

шени под углом  $\alpha$  к нормали тыльной стороны мишени. Так же атомы распыляются в результате каскадного механизма и выходят из мишени под различными углами.

### Заключение

1. В диапазоне энергий первичных ионов аргона  $E_0=0,3\text{--}4$  кэВ монокристалл ромбоэдрического нитрида бора распыляется на прострел сильнее, чем гексагональный. В процессе распыления атомы бора и азота уносят из  $\text{BN}_r$ -мишени большую часть энергии, чем из  $\text{BN}_h$ -мишени. Для обеих модификаций нитрида бора наблюдается преимущественное распыление на прострел атомов азота.

2. Средняя энергия атомов, эмитируемых на прострел, меньше у бора, чем у азота для обеих модификаций нитрида бора.

3. Картина угловых распределений атомов, эмитируемых на прострел из  $\text{BN}_h(0001)$  и  $\text{BN}_r(0001)$ , имеет симметрию третьего порядка и состоит из шести пятен. Угловые распределения эмитируемых на прострел из  $\text{BN}_h$  и  $\text{BN}_r$  атомов бора и азота аналогичны, но повернуты друг относительно друга на  $60^\circ$ . Пятна в угловых распределениях эмитируемых на прострел из  $\text{BN}_h$  и  $\text{BN}_r$  атомов бора и азота формируются главным образом быстрыми атомами отдачи.

Работа осуществлялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 94-01-00369).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. Киев, 1987.
2. Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М., 1984.
3. Эльтеков В. А. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Компьютерное моделирование. М., 1993.
4. Эльтеков В. А., Негребецкая Н. Н. // Изв. АН, сер. физ. 1993. 57, № 8. С. 181.

Поступила в редакцию  
16.11.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА, АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 4

УДК 621.382

### ОСОБЕННОСТИ КРАЕВОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДИАРСЕНИДА КАДМИЯ

Т. В. Семененя, В. А. Морозова

(кафедра физики полупроводников)

Проведены совместные исследования спектров оптического поглощения  $\alpha(h\nu)$  и фотопроводимости структурно совершенных анизотропных монокристаллов  $\text{CdAs}_2$  для поляризаций  $E\parallel C$  и  $E\perp C$ . Показано, что поведение спектров  $\alpha(h\nu)$  в области края собственного поглощения хорошо описывается теорией образования экситонов посредством не прямых переходов. Оценена энергия связи экситонов в  $\text{CdAs}_2$ :  $G \approx 10$  мэВ. В области температур 293–78 К определены величины экситонной ширины запрещенной зоны (так,  $\epsilon_{ge}^{\parallel} = 0,980$ ,  $\epsilon_{ge}^{\perp} = 0,985$  эВ для 293 К) и энергии фотонов, участвующих в переходах.

Полупроводниковое соединение  $\text{CdAs}_2$  группы  $A^2B^5$  кристаллизуется в тетрагональной модификации и обладает значительной анизотропией электрических и оптических свойств [1, 2]. Расчеты зонной

структуры соединений  $A^2B^5$  сильно затруднены из-за большого количества атомов в элементарной ячейке. Вероятно, поэтому методы теоретико-группового анализа [3] и псевдопотенциала [4] дают противоречивые ответы даже на вопрос о характере переходов на краю собственного поглощения в  $CdAs_2$ .

Эффективным средством для определения параметров зонной структуры кристаллов является изучение спектров оптического поглощения  $\alpha(h\nu)$  и фотопроводимости (ФП). До последнего времени для  $CdAs_2$  в литературе отсутствовали сведения о наблюдении ФП в области края собственного поглощения и имелось единственное сообщение об исследовании спектров  $\alpha(h\nu)$  при 293 К [5]. Авторы [5] сообщают о значительной анизотропии края собственного поглощения ( $\Delta'$ ) в зависимости от ориентации вектора напряженности электрического поля  $E$  волны, падающей на кристалл, относительно его кристаллографически выделенной оси  $C$ . Ширина запрещенной зоны, полученная экстраполяцией спектра  $\alpha(h\nu)$  к  $\alpha=0$ , составляет:  $\varepsilon_g^{\parallel}=1,0$  эВ,  $\varepsilon_g^{\perp}=1,04$  эВ. При этом авторы предполагают, что край собственного поглощения определяют непрямыми переходы. Разная величина  $\varepsilon_g$ , наблюдаемая в поляризациях  $E\parallel C$  и  $E\perp C$ , обусловлена расщеплением края валентной зоны в точке  $k=0$  за счет кристаллического поля. Величина этого расщепления  $\Delta$  для  $CdAs_2$  неизвестна, полученная же в [5] величина  $\Delta'\approx 40$  мэВ заведомо отличается от  $\Delta$ , так как определена на уровне примесного фонового поглощения  $\alpha_0\approx 6$  см $^{-1}$ . В последнее время достигнуты значительные успехи в технологии выращивания  $CdAs_2$  методом вертикальной направленной кристаллизации по Бриджмену, что позволило получить крупные (диаметр  $\sim 2$  см, длина  $\sim 15$  см) и совершенные монокристаллы [6]. Наши предварительные совместные исследования спектров  $\alpha(h\nu)$  и ФП проводились на таких кристаллах для  $E\perp C$  [7].

В настоящей работе продолжено изучение оптических переходов вблизи края собственного поглощения на образцах  $CdAs_2$  максимальной чистоты для  $E\parallel C$  и  $E\perp C$  с целью определения основных параметров зонной структуры.

Исследуемые образцы были вырезаны из монокристаллов (описаны в работе [6]), в кристаллографических направлениях  $[001]$  и  $[100]$ . Суммарное содержание примесей, по данным масс-спектрального анализа на 70 элементов, составило менее  $10^{-5}$  мас.%. Лучшие из образцов при 293 К имели концентрацию носителей  $n\approx 10^{15}$  см $^{-3}$ , холловскую подвижность  $\mu\approx 1,7\cdot 10^3$  см $^2\cdot V^{-1}\cdot c^{-1}$  и плотность дислокаций  $\sim 5\cdot 10^2$  см $^{-2}$ . Материал же, исследованный в работе [5], был выращен методом Чохральского и имел  $n\approx 6\cdot 10^{14}$  см $^{-3}$  и  $\mu\approx 300$  см $^2\cdot V^{-1}\cdot c^{-1}$ .

Спектры оптического пропускания и ФП изучались в плоскополяризованном свете при  $h\nu=0,5-1,6$  эВ в области 78-293 К. Спектры  $\alpha(h\nu)$  определялись из спектров оптического пропускания с помощью соотношения  $T_{tr}=(1-R)^2e^{-\alpha d}/(1-R^2e^{-2\alpha d})$ , где  $T_{tr}$ ,  $\alpha$ ,  $R$  — коэффициенты пропускания, поглощения и отражения,  $d$  — толщина образца. Для исследований были отобраны образцы с  $d$  от 0,015 до 0,5 см, у которых при 293 К в области  $h\nu<0,85$  эВ величина  $T_{tr}$  не зависела от  $h\nu$ , т. е. в этой спектральной области образцы прозрачны ( $\alpha d\ll 1$ ). В каждой серии измерений  $R$  определялось из величины  $T_{tr}=(1-R)/(1+R)$  в области прозрачности. При такой обработке результатов для всех образцов (при одинаковых  $h\nu$  и ориентации  $E$  относительно оси  $C$ ) разброс вычисленных значений  $\alpha$  не превышал  $\approx 5\%$ .

На рис. 1 сплошными линиями представлены зависимости  $\alpha(h\nu)$  при 293 и 78 К для  $E\parallel C$  (кривые 1, 3) и  $E\perp C$  (кривые 2, 4). Форма

кривых типична для непрямых переходов, происходящих с поглощением и эмиссией нескольких фононов.

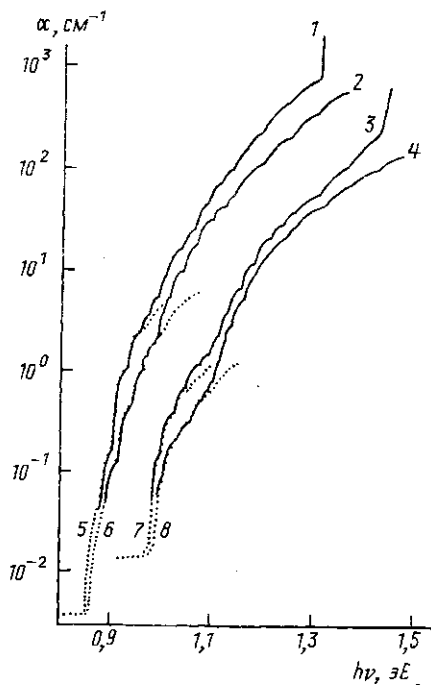


Рис. 1. Спектры собственного поглощения (1, 3 —  $E \parallel C$ ; 2, 4 —  $E \perp C$ ) и фотопроводимости (5, 7 —  $E \parallel C$ ; 6, 8 —  $E \perp C$ ) при температурах 293 (1, 2, 5, 6) и 78 К (3, 4, 7, 8)

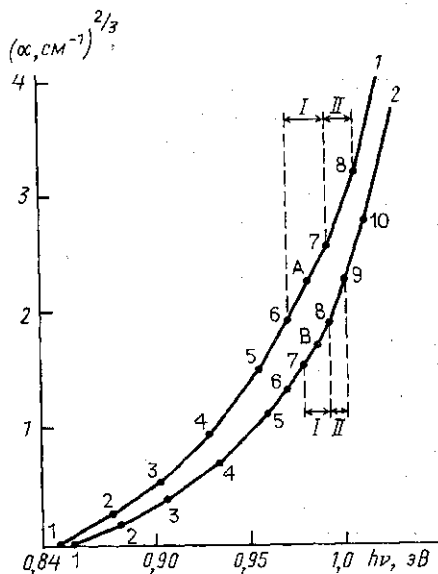


Рис. 2. Спектры собственного поглощения при 293 К: 1 —  $E \parallel C$ , 2 —  $E \perp C$

Чтобы судить о поведении спектров поглощения в области малых величин  $\alpha$ , были исследованы спектры ФП тех же образцов в аналогичных условиях. На рис. 1 приведены участки спектров ФП образца с  $d=0,1$  см (точечные кривые 5÷8). Для удобства сопоставления спектры ФП сдвинуты по оси ординат до совмещения со спектрами  $\alpha(h\nu)$  в области малых значений  $\alpha$ . Видно, что для 293 К спектры ФП и  $\alpha(h\nu)$  полностью совпадают при  $\alpha \leq 2$  см $^{-1}$ . Этого и следовало ожидать, так как известно, что в области  $h\nu$ , где выполняется условие  $\alpha d \ll 1$ , сигнал ФП пропорционален  $\alpha$ . Последнее обстоятельство позволило использовать спектры ФП для определения  $\alpha$  вплоть до величины  $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  см $^{-1}$  (кривые 5, 6), недоступных для измерений методом оптического пропускания. Столь малые значения  $\alpha_0$  в области примесного поглощения свидетельствуют о структурном совершенстве исследованных нами кристаллов. Величина  $\Delta'$  при 293 К на уровне  $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-3}$  см $^{-1}$  равна 4÷5 мэВ, с понижением  $T$  до 78 К ее изменений не замечено.

Совместный анализ спектров  $\alpha(h\nu)$  и ФП показал, что ход ФП во всех деталях копирует ход спектров  $\alpha(h\nu)$  для  $\alpha \leq 2$  см $^{-1}$  лишь при  $T > 120$  К. Для  $T < 120$  К область наиболее крутого подъема на кривых поглощения перестает сопровождаться параллельным ростом ФП, несмотря на выполнение условия  $\alpha d \ll 1$ . Это видно из сопоставления кривых 3 и 7, 4 и 8 на рис. 1. Такое расхождение свидетельствует о поглощении света с образованием экситонов, часть которых не диссоции-

ирует при  $T < 120$  К. Так как заметная диссоциация экситонов происходит в случае, когда их энергия связи  $G \leq kT$ , то в  $\text{CdAs}_2$   $G \leq 10$  мэВ.

Согласно теории образования экситонов посредством непрямых переходов коэффициент поглощения имеет вид [8]

$$\alpha(h\nu) = \sum_i C_i \left\{ \frac{(h\nu - \varepsilon_{ge} + k\theta_i)^n}{e^{x_i} - 1} + \frac{(h\nu - \varepsilon_{ge} - k\theta_i)^n}{1 - e^{-x_i}} \right\}, \quad x_i = \frac{k\theta_i}{kT}, \quad (1)$$

где суммирование идет по всем фононам, участвующим в поглощении;  $C_i$  — коэффициенты, слабо меняющиеся с частотой  $\nu$ ,  $k\theta_i$  — энергия фонона,  $\varepsilon_{ge} = (\varepsilon_g - G)$  — экситонная ширина запрещенной зоны. Первый член в фигурной скобке описывает переходы, происходящие с поглощением фононов, второй — с испусканием. Показатель  $n$  зависит от типа переходов: при экситонном поглощении для разрешенных переходов  $n=1/2$ , для запрещенных  $n=3/2$ , в случае зонно-зонных переходов  $n=2$ .

Анализ полученных спектров поглощения для обеих поляризаций в интервале 78—293 К показал, что в области величин  $\alpha < 40$  см<sup>-1</sup> они хорошо описываются степенной зависимостью с  $n=3/2$ , а для  $\alpha > 40$  см<sup>-1</sup> — с  $n=2$ . На рис. 2 в координатах  $\alpha^{2/3}(h\nu)$  приведены участки спектров поглощения при 293 К для  $\text{E} \parallel \text{C}$  (кривая 1) и  $\text{E} \perp \text{C}$  (кривая 2). Видно, что они состоят из линейных отрезков с различными наклонами. Точки изменения наклонов, отражающие участие различных фононов в поглощении и испускании света, обозначены цифрами. Энергетические положения этих точек при 293 К и 78 К для обеих поляризаций приведены в таблице. Экспериментально установлено, что в области 293—78 К в спектрах  $\alpha^{2/3}(h\nu)$  существуют такие точки А ( $\text{E} \parallel \text{C}$ ) и В ( $\text{E} \perp \text{C}$ ), относительно которых энергетические положения

E    C				E ⊥ C			
№	Энергетическое положение изломов и точки А, эВ		$k\theta_i$ , мэВ	№	Энергетическое положение изломов и точки В, эВ		$k\theta_i$ , мэВ
	293 К	78 К			293 К	78 К	
1	0,850	0,970	130 (a)	1	0,855	0,975	130 (a)
2	0,877	0,997	103 (a)	2	0,882	1,002	103 (a)
3	0,902	1,022	78 (a)	3	0,907	1,028	77 (a)
4	0,928	1,048	52 (a)	4	0,933	1,053	52 (a)
5	0,955	1,075	25 (a)	5	0,960	1,080	25 (a)
6	0,970	1,090	10 (a)	6	0,970	1,090	15 (a)
				7	0,978	1,098	7 (a)
A	0,980	1,100		B	0,985	1,105	
7	0,990	1,110	10 (e)	8	0,991	1,112	6÷7 (e)
8	1,005	1,125	25 (e)	9	1,000	1,120	15 (e)
9	1,032	1,152	52 (e)	10	1,010	1,130	25 (e)
10	1,058	1,178	78 (e)	11	1,037	1,157	52 (e)
11	1,084	1,204	104 (e)	12	1,062	1,180	77 (e)
12	1,109	1,230	129 (e)	13	1,089	1,210	104 (e)
13	1,136	1,255	156 (e)	14	1,115	1,235	130 (e)
14	1,188	1,310	208 (e)	15	1,140	1,260	155 (e)
15	1,238	1,360	260 (e)	16	1,193	1,315	208 (e)
				17	1,245	1,365	260 (e)
				18	1,296	1,420	312 (e)

Ошибка при определении положения изломов не превышает 3 мэВ, энергий фононов — 10%.

Индекс «a» соответствует поглощению, «e» — эмиссии фононов.

точек изломов симметричны (см. рис. 2). Согласно формуле (1) этим свойством обладает единственная точка на шкале  $h\nu$ , соответствующая значению  $\varepsilon_{ge}$ . Отождествив положение точек  $A$  с  $\varepsilon_{ge}^{\parallel}$  и  $B$  с  $\varepsilon_{ge}^{\perp}$ , мы получили значения  $\varepsilon_{ge}$  в области 293—78 К. Для 293 К  $\varepsilon_{ge}^{\parallel} = 0,98$  эВ,  $\varepsilon_{ge}^{\perp} = 0,985$  эВ (см. таблицу), что заметно отличается от результатов работы [5]. Оказалось, что для всех температур величина  $\Delta = \varepsilon_{ge}^{\perp} - \varepsilon_{ge}^{\parallel} = 4 \div 5$  мэВ. Экспериментально наблюдаемая на уровне  $\alpha_0$  величина  $\Delta'$  (см. рис. 1) также равна  $\sim 4 \div 5$  мэВ. Такое совпадение означает, что в  $\text{CdAs}_2$  на краю поглощения не прямые переходы для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  происходят с участием фонона одной энергии. С помощью полученных зависимостей  $\varepsilon_{ge}^{\parallel}(T)$  и  $\varepsilon_{ge}^{\perp}(T)$  в области 78—293 К были определены температурные коэффициенты смещения ширины запрещенной зоны для не прямых переходов:  $\beta^{\parallel} = \beta^{\perp} \approx (5,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$  эВ/К.

Отметим, что квадратичная зависимость  $\alpha$  от  $h\nu$  наблюдается для  $\alpha > 40$  см $^{-1}$ , т. е. в областях  $h\nu$ , где выполняется условие  $h\nu - \varepsilon_g \approx \approx 0,1$  эВ  $\gg G$ , что согласуется с теорией Эллиотта [8].

Знание величин  $\varepsilon_{ge}$  позволило по положению точек изломов в спектрах  $\alpha^{2/3}(h\nu)$  определить энергии фононов, участвующих в переходах. В таблице приведены полученные значения  $k\Theta_i$  для 293 К и 78 К. Экспериментально установлено, что один и тот же набор фононов (для каждой поляризации свой) определяет оптические переходы в области 293—78 К. При этом величины низкоэнергетичных фононов зависят от поляризации:  $k\Theta(\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}) = 10$  и 25 мэВ;  $k\Theta(\mathbf{E} \perp \mathbf{C}) = 6 \div 7, 15$  и 25 мэВ. Аналогичные значения были получены при исследовании спектров решеточного поглощения и отражения в дальней ИК-области [9]. Интересно отметить, что значения  $k\Theta_{1 \div 4}$  для высокоэнергетичных фононов в пределах точности эксперимента кратны величине  $k\Theta_5 = 25$  мэВ; по видимому, благодаря этому их вклад заметен вплоть до 78 К. Край поглощения для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  определяется переходами с участием фонона одной энергии ( $k\Theta \approx 130$  мэВ), что и ожидалось, так как  $\Delta \approx \Delta'$ .

Используя найденные значения  $n$ ,  $\varepsilon_{ge}$  и  $k\Theta_i$ , проведем сравнение теории [8] с экспериментом. Для этого рассмотрим область  $\alpha(h\nu)$ , где наблюдаются только процессы с поглощением фононов. Примем в первом приближении, что матричные элементы  $C_i$ , отвечающие переходам с различными  $k\Theta_i$ , отличаются мало. Тогда для участков  $I$ , соответствующих поглощению  $k\Theta_{\min}$  (см. рис. 2), согласно (1)

$$\alpha_I(h\nu) = C \sum_{i=1}^N \frac{(h\nu - \varepsilon_{ge} + k\Theta_i)^{3/2}}{e^{x_i} - 1}, \quad (2)$$

где  $N=6$  для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $N=7$  для  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ . А на участках  $II$ , соответствующих испусканию  $k\Theta_{\min}$ ,

$$\alpha_{II}(h\nu) = \alpha_I(h\nu) + C \frac{(h\nu - \varepsilon_{ge} - k\Theta_{\min})^{3/2}}{1 - e^{-x_{\min}}}. \quad (3)$$

Наклоны зависимости  $\alpha^{2/3}(h\nu)$  на участках  $I, II$  с учетом (2), (3)

$$\varphi_I \equiv \left. \frac{d(\alpha_I^{2/3}(h\nu))}{d(h\nu)} \right|_{h\nu=\varepsilon_{ge}} = C^{2/3} \frac{\sum_{i=1}^N x_i^{1/2} / (e^{x_i} - 1)}{\left\{ \sum_{i=1}^N x_i / (e^{x_i} - 1) \right\}^{1/3}}, \quad (4)$$

$$\Phi_{II} \equiv \frac{d(\alpha_{II}^{2/3}(h\nu))}{d(h\nu)} \Big|_{h\nu = \varepsilon_{ge} + a} = C^{2/3} \left[ \frac{(a/kT - x_{\min})^{1/2}}{1 - e^{-x_{\min}}} + \sum_{i=1}^N \frac{(a/kT + x_i)^{1/2}}{e^{x_i} - 1} \right] \times \\ \times \left[ \frac{(a/kT - x_{\min})^{3/2}}{1 - e^{-x_{\min}}} + \sum_{i=1}^N \frac{(a/kT + x_i)^{3/2}}{e^{x_i} - 1} \right]^{-1/3}, \quad (5)$$

где  $(\varepsilon_{ge} + a)$  — произвольное значение энергии на участке II.

С помощью соотношений (4), (5) и с использованием значений  $k\Theta_i$  (таблица) были рассчитаны величины  $\gamma = \Phi_{II}/\Phi_I$ : при 293 К  $\gamma^{\parallel} = 1,58$ ,  $\gamma^{\perp} = 1,42$ . Наклоны зависимости  $\alpha^{2/3}(h\nu)$  на участках I, II ( $\Phi_{I, II, \text{exp}}$ ) были также определены непосредственно из кривых 1, 2 рис. 2 и затем получены величины  $\gamma_{\text{exp}}^{\parallel} \approx 1,53$ ,  $\gamma_{\text{exp}}^{\perp} \approx 1,47$ . Хорошее совпадение между расчетными и экспериментальными значениями  $\gamma$  наблюдается во всем интервале 293—78 К и дает основание полагать, что  $\Phi_{I, II} \approx \Phi_{I, II, \text{exp}}$ . Учитывая это, с помощью соотношений (4) и (5) были вычислены коэффициенты  $C$ :  $C^{\parallel} = 67$ ,  $C^{\perp} = 36 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-3/2}$ ,  $(C^{\parallel}/C^{\perp})^{2/3} = 1,51$ . Так как на краю поглощения для обеих поляризаций наблюдаются переходы с участием фононов одинаковой энергии, а  $\varepsilon_{ge}^{\perp} - \varepsilon_{ge}^{\parallel} \ll k\Theta_{1+4}$ , то отношение наклонов кривых 1, 2 (рис. 2) на соответствующих участках должно быть равно  $\sim (C^{\parallel}/C^{\perp})^{2/3}$ . Действительно, сравнение кривых 1, 2 дает величину  $(C^{\parallel}/C^{\perp})_{\text{exp}}^{2/3} = 1,5$ , близкую к рассчитанной.

В результате проведенных исследований показано, что край собственного поглощения  $\text{CdAs}_2$  определяют не прямые переходы с участием экситонных состояний. Оценена энергия связи экситона. В интервале температур 293—78 К для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  определены величины  $\varepsilon_{ge}$  и энергии фононов, участвующих в переходах. Показано, что поведение спектров  $\alpha(h\nu)$  хорошо описывается теорией Эллиотта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В. Б., Шевченко В. Я., Гринберг Я. Х., Соболев В. В. Полупроводниковые соединения группы  $A^2B^5$ . М., 1978.
2. Сырбу Н. П. Оптоэлектронные свойства соединений группы  $A^2B^5$ . Кишинев, 1983.
3. Полягалов Ю. И., Поплавной А. С. // Тез. докл. Всесоюз. координационно-го совещ. «Материаловедение полупроводниковых соединений группы  $A^2B^5$ ». Ужгород, 1978. С. 54.
4. Соболев В. В., Поплавной А. С., Полягалов Ю. И. // ФТП. 1984. 18, № 4. С. 760.
5. Turner W. I., Fischler A. S., Reese W. E. // J. Appl. Phys. Suppl. 1961. 32, N 10. P. 2241.
6. Маренкин С. Ф., Раухман А. М., Пишиков Д. И., Лазарев В. Б. // Неорганические материалы. 1992. 28, № 9. С. 1813.
7. Морозова В. А., Маренкин С. Ф., Семененя Т. В. и др. // Там же. 1994. 30, № 1. С. 33.
8. Elliott R. J. // Phys. Rev. 1957. 108. P. 1384.
9. Gregora I., Petzelt J. // Phys. Stat. Solidi. 1972. 49. P. 271.

Поступила в редакцию  
28.11.94