные кривые, кружочками — экспериментальные данные. 1 и 2 —  $x=0.5$ ,  $d=21$  мкм; 3 и 4 —  $x=0.25$ ,  $d=20$  мкм. T, °К: 1 и 3 — 300, 2 и 4 — 77.

$x=0.25$ ,  $d=32$  мкм. T, °К: 1 — 256, 2 — 168, 3 — 110, 4 — 77.

Кривые зависимости коэффициента поглощения  $K^{1/2}$  от энергии фотона имеют одинаковый вид для образцов различных составов сплавов. Графики в координатах  $\sqrt{K^{\text{ind}}} \sim f(\hbar\omega)$  при  $K \leq 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$  имеют два прямолинейных участка, обусловленных непрямыми переходами, сопровождаемыми одинаковым поглощением либо испусканием какого-то фонона. При этом край поглощения имеет характерную температурную зависимость.



С понижением температуры он становится более резким, поскольку переходы с поглощением фононов прекращаются, а интенсивность оптических переходов с испусканием фононов преобладает.

На рис. 2 представлены результаты измерений для  $x=0.25$  при разных температурах. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона и от температуры сравнивались с расчетными данными, полученными по формуле [10]

$$K^{\text{ind}}_{\hbar\omega} = A \left\{ (\hbar\omega - E_g^{\text{ind}} + E_p)^2 \left[ \exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} + b (\hbar\omega - E_g^{\text{ind}} - E_p)^2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \right]^{-1} \right\}, \quad (1)$$

где  $E_g^{\text{ind}}$  — энергия непрямых переходов;  $E_p = k\theta$  — энергия фонона;  $\theta$  — эмпирическая константа, определяемая по точке совпадения данных расчета и опыта для данного кристалла;  $A$  и  $b$  — постоянные. В зависимости от состава для разных  $x$  величины  $\theta$  варьируют от 302 до 348° К. Значения  $b$  и  $E_p$  для отдельных кристаллов заданного состава сплава получали из температурной зависимости изменения наклона кривых. Величина  $A$  имеет слабую температурную зависимость и для всех составов составляет примерно  $(3-5) \cdot 10^3$  эв<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Полученные для различных составов сплавов значения  $E_g^{\text{ind}}$  сведены в табл. 2.

Выражение (1) непрямых переходов удовлетворительно описывает экспериментальные данные и свидетельствует о том, что непрямые переходы с участием фононов имеют место в кристаллах твердых растворов данной системы при довольно малых значениях коэффициента поглощения. Поскольку коэффициент  $A$  включает в себя энергию фонона, которая входит в знаменатель, а ширина запрещенной зоны в исследованных кристаллах имеет величину значительно больше энергии фонона, то зависимость  $K\hbar\omega$  от  $K$  для данного состава сплава остается практически неизменной. Относительно корректности величины  $b$  можно привести следующие теоретические и экспериментальные доказательства. В соответствии с теорией, развитой МакЛином [10], величина  $b^{1/2}$  относится к матричному элементу, ответственному за излучение или поглощение соответствующего фонона, и может быть представлена в виде

$$b^{1/2} = \frac{\Delta E + E_p}{\Delta E - E_p}, \quad (2)$$

где  $\Delta E$  — энергия промежуточного состояния для непрямых переходов относительно некоторого конечного состояния. Учитывая промежуточное состояние, соответствующее прямым переходам, и разность между энергией прямых и непрямых переходов  $E_g^{\text{dir}} - E_g^{\text{ind}}$ , из уравнения (1) получим величину  $b$  (например, для состава  $x=0.4$  получаем  $E_g^{\text{dir}} - E_g^{\text{ind}} = 0.08$  эв, а следовательно,  $b=4.2$ ). Аналогичным образом можно получить значение этой величины с учетом переходов в экситонные состояния. Если принять энергию связи экситона, как у большинства полупроводниковых материалов этого класса, порядка 0.01 эв, то для  $x=0.4$   $b=4.8$ .

Сравнивая полученные экспериментальные данные с вычисленными, видим, что они находятся в удовлетворительном согласии (рис. 2). Вклад фононов может оказаться довольно существенным при повышенных температурах. Поэтому величина  $b$  рассчитывалась нами в каждом конкретном случае для данного образца и данной температуры.

Приведенные выше рассуждения основаны на довольно простой модели. Несомненно, что учет взаимодействия многофононного спектра с коэффициентом поглощения, которое обычно имеет место в смешанных кристаллах, дало бы более полную картину наблюдаемых явлений. К сожалению, механизм рассеяния в этих кристаллах еще не исследован, и поэтому более полный анализ полученных экспериментальных данных затруднен. Для различных составов сплавов данной системы найденная вели-



чина энергии фонона находится в пределах значений  $0.026 \div 0.030$  эв (табл. 2). Величины этого порядка можно интерпретировать как результат взаимодействия связанного экситонного комплекса с излучением и одно-временным спонтанным испусканием (либо поглощением) оптического фонона. Действительно, в спектрах поглощения, снятых в далекой инфракрасной области, начиная с энергии  $0.1$  эв четко наблюдается фонный

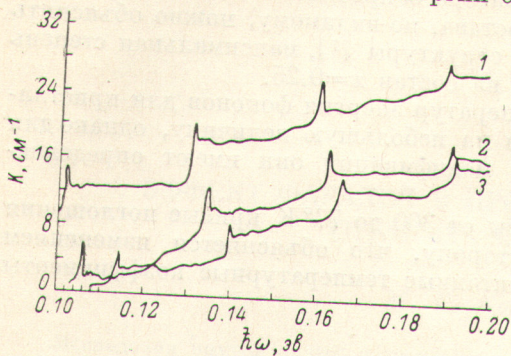


Рис. 3. Спектральное распределение поглощения в длинноволновой области спектра.  $x$ : 1 — 0.25, 2 — 0.8, 3 — 0.4,  $d=1$  мм,  $T=300$  К.

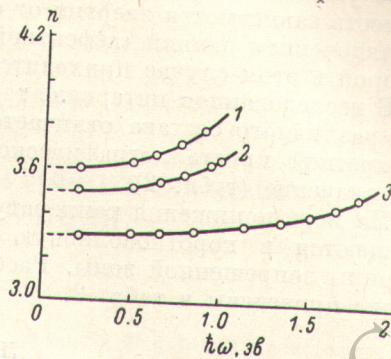


Рис. 4. Зависимость коэффициента преломления от энергии фотона.  $x$ : 1 — 0.7, 2 — 0.1, 3 — 0.25;  $T=300$  К.

спектр, который проявляется в виде своеобразных ступенек (рис. 3). Вероятно, это обусловлено переходами электронов в зону проводимости из центров захвата (возможно, вакансий) с энергией активации  $0.1$  эв. Плечо должно быть связано с переходами непосредственно на этот уровень, в то время как поглощение при более высоких энергиях происходит с одновременным испусканием одного, двух или трех фононов.

В соответствии с [11] энергия продольного и поперечного фононов в длинноволновой области поглощения связана соотношением (3)

$$\frac{E_p^l}{E_p^t} = \frac{\varepsilon_0^{1/2}}{n}, \quad (3)$$

Величину  $E_p^t$  можно оценить по остаточному поглощению [12], а величину  $\varepsilon_0$  — непосредственно измерить (табл. 2). Значения  $n$  для каждого состава сплава получены из экстраполяции в длинноволновую область кривой зависимости  $n$  от  $\hbar\omega$  (рис. 4), полученной по методике, описанной выше.

Подставив соответствующие величины в выражение (3), получим  $E_p^l$ , значение которой находится

в хорошем согласии с величинами, полученными по формуле (1). Таким образом, мы можем предположить, что не прямые переходы имеют место с непосредственным взаимодействием с продольно оптическими фононами, хотя не исключено, что переходы такого рода взаимодействуют и с другими видами колебаний решетки, но в меньшей мере.

Энергии не прямых оптических переходов  $E_g^{ind}$ , вычисленные по методу, описанному в работе [10], для кристаллов различных составов сплавов

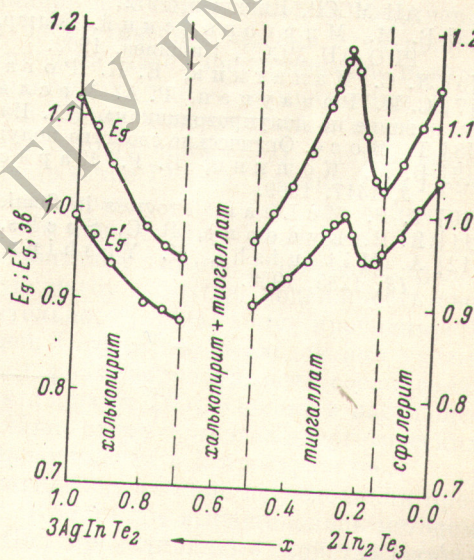


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава в системе  $(AgInTe_2)_{3x} - (In_2Te_3)_{2(1-x)}$  для прямых ( $E_g^{dir}$ ) и не прямых ( $E_g^{ind}$ ) переходов при  $T=300$  К.



приведены в табл. 2. На рис. 5 показаны изменения  $E_g^{ind}$  и  $E_g^{dir}$  для всех исследованных кристаллов. Видно, что для составов области  $1.0 \geq x \geq 0.7$  значения  $E_g^{ind}$  и  $E_g^{dir}$  постепенно уменьшаются при переходе от состава  $x=0.7$  к твердому раствору. В области  $0.5 \geq x \geq 0.0$  на фоне плавного изменения величин  $E_g^{ind}$  и  $E_g^{dir}$  вблизи  $x=0.25$  наблюдается некоторое увеличение энергетического зазора запрещенной зоны. Такую особенность зависимости энергии от состава, по-видимому, можно объяснить упорядочением данной «дефектной» структуры [7], максимальная степень которой в этом случае приходится на состав  $x=0.25$ .

В исследованном интервале температур энергия фононов для кристаллов различного состава отличается на небольшую величину, однако для конкретной кристаллографической модификации они имеют определенное значение (табл. 2).

По мере понижения температуры от 300 до 77° К кривые поглощения смещаются в коротковолновую сторону, что объясняется изменением ширины запрещенной зоны. Рассчитанные температурные коэффициенты также приведены в табл. 2.

#### Литература

- [1] Л. П. Гальчинецкий, В. И. Кошкин, В. М. Кумаков, В. И. Кулик, М. М. Руденко, П. М. Рябка, У. А. Улманис, В. И. Шаховцев, В. Л. Шиндик. ФТТ, 14, 646, 1972.
- [2] В. М. Кошкин, Л. П. Гальчинецкий, В. Р. Карась, Т. Н. Нестерова, М. Л. Скловский. УФЖ, 15, 210, 1970.
- [3] В. М. Петров, А. Э. Балаганская, Ф. Ф. Харахорин, Л. Н. Бергер. Неорг. матер., 2, 1874, 1966.
- [4] В. М. Миргородский, В. Ф. Житарь. Матер. VIII научно-технич. конф. Кишиневского политехнического института им. С. Лазо, 127, Изд. РИО АН МССР, Кишинев, 1972.
- [5] В. М. Миргородский. Матер. V научно-техн. конф. КПИ, 123. Изд. РИО АН МССР, Кишинев, 1969.
- [6] Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева. Неорг. матер., 4, 352, 1968.
- [7] С. И. Радаудан, Р. А. Маслякко, М. М. Маркус. Сб. «Исследование по полупроводникам», 153. Изд. «Карта молдовеняскэ», Кишинев, 1964.
- [8] Т. Мосс. Оптические свойства полупроводников. ИЛ, М., 1961.
- [9] В. М. Кошкин, В. Р. Карась, Л. П. Гальчинецкий. ФТП, 3, 1417, 1969.
- [10] T. P. McLean. Progress in Semiconductors, 5, 53, 1960.
- [11] R. H. Duddle, R. G. Sachs, E. Teller. Phys. Rev., 59, 673, 1941.
- [12] A. Mitsuishi, H. Yoshinaga, S. Fuyita. J. Phys. Soc. Japan., 13, 1235, 1958.

Поступило в Редакцию 5 мая 1974 г.