

КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПРУСТИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

Е. И. Герзанич

Изучено влияние гидростатического давления на зонную структуру, край поглощения и показатель преломления монокристаллов и пленок прустита. Сделан вывод о том, что под действием всестороннего сжатия ширина запрещенной зоны прустита уменьшается. Величина энергии спин-орбитального расщепления зоны $\Gamma_{6g} - (\Gamma_4 + \Gamma_5)_g$ с увеличением гидростатического давления изменяется мало. Показано, что при давлении $P = 26 \cdot 10^8$ Па минимумы зоны проводимости Σ'_{3g} и Γ_8 будут иметь одинаковое значение энергии.

Исследуя зависимость края поглощения от гидростатического давления, можно получить информацию об изменении зонной структуры полупроводника под действием всестороннего сжатия. Если полупроводник является непрямозонным, то на кривой фундаментального поглощения можно выделить два участка, ответственных за прямые и непрямые переходы. По смещению этих участков под действием давления можно проследить за поведением краев зон энергетической структуры полупроводника. При этом для анализа непрямых переходов удобно использовать метод, разработанный Маклином [1]. Согласно этому методу, на кривой поглощения выбирают основной участок $\mathcal{E}_{a_1} \ll h\nu \leq \mathcal{E}_{e_1}$, где \mathcal{E}_{a_1} — абсцисса излома зависимости $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ (α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона), соответствующая поглощению и \mathcal{E}_{e_1} — излучению фонона. Затем с помощью формул $E_{gn} = (\mathcal{E}_{e_n} + \mathcal{E}_{a_n})/2$ и $k\theta_n = (\mathcal{E}_{e_n} - \mathcal{E}_{a_n})/2$ находят ширину не прямой запрещенной зоны E_g^n и энергию фононов $k\theta_n$. Используя этот метод, можно избежать ошибки в определении E_g^n и $k\theta_n$, связанной с изменением наклона кривой поглощения при увеличении давления, что особенно важно при наличии фазовых переходов в кристаллах.

В данной работе проведено исследование влияния гидростатического давления на край поглощения и зонную структуру сегнетоэлектрика-полупроводника Ag_3AsS_3 [2] в параэлектрической фазе. Методика исследований при высоких давлениях описана ранее [3]. В качестве спектрального прибора использовался УМ-2, а регистрация спектров проводилась с помощью ФЭУ-38. Исследовались монокристаллы прустита, выращенные методом Бриджмена. После ориентировки слитка из него был вырезан образец, который при соответствующей обработке был годным для оптических исследований. Максимальная ошибка в определении α в области непрямых переходов была не более 10%. Измерения выполнены при комнатной температуре.

Зонная структура прустита при атмосферном давлении описана в работе [4], а часть ее приведена на рис. 1. Из этого рисунка видно, что максимум энергии в валентной зоне соответствует электронам с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$. Здесь валентная зона вырождена, что связано со спин-орбитальным расщеплением p -состояний As на 0.037 эВ. Спин-орбитальное расщепление проявляется в смещении края поглощения при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$

(E — электрический вектор, C — ось кристалла). Минимум зоны проводимости при $k=0$ соответствует состоянию Γ_{6c} , в которое из валентной зоны ($\Gamma_4+\Gamma_5$) для $E \perp C$ и Γ_{6v} для $E \parallel C$ осуществляются прямые междузональные переходы. Энергетическое расстояние E_g^{np} между ($\Gamma_4+\Gamma_5$) и Γ_{6v} равно 2.125, а между Γ_{6v} и Γ_{6c} — 2.156 эВ. Наименьшему значению энергии в зоне проводимости соответствует состояние Σ'_{3c} , которое на 2.004 эВ

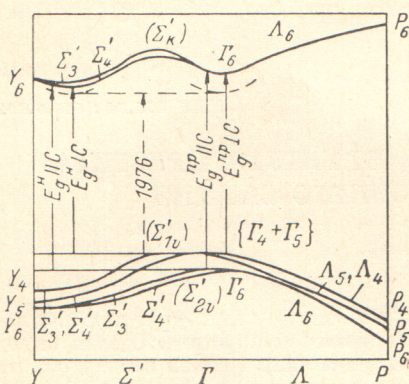


Рис. 1. Часть энергетической структуры прустита в парафазе [4].

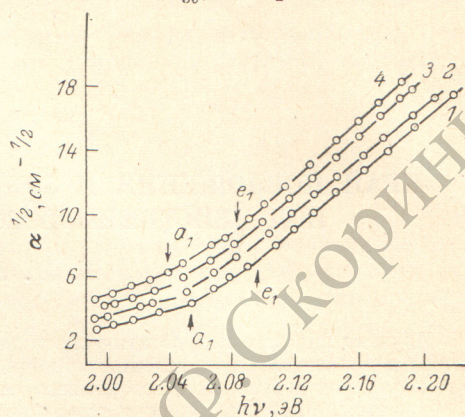


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения $\alpha^{1/2}$ от энергии фотонов $h\nu$ монокристаллов прустита ($d=2.2 \cdot 10^2$ мкм) при комнатной температуре для $E \perp C$.

$P \cdot 10^8$ Па: 1 — 0.14, 2 — 1.60, 3 — 3.55, 4 — 5.20.

для $E \perp C$ и 2.012 эВ для $E \parallel C$ выше потолка валентной зоны. Этим энергетическим расстоянием определяется E_g^n .

На рис. 2 представлены зависимости $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$ для $E \perp C$ при различных значениях гидростатического давления. Видны линейные участки, свидетельствующие о наличии в прустите не прямых междузональных переходов. Основной участок для анализа не прямых переходов на кривой поглощения выбран так, как показано на рис. 2 стрелками. При этом использовались данные температурных исследований края поглощения [5].

Барические коэффициенты ширины запрещенной зоны прустита в парафазе

	$\frac{dE_g^n}{dP} \cdot 10^{11}$, эВ/Па	$\frac{dE_g^{np}}{dP} \cdot 10^{11}$, эВ/Па
$E \parallel C$	-4.3	-9.5
$E \perp C$	-3.7	-9.2

В таблице сведены барические коэффициенты ширины запрещенной зоны для двух поляризацій. Из таблицы видно, что под действием давления E_g^{np} и E_g^n уменьшаются. Причем для обеих поляризацій $dE_g^n/dP < dE_g^{np}/dP$. Кроме того, для $E \parallel C$ соответствующие барические коэффициенты больше, чем для $E \perp C$. Из анализа края поглощения следует также, что в не прямых переходах принимают участие фононы с энергией $k\theta_1=0.025$ эВ. Найденная величина энергии фононов согласуется с данными [5] и результатами исследования колебательных спектров Ag_3AsS_3 в поляризованном свете [6].

Из сопоставления коэффициентов dE_g^{np}/dP для $E \parallel C$ и $E \perp C$ можно сделать вывод о том, что энергетическое расстояние между расщепленными подзонами валентной зоны [состояния Γ_{6v} и ($\Gamma_4+\Gamma_5$)_v] при увеличении давления до $5 \cdot 10^8$ Па изменяется мало. Эти результаты подтверждаются также данными, полученными при исследовании влияния давления на край поглощения и интерференционную картину монокристаллических пленок прустита. На рис. 3, б приведена зависимость $\alpha^2=f(h\nu)$ для пленок прустита при различных давлениях в естественном свете. Она свидетельствует о наличии прямых междузональных переходов. Коэффициент давления

для ширины запрещенной зоны равен $dE_g^{np}/dP = -9.3 \cdot 10^{-11}$ эВ/Па. Таким образом, барические коэффициенты для E_g^{np} в кристалле и пленке хорошо коррелируют между собой. Из интерференционной картины, приведенной на рис. 3, *a*, определен показатель преломления n , который для $\lambda = 0.68$ мкм при атмосферном давлении равен 2.71, что хорошо согласуется с литературными данными для кристалла. Относительное изменение n и ϵ (ϵ — диэлектрическая проницаемость) с давлением равно соответственно $-1.5 \cdot 10^{-11}$ и $-3.5 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$. Рассчитанная с помощью формулы Мосса ($E_g n^4 = \text{const}$) величина относительного изменения n и ϵ с давлением для

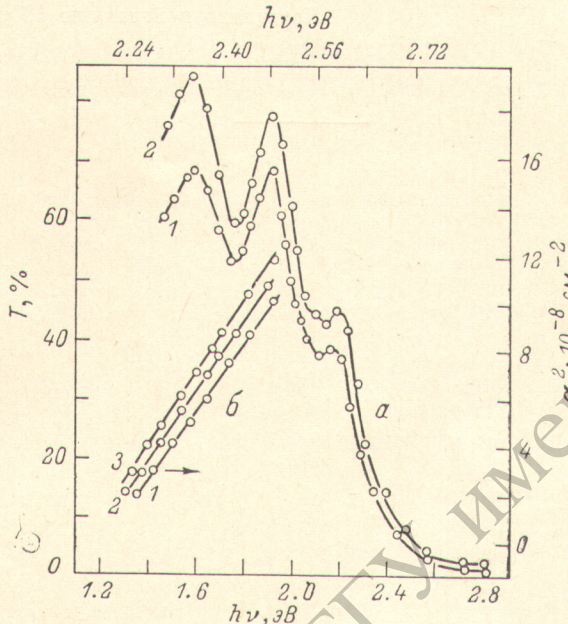


Рис. 3.

a — зависимость пропускания T от энергии фотона $h\nu$ для пленки прустита ($d=0.7$ мкм) при комнатной температуре; $P \cdot 10^8$ Па: 1 — 0.25, 2 — 4.25. *b* — зависимость коэффициента поглощения α^2 от энергии фотонов $h\nu$ для пленки прустита; $P \cdot 10^8$ Па: 1 — 0.25, 2 — 2.20, 3 — 4.25.

кристалла составляет $(1/n)(dn/dP) = -1.1 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$ и $(1/\epsilon)(d\epsilon/dP) = -2.2 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$, что неплохо согласуется с экспериментальными данными для пленки. Сопоставляя полученные значения $(1/\epsilon)(d\epsilon/dP)$ с относительными средними величинами барических коэффициентов для E_g^{np} и E_g^n , видим хорошее совпадение. Это подтверждает тот факт, что влияние давления на величину диэлектрической восприимчивости отражает поведение всей зонной структуры в целом, а не отдельных ее экстремумов. Предполагая и дальнейшую линейную зависимость E_g от давления и учитывая различные барические коэффициенты для E_g^{np} и E_g^n , можно оценить величину давления, при котором энергии минимумов зоны проводимости (состояния Σ'_{6c} и Γ_{6c}) сравниваются. Легко получить $P = \frac{E_g^{np}(0) - E_g^n(0)}{\gamma' - \gamma''}$, где $E_g^{np}(0)$ и $E_g^n(0)$ — энергии прямой и непрямой запрещенных зон при атмосферном давлении, γ' и γ'' — соответствующие барические коэффициенты. Подставляя в формулу средние величины $E_g^{np}(0) = 2.21$, $E_g^n(0) = 2.08$ эВ и $\gamma' = -9 \cdot 10^{-11}$ эВ/Па и $\gamma'' = -4 \cdot 10^{-11}$ эВ/Па, имеем $P \approx 26 \cdot 10^8$ Па. При этом давлении минимумы зоны проводимости Γ_{6c} и Σ'_{6c} окажутся на 1.976 эВ выше потока валентной зоны. Энергетическое положение минимумов зоны проводимости для этого случая на рис. 1 показано штриховой линией. При $P > 26 \cdot 10^8$ Па ближайшим к потолку валентной зоны окажется минимум Γ_{6c} .

Литература

- [1] T. P. McLean. Progress in Semiconductors, London, 5, 55, 1960.
- [2] N. D. Gavrilova, V. A. Korotzik, V. K. Novik, T. V. Porova. Ferroelectrics, 20, 199, 1978.
- [3] Е. И. Герзанич, В. И. Фридкин. Кристаллография, 14, 298, 1969.
- [4] Я. О. Довгий, В. Н. Королишин, Е. Г. Мороз. ДАН СССР, 1207, 71, 1972.
- [5] Я. О. Довгий, И. И. Буцко, В. Н. Королишин, Е. Г. Мороз. ФТТ, 13, 1204, 1971.
- [6] В. Ю. Сливка, В. С. Герасименко, А. С. Князев, М. И. Голвей. Опт. и спектр., 43, 249, 1977.

Поступило в Редакцию 18 сентября 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны