

211477L/1

Na prawach rękopisu

INSTYTUT FIZYKI
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PRE nr 11/79

OPTYCZNE BADANIA STRUKTURY
PASMOWEJ Zn_3As_2 i Zn_3P_2

Jan Misiewicz

/praca doktorska/

Słowa kluczowe:

półprzewodniki $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$,
właściwości optyczne,
struktura pasmowa.

WROCŁAW 1979

79071208013

Mgr inż. Jan Misiewicz

Instytut Fizyki

Politechniki Wrocławskiej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27

50-370 Wrocław

tel: 20-23-90

Praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki
Politechniki Wrocławskiej w ramach tematów: IM-116 i IM-132.

Promotor:

Doc.dr hab. Janusz M. Pawlikowski

Raport wpłynął do Redakcji w lutym 1979 r.

Promotorowi pracy, doc.dr hab. Januszowi M. Pawlikowskiemu składam serdeczne podziękowania za stałą opiekę naukową i wszechstronną pomoc w trakcie wykonywania pracy.

Serdecznie dziękuję również prof. W. Wojciechowskiemu za opiekę w początkowym okresie pracy, a Dr F. Królickiemu za dostarczenie kryształów Zn_3As_2 i Zn_3P_2 .

Dr P. Becli oraz pozostałym Koleżankom i Kolegom z Zespołu Fizyki Półprzewodników dziękuję za pomoc i współpracę w trakcie wykonywania pomiarów.

SPIS TREŚCI

	str.
1. WSTĘP	5
2. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO Z PÓŁPRZEWODNIKIEM	7
2.1. Stałe optyczne półprzewodnika	7
2.2. Funkcja łącznej gęstości stanów i punkty krytyczne	10
2.3. Stałe optyczne w pobliżu punktów krytycznych ..	16
3. FIZYCZNE WŁAŚCIWOŚCI Zn_3As_2 i Zn_3P_2	20
3.1. Właściwości Zn_3As_2	20
3.2. Właściwości Zn_3P_2	25
4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	29
4.1. Przygotowanie próbek	29
4.2. Aparatura pomiarowa	31
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW	35
5.1. Pomiary absorpcji Zn_3As_2	35
5.2. Pomiary absorpcji Zn_3P_2	55
5.3. Pomiary odbicia od Zn_3As_2	72
5.4. Pomiary odbicia od Zn_3P_2	78
5.5. Uwagi o strukturze energetycznej Zn_3As_2 i Zn_3P_2	84
5.5.1. Przerwa energetyczna Zn_3As_2	85
5.5.2. Przerwa energetyczna Zn_3P_2	89
5.5.3. Analiza widm odbicia Zn_3As_2 i Zn_3P_2	96
6. WNIOSKI KONCOWE	100
LITERATURA	102

1. WSTĘP

Stale rosnące zapotrzebowanie przemysłu elektronicznego na nowe materiały półprzewodnikowe pociąga za sobą rozwój badań podstawowych w tym zakresie. W wielu ośrodkach na świecie poszukuje się nowych związków półprzewodnikowych lub szuka nowych interesujących właściwości w już poznanych materiałach.

Stosunkowo słabo poznaną, aczkolwiek obiecującą grupę materiałów tworzą związki arsenu i fosforu z cynkiem i kadmem zebrane w Tabeli I.

Tabela I.
Półprzewodnikowe związki /i roztwory stałe/ cynku i kadmu z fosforem i arsenem [1].

	Zn		Cd
P	Zn_3P_2 ZnP_2	$Zn_3P_2-Cd_3P_2$ ZnP_2-CdP_2	Cd_3P_2 CdP_2, CdP_4
	$Zn_3P_2-Zn_3As_2$ ZnP_2-ZnAs_2	$Zn_3P_2-Cd_3As_2$ $Cd_3P_2-Zn_3As_2$ ZnP_2-CdAs_2 CdP_2-ZnAs_2	$Cd_3P_2-Cd_3As_2$ CdP_2-CdAs_2
As	Zn_3As_2 $ZnAs_2$	$Zn_3As_2-Cd_3As_2$ $ZnAs_2-CdAs_2$	Cd_3As_2 $CdAs_2$

Badania tych związków mają w Politechnice Wrocławskiej wieloletnią tradycję. Rozpoczęte zostały w Instytucie Chemii Nieorganicznej pod kierunkiem prof. W.Trzebiatowskiego

a następnie rozwinięte przez prof. Żdanowicza w Instytucie Fizyki, gdzie są aktualnie kontynuowane. Niniejsza praca stanowi fragment tych badań.

Podstawowe właściwości fizyczne oraz zestawienie prac dotyczących związków $A^{II}B^V$ zawierają pozycje [1-3], a także, częściowo, prace [4-7]. Wśród związków $A^{II}B^V$ przedstawionych w Tabeli I największym zainteresowaniem cieszy się podgrupa $A_3^{II}B_2^V$ tzn. związki Cd_3As_2 , Cd_3P_2 , Zn_3As_2 i Zn_3P_2 oraz ich kryształy mieszane. Spośród tych czterech związków najsłabiej poznane są w chwili obecnej Zn_3As_2 i Zn_3P_2 , choć w ostatnim okresie daje się zauważyć wzrost zainteresowania tymi półprzewodnikami; Zn_3As_2 głównie jako składnikiem mieszanych kryształów $Cd_{3-x}Zn_xAs_2$ /patrz np. [7-10]/ a Zn_3P_2 jako obiecującym materiałem na detektory fotoelektryczne i baterie słoneczne /patrz np. [11-12]/.

Struktura pasmowa obu tych związków w zasadzie nie jest znana. Obliczenia teoretyczne przedstawione w [13] opierają się na przyjęciu nierealnej, bardzo uproszczonej struktury krystalicznej oraz nie uwzględniają oddziaływania spin-orbita, przez co praktycznie nie nadają się do dokładnej interpretacji danych doświadczalnych. W eksperymentalnych badaniach struktury energetycznej tych związków sytuacja jest podobnie niekorzystna.

W przypadku Zn_3As_2 krawędź absorpcji podstawowej znana jest dla materiału litego [14] tylko w dużym przybliżeniu, a dla cienkich warstw tego związku tylko w zakresie $10^3-10^5 \text{ cm}^{-1}$ [15,16], przy czym dane we wszystkich cytowanych pracach odnoszą się tylko do temperatury pokojowej. Ponadto autorzy kilku innych prac [17-20] podają wartości przerwy energetycznej $/E_g/$

w 300 K uzyskane z pomiaru transmisji, nie opisując jednak krawędzi absorpcji ani sposobu określania E_g . W pracy [21] autorzy otrzymali wartość przerwy energetycznej Zn_3As_2 z pomiarów termoodbicia w 300 K. Przedstawione w powyższych pracach wartości E_g wykazują przy tym dość znaczne rozbieżności /patrz rozdział 5.5/.

W Zn_3P_2 badano krawędź absorpcji dla $\alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ w 293 i 77 K [22], jednak wyniki tej pracy budzą szereg wątpliwości, zwłaszcza w zestawieniu z rezultatami uzyskanymi ostatnio /patrz rozdział 5.5/. W zakresie pomiarów współczynnika odbicia od tych związków sytuacja jest podobna. Pomiary odbicia od Zn_3P_2 prezentują jedynie prace [12,22], natomiast od Zn_3As_2 prace [23,24]; przybliżone wyniki pomiarów dla cienkich warstw opisano w [15].

W takiej sytuacji wydawało się celowym dokonanie badań krawędzi absorpcji na monokrystalicznych próbkach Zn_3As_2 i Zn_3P_2 w zakresie temperatur 5-300 K oraz przedyskutowanie subtelnej struktury tej krawędzi. Przeprowadzono także badania spektralnych zależności współczynników odbicia dla znalezienia pozostałych możliwych przejść optycznych w badanym zakresie energii. Przedyskutowano także wstępne propozycje struktur pasmowych tych półprzewodników.

2. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO Z PÓŁPRZEWODNIKIEM

2.1. Stałe optyczne półprzewodnika

Optyczne badania struktury pasmowej opierają się na wykorzystaniu związków pomiędzy własnościami optycznymi i strukturą pasmową półprzewodnika. Własności optyczne półprzewodnika

opisane są za pomocą zespolonej stałej dielektrycznej 25-28

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad /1/$$

przy czym

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad /2/$$

i

$$\epsilon_2 = 2nk$$

We wzorach /1/ i /2/ n oznacza współczynnik załamania, a k -
- współczynnik ekstynkcji. Wielkości n i k noszą nazwę stałych
optycznych materiału i konstrytuują zespolony współczynnik
załamania

$$\hat{n} = n - ki \quad /3/$$

Wprowadza się również współczynnik pochłaniania /absorpcji/ α
zdefiniowany jako stosunek strumienia energii pochłoniętego
w jednostce czasu przez jednostkową objętość materiału do wiel-
kości strumienia padającego. Jest on związany ze współczynnikiem
ekstynkcji wzorem

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad /4/$$

gdzie λ oznacza długość fali promieniowania elektromagne-
tycznego. Części: rzeczywista i urojona stałej dielektrycznej
są ze sobą związane znaną relacją Kramersa-Kroniga /np. [27] /

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad /5/$$

gdzie P - oznacza wartość główną całki a ω - częstość promie-
niowania.

Analogiczna zależność występuje pomiędzy n i k

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad /6/$$

Zależność /6/ oznacza, że znając w szerokim zakresie ω współczynnik ekstynkcji k można dla dowolnego ω określić współczynnik załamania n . W praktyce wartości k udaje się wyznaczyć doświadczalnie jedynie w stosunkowo wąskim zakresie ω / $\hbar\omega \approx E_g$ /. Dla znalezienia n i k w szerokim zakresie wygodniej jest wykorzystać spektralną zależność współczynnika odbicia R / R jest to stosunek strumienia energii odbitego od powierzchni materiału do wielkości strumienia padającego na powierzchnię/. Dla prostopadłego padania fali współczynnik odbicia R wyraża się znanym wzorem

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad /7/$$

Aby z zależności $R / \omega /$ wyznaczyć współczynniki n i k , wprowadza się tzw. zespolony współczynnik odbicia /patrz np. [27] /

$$r = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} = |r| e^{i\theta} \quad /8/$$

gdzie $|r| = R$ a $\operatorname{tg} \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 + 1}$.

Kąt θ wyznacza się z relacji dyspersyjnej podanej przez Jahodę [29] :

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad /9/$$

Znając w szerokim zakresie zależność R/ω / można za pomocą odpowiedniej procedury obliczeniowej wynikającej ze wzorów /8/ i /9/ wyznaczyć wartość n i k .

Spośród przedstawionych powyżej wielkości możemy bezpośrednio zmierzyć jedynie R/ω /, /w zakresie małego pochłaniania można wyznaczyć wprost również współczynnik załamania n np. metodą pryzmatu [28] /. Współczynnik pochłaniania α możemy wyznaczyć z pomiaru przepuszczalności /transmisji/ T , czyli wartości stosunku strumienia energii przechodzącego przez materiał do wielkości strumienia padającego. Związek pomiędzy tymi wielkościami można przedstawić następująco /np. [27] /:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d) (1 + \frac{k^2}{n^2})}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad /10/$$

gdzie d oznacza grubość mierzonej próbki. Wzór /10/ jest słuszny przy prostopadłym padaniu promieniowania na próbkę i przy zaniechaniu efektów interferencyjnych /wielokrotne odbicia w próbce/. W większości przypadków $k^2 \ll n^2$ [28] i wzór /10/ przyjmuje znaną postać

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad /11/$$

Jeśli dodatkowo spełniony jest warunek $R^2 \cdot \exp(-2\alpha d) \ll 1$ /zachodzi on dla dostatecznie grubych próbek/, otrzymujemy najprostszą postać

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad /12/$$

Znając zatem d i dokonując pomiarów R/ω / i T/ω / możemy wyznaczyć spektralną zależność α/ω / .

2.2. Funkcja łącznej gęstości stanów i punkty krytyczne

Aby wyjaśnić oddziaływanie fali elektromagnetycznej z półprzewodnikiem należy znaleźć związek stałej dielektrycznej

/ a więc stałych optycznych/ z prawdopodobieństwem przejścia elektronów ze stanu podstawowego /np. z pasma walencyjnego/ do stanu końcowego /np. w paśmie przewodnictwa/ pod wpływem oddziaływania tej fali. Przejście elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest wynikiem zaburzenia wywołanego przez potencjał wektorowy fali dany wzorem /dla przypadku fali płaskiej/

$$\vec{A} = A \vec{a} \exp[i \vec{q} \vec{r} - \omega t] + C.C. \quad /12/$$

gdzie $\vec{a}$ - oznacza wektor polaryzacji w kierunku pola elektrycznego, $\vec{q}$ - wektor falowy w kierunku propagacji fali, C.C. - zaś wyrażenie zespolone sprzężone. Całkowity Hamiltonian elektronu w kryształach ma postać

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \quad /13/$$

gdzie $\vec{p}$ jest operatorem pędu a $V(\vec{r})$ periodycznym potencjałem kryształu. W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń pozostaje człon liniowy opisujący zaburzenie wprowadzone przez falę elektromagnetyczną

$$H(\vec{r}, t) = \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad /14/$$

Ponieważ w praktyce interesuje nas absorpcja, pomijamy więc część zespoloną sprzężoną w wyrażeniu /12/, która opisuje emisję promieniowania.

Prawdopodobieństwo przejścia elektronu o wektorze falowym $\vec{k}$ z pasma walencyjnego do stanu opisywanego wektorem $\vec{k}'$ w paśmie przewodnictwa wyraża się wzorem [27]

$$W(\omega, t, \vec{k}, \vec{k}') = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_0^t dt' \int_V d\vec{r} \psi_c^*(\vec{k}', \vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{p} \psi_v(\vec{k}, \vec{r}) \right|^2 \quad /15/$$

gdzie ψ_v oznacza funkcję Blocha elektronu o energii E_v w pasmie walencyjnym

$$\psi_v(\vec{k}, \vec{r}) = \exp\left(-i \frac{E_v(\vec{k})}{\hbar} t\right) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cdot U_v(\vec{k}, \vec{r}) \quad /16/$$

a ψ_c analogiczną funkcję elektronu w pasmie przewodnictwa. Podstawiając do wyrażenia /15/ odpowiednie postacie ψ_v i ψ_c oraz wzór /12/ otrzymujemy

$$W(\omega, \vec{k}, \vec{k}') = \left(\frac{e}{m}\right)^2 A_0^2 \left| \int_0^t dt' \exp\left[i \frac{E_c(\vec{k}') - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega}{\hbar} t'\right] M_{vc} \right|^2 \quad /17/$$

gdzie

$$M_{vc} = \int_V d\vec{r} \exp\left[-i(\vec{k} - \vec{g}) \cdot \vec{r}\right] U_c^*(\vec{k}, \vec{r}) \cdot \vec{a} \cdot \nabla \exp\left[i\vec{k}\vec{r}\right] U_v(\vec{k}, \vec{r}) \quad /18/$$

Prawdopodobieństwo przejścia w jednostce czasu i na jednostkę objętości $W/\omega, \vec{k}, \vec{k}'$ uzyskane z wyrażenia /17/ można przekształcić [30] do postaci dogodniejszej do interpretacji:

$$W(\omega, \vec{k}, \vec{k}') = 4\pi\hbar \left(\frac{e}{m}\right)^2 A_0^2 \int_{\Omega} \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} \left| M_{vc} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad /19/$$

gdzie Ω oznacza objętość komórki elementarnej. Obecność delty Diraca δ określa tutaj pierwszą regułę wyboru wynikającą z zasady zachowania energii. Prawdopodobieństwo przejścia $W/\omega, \vec{k}, \vec{k}'$ jest różne od zera tylko wtedy, gdy $E_c - E_v = \hbar\omega$. Z niezmienniczości funkcji u_v i u_c względem operacji translacji wynika ponadto, że wyrażenie M_{vc} znika zawsze, z wyjątkiem przypadków, gdy

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \quad /20/$$

Warunek ten wyraża zasadę zachowania pędu dla układu. Ponieważ liczba falowa fotonu $|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ w zakresie światła widzialnego wynosi $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$, zaś $|\vec{k}|$ i $|\vec{k}'|$ są rzędu 10^8 cm^{-1} , zatem $\vec{q}$ można w wyrażeniu /20/ zaniedbać. Wynika stąd, że przy zaburzeniu typu /14/ będą dozwolone przejścia z zachowaniem $\vec{k}$ czyli tzw. przejście proste. Należy dodać, że uwzględnienie członów wyższych rzędów zaburzenia prowadzi do uzyskania skończonego prawdopodobieństwa przejść skośnych z udziałem fononów /patrz niżej/. Ponieważ wyrażenie /19/ jest sumą wszystkich przejść prostych pomiędzy parami pasm, gdy różnice energii między nimi wynosi $\hbar\omega$, można je więc związać z energią pochłoniętą przez jednostkową objętość materiału.

Korzystając z własności funkcji δ oraz tego, że M_{vc} dane przez /18/ słabo zależy od $\vec{k}$, wzór /19/ przekształca się do postaci

$$W_{vc} = \int_S \frac{1}{4\pi^3} \frac{ds |\vec{M}_{vc}|^2}{|\nabla_{\vec{k}}(E_c - E_v)|} \Big|_{E_c - E_v = \hbar\omega} \quad /21/$$

gdzie ds jest elementem powierzchni S określonej w przestrzeni $\vec{k}$ równaniem

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = \hbar\omega$$

Wyrażenie M_{vc} ma mały wpływ na kształt funkcji W , natomiast funkcja

$$J_{vc} = \int_S \frac{1}{4\pi^3} \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}}(E_c - E_v)|} \Big|_{E_c - E_v = \hbar\omega} \quad /22/$$

zwana funkcją łącznej gęstości stanów, szczególnie silnie zmienia się w pobliżu pewnych punktów strefy Brillouina nazywanych punktami krytycznymi. Ze wzoru /22/ widać, że funkcja J_{vc} ma osobliwości zwane osobliwościami Van Hove'a [31] gdy:

$$\nabla_k (E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k})) = 0 \quad /23/$$

czyli

$$\nabla_k E_c(\vec{k}) = \nabla_k E_v(\vec{k}) = 0 \quad /24a/$$

lub

$$\nabla_k E_c(\vec{k}) = \nabla_k E_v(\vec{k}) \neq 0 \quad /24b/$$

Osobliwości typu /24a/ pojawiają się w punktach strefy Brillouina o najwyższej symetrii, a osobliwości typu /24b/ mogą pojawić się o dowolnym punkcie przestrzeni $\vec{k}$ [31,32].

Analityczne własności funkcji J_{vc}/ω w pobliżu punktów krytycznych są lepiej widoczne po rozwinięciu zależności $E_c/\vec{k} - E_v/\vec{k}$ w szereg wokół punktu krytycznego $\vec{k}_0$, któremu odpowiada odstęp energetyczny pomiędzy pasmem przewodnictwa i walencyjnym E_0 .

Zaniedbując wyrazy wyższych rzędów otrzymujemy:

$$E_c - E_v = E_0 + \sum_{i=1}^3 a_i (k_i - k_{0i})^2 \quad /25/$$

W zależności od znaku współczynników a_i można otrzymać cztery rodzaje punktów krytycznych /patrz tabela II oraz rys.1/.

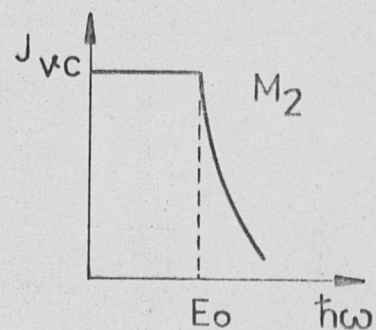
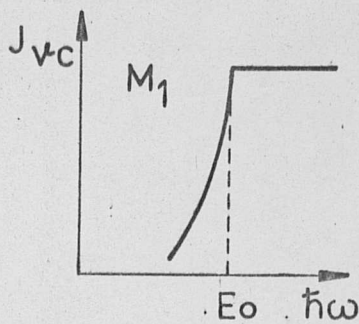
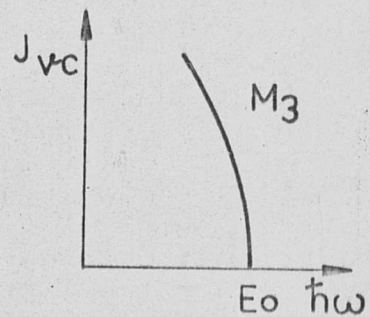
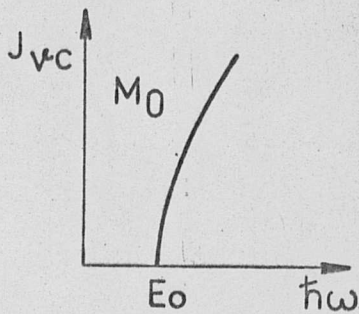
Z rysunku 1 widać, że pojedyncze osobliwości nie mogą tworzyć maksimów w funkcji łącznej gęstości stanów, a tylko krawędzie.

Maksimum J_{vc} można otrzymać przy użyciu osobliwości M_1 i M_2 i to tylko wtedy, gdy dla obydwu typów punkt krytyczny będzie

Tabela II

Funkcja łącznej gęstości stanów dla różnych punktów krytycznych

Typ punktu krytycznego	Oznaczenie	a_1	a_2	a_3	J_{vc}	
					$E < E_0$	$E > E_0$
Minimum	M_0	+	+	+	0	$C/E-E_0/^{1/2}$
Punkt siodłowy	M_1	+	+	-	$C_1-C_1'/E_0-E_1/^{1/2}$	C_1
Punkt siodłowy	M_2	+	-	-	C_2	$C_2-C_2'/E_1-E_0/^{1/2}$
Maksimum	M_3	-	-	-	$C_3/E_0-E_1/^{1/2}$	0



Rys.1. Zależność funkcji łącznej gęstości stanów od energii dla różnych typów punktów krytycznych.

przypadał dla tej samej energii E_0 . Punkty siódkowe M_1 i M_2 mogą występować przy spełnieniu dowolnego z warunków /24/, natomiast osobliwości typu M_0 i M_3 mają miejsce tylko wtedy, gdy zachodzi warunek /24a/. W półprzewodniku z prostą przerwą energetyczną, krawędź absorpcji podstawowej /dla $h\omega \approx E_g$ / odpowiada punktowi krytycznemu typu M_0 [26].

2.3. Stałe optyczne w pobliżu punktów krytycznych

Proste obliczenia pokazują, że urojoną część stałej dielektrycznej ϵ_2 można przedstawić w postaci /np. [27] /:

$$\epsilon_2 = \frac{8\hbar^2 \pi e^2}{\epsilon_0 m^2 \omega^2} \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} |M_{vc}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad /26/$$

natomiast współczynnik absorpcji wyraża się wzorem [30,33] :

$$\alpha(\omega) = \frac{8\hbar^2 \pi e^2}{m^2 n c \omega} \int \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} |M_{vc}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad /27/$$

Z przedstawionych zależności widać, że ϵ_2 i α mają mocno zbliżoną zależność od ω oraz posiadają kształt i własności funkcji J_{vc} . Ze związków dyspersyjnych wynika ponadto, że tam gdzie wystąpi krawędź wzrostu ϵ_2 , tam ϵ_1 będzie miało maksimum i na odwrót. Reguła ta jest również prawdziwa dla k i n . Rzeczywiste położenie maksimów w zależności ϵ_1/ω / lub n/ω / może być nieznacznie zmodyfikowane przez wielkość $\omega^{-1} M_{vc}^2$.

Analiza zachowania się stałych optycznych n i k w pobliżu punktów krytycznych ma szczególnie istotne znaczenie dla interpretacji widma współczynnika odbicia w zakresie $h\omega > E_g$.

Struktura widma odbicia jest bardzo podobna w formie do widma ϵ_2/ω / z tym, że widma te są przesunięte na skali energii w przybliżeniu o szerokość obserwowanych maksimów tzn. zwykle o wartość 0.1-0.4 eV [27,32].

Aby wyciągnąć wnioski dotyczące energii przejść trzeba w zasadzie przeliczyć R/ω / na ϵ_2/ω / lub k/ω /, jednak ze względu na podobieństwo pomiędzy kształtem widm R/ω / i ϵ_2/ω / można wysnuć niektóre wnioski dotyczące struktury pasmowej bezpośrednio z zależności R/ω / [33]. Dla najprostszego modelu półprzewodnika tzn. półprzewodnika, w którym minimum pasma przewodnictwa i maksimum pasma walencyjnego znajdują się w tym samym punkcie strefy Brillouina oraz:

- oba pasma w pobliżu ekstremów są paraboliczne i mają symetrię sferyczną,
- wszystkie stany pasma walencyjnego są zajęte a wszystkie stany pasma przewodnictwa puste,

możemy/korzystając ze wzorów /27/, /22/ i /18// przedstawić współczynnik absorpcji w postaci [34,35]:

$$\alpha = \begin{cases} \frac{e^2 (2m_r)^{3/2} |P_{vc}|^2 (\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{2\pi n m^2 \hbar^2 \epsilon_0 c \hbar\omega} & \text{dla } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{dla } \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad /28/$$

gdzie P_{vc} to uśredniony ze względu na różne polaryzacje wektora $\vec{a}$ element macierzowy M_{vc} , a $m_r = /m_n m_p / / m_n + m_p /^{-1}$ to zredukowana masa efektywna, gdzie m_n - masa efektywna elektronów w paśmie przewodnictwa a m_p - masa efektywna dziur w paśmie walencyjnym.

Wzór /28/ zapisywany bywa również w postaci

$$\alpha = \frac{e^2 (2m_r)^{3/2} f_{vc} (\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{4\pi n m \hbar^2 \epsilon_0 c} \quad /29/$$

gdzie

$$f_{vc} = \frac{2 |P_{vc}|^2}{m \hbar \omega} \quad /30/$$

to tak zwana siła oscylatora. W analogii do widm atomowych przyjmuje się często że $f_{vc} \approx 1$ [34,35].

Element macierzowy P_{vc} może okazać się równy zero. W takim przypadku analiza prowadzi do współczynnika absorpcji /dla $\hbar\omega > E_g$ / wyrażonego wzorem

$$\alpha = \frac{e^2 (2m_r)^{5/2} f'(\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{6\pi n c m^2 \hbar^2 \epsilon_0 \hbar\omega} \quad /31/$$

Takie przejścia nazywamy przejściami prostymi wzbronionymi, w odróżnieniu od przejść prostych dozwolonych [34].

Jeżeli w hamiltonianie /13/ uwzględnimy w rachunku zaburzeń wyrazy wyższego rzędu, opisujące oddziaływanie elektronów z fotonami przy udziale fononów, otrzymamy prawdopodobieństwa przejść nie stosujących się do warunku /20/. Zasada zachowania wektora falowego przez elektrony zostaje spełniona dzięki oddziaływaniu z fononami. Energia elektronów zmienia się głównie na skutek oddziaływania z fotonami a pęd /wektor falowy/ w wyniku oddziaływania z fononami. Przejścia takie, oczywiście mniej prawdopodobne od przejść prostych ze względu na udział dodatkowej quasicząstki-fononu, noszą nazwę przejść skośnych. Zachodzą one łącznie z emisją lub absorpcją jednego lub więcej fononów. W wyniku obliczeń analogicznych jak dla przejść prostych otrzymujemy następujące wyrażenie na współczynnik

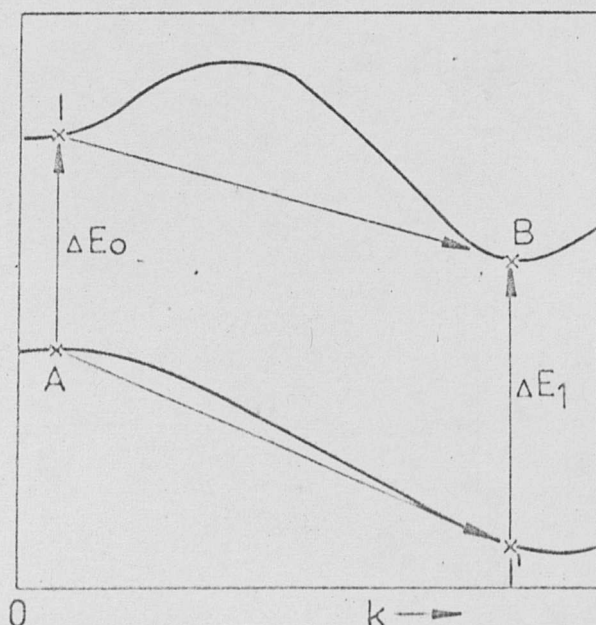
absorpcji [26,34] dla tych przejść:

$$\alpha = \frac{C(\hbar\omega + E_p - E_g)^2}{\exp(\frac{E_p}{kT}) - 1} + \frac{C(\hbar\omega - E_p - E_g)^2}{1 - \exp(-\frac{E_p}{kT})} \quad /32/$$

Pierwszy człon związany jest z absorpcją fononu o energii E_p i powinien być przyjęty jako równy zero dla $\hbar\omega < E_g - E_p$. Drugi człon odpowiada emisji fononu i powinien być przyjęty jako równy zero dla $\hbar\omega < E_g + E_p$. Wielkość C wyraża się następująco

$$C = \frac{Me^2 \cdot E_p}{\hbar\omega \cdot 32\pi\epsilon_0 m \hbar c n} \left[\frac{m_p^{3/2} \cdot \Delta E_0}{m_n^{1/2} (l_{co} k T_0)} \cdot \frac{f_c}{(\Delta E_0 - \hbar\omega)^2} + \frac{m_n^{3/2} \cdot \Delta E_1}{m_p^{1/2} (l_{vo} k T_0)} \cdot \frac{f_v}{(\Delta E_1 - \hbar\omega)^2} \right] \quad /33/$$

gdzie M to ilość ekwiwalentnych ekstremów w pasmach, f_v , f_c - siła oscylatora dla przejścia z I' do B/A do I/ /patrz rys.2/, l_{vo} , l_{co} - średnia droga swobodna dziur w pasmie walencyjnym przy rozpraszaniu na modzie akustycznym dla temperatury T_0 /elektronów w pasmie przewodnictwa/.



Rys.2. Schemat przejść skośnych z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa

W większości półprzewodników wyrażenie $|\Delta E_0 - \hbar\omega|^2$ jest znacznie mniejsze od $|\Delta E_1 - \hbar\omega|^2$ tak, że przejścia przez stan I' wnoszą nieznaczny wkład do współczynnika absorpcji.

Teoretycznie rozważa się również przejścia skośne wzbronione w analogii do przejść prostych wzbronionych. Przejścia te są jednak mało prawdopodobne i na ogół nie spotykane w eksperymencie, w związku z czym nie będą tutaj przedstawione.

Analiza uzyskanych z eksperymentu zależności α/ω w oparciu o wzory /28/, /31/, /32/ pozwala z dostatecznie dobrą wiarygodnością określać charakter przejść podstawowych, a więc typ przerwy energetycznej oraz jej wartość. W przypadku uzyskania jakościowej zgodności tak zinterpretowanych wyników doświadczalnych z wyznaczoną teoretycznie strukturą pasmową, dokładną analizę przeprowadza się wykorzystując procedury dopasowujące /patrz np. [26,28,35]/.

3. FIZYCZNE WŁAŚCIWOŚCI Zn_3As_2 i Zn_3P_2

3.1. Właściwości Zn_3As_2

Termodynamiczne własności Zn_3As_2 badano w pracach [17,36-40]. Strukturze krystalicznej i przejściom fazowym poświęcone są prace [41-48]. W pracy [49] badano długości wiązań chemicznych w Zn_3As_2 i stopień ich jonowości.

Cynk tworzy z arsenem dwa trwałe związki chemiczne: Zn_3As_2 i ZnAs_2 . Rys.3 przedstawia układ fazowy cynk-arsen [1]. Najnowsze i najobszerniejsze dane dotyczące struktury krystalicznej zawarte są w pracach [46,47]. Autorzy potwierdzają istnienie trzech faz strukturalnych α , α' , β . Parametry tych faz zestawiono w tabeli III.

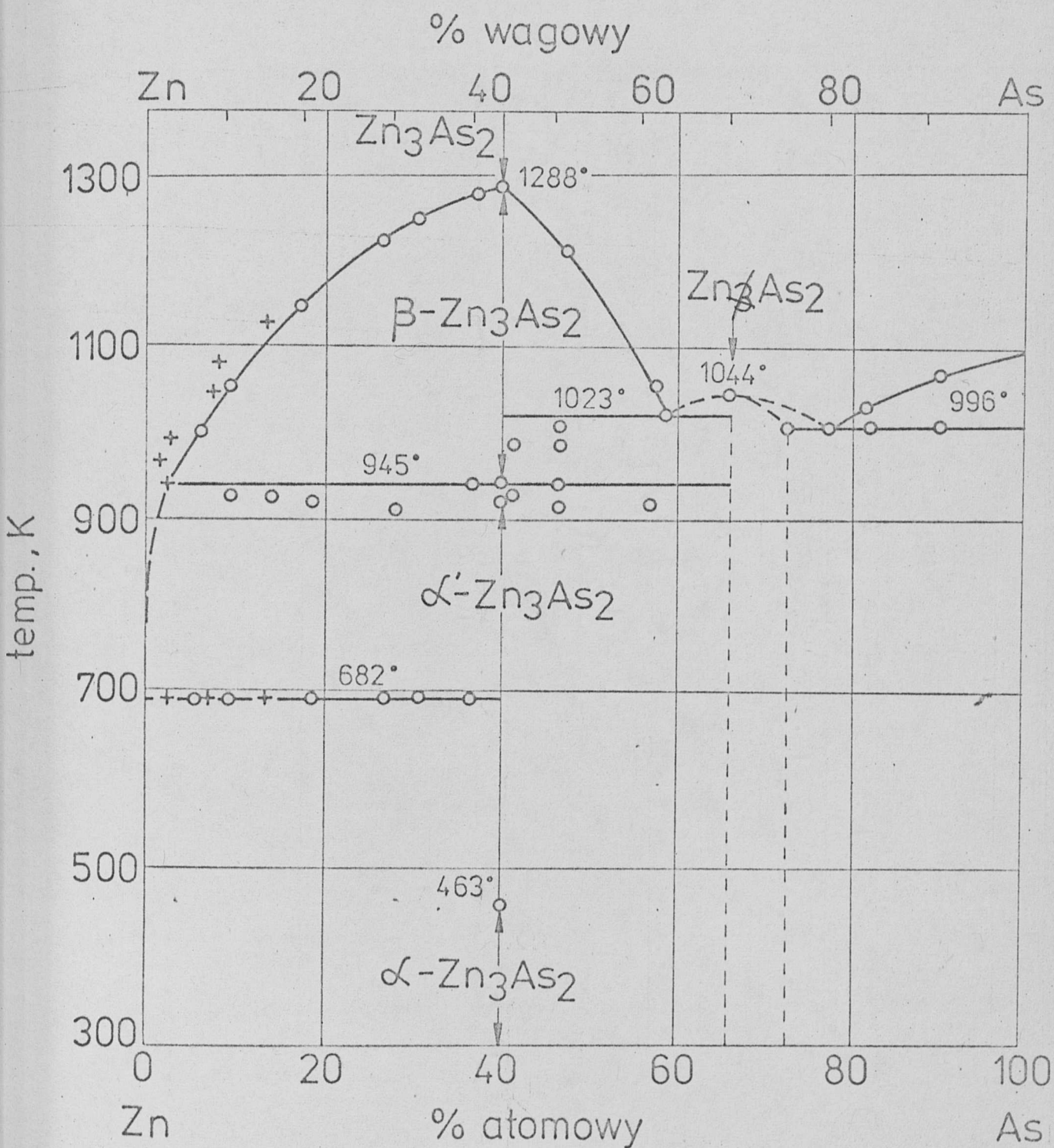
Tabela III.

Parametry faz Zn_3As_2 wg. [46,47].

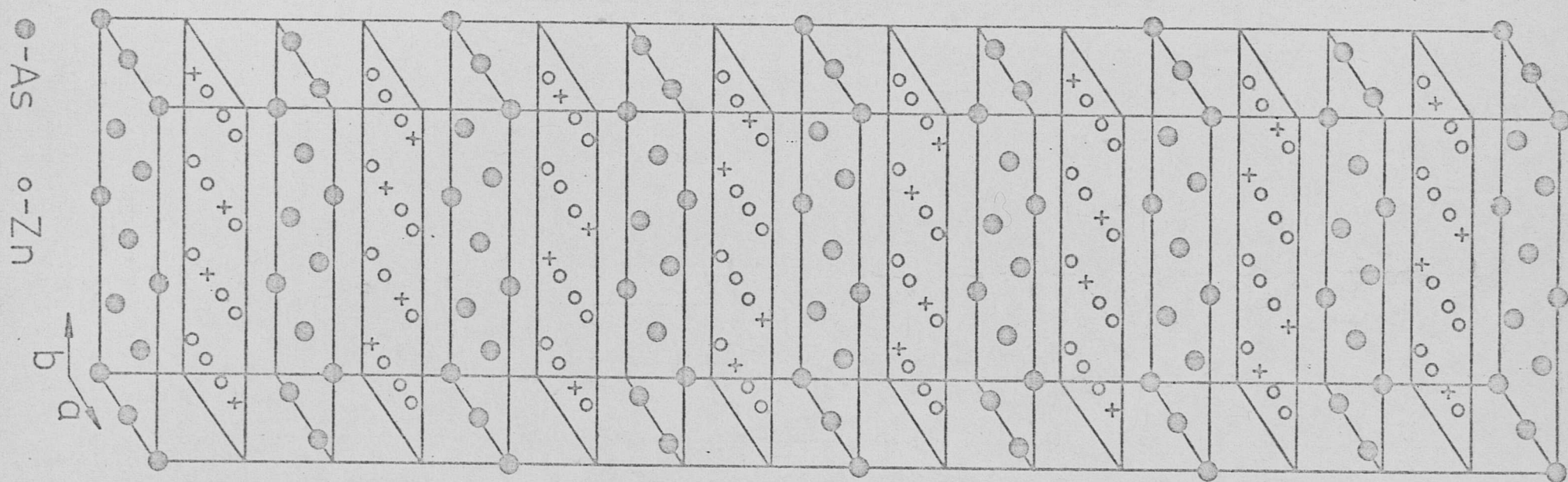
faza	układ krystalograficzny	stałe sieciowe / 10^{-10}m /	temperatura egzystencji /K/
α	tetragonalny I	$a=11.778$ $c=23,643$	$\div 463$
α'	tetragonalny P	$a=11.789$ $c=23,635$	$413 \div 945$
β	regularny F	$a=5,959$	$945 \div 1288$

Według ostatnich badań [47] struktura krystaliczna Zn_3As_2 jest opisywana grupą przestrzenną $I4_1cd$. Taka struktura była sugerowana w [48] na podstawie badań bliźniaczego związku Cd_3As_2 . Komórka elementarna Zn_3As_2 przedstawiona na rys.4 jest wewnętrznie centrowana i zawiera 160 atomów /96 atomów Zn i 64 atomy As/. Atomy arsenu położone są na ośmiu równoległych płaszczyznach prostopadłych do osi c, natomiast atomy cynku znajdują się na płaszczyznach położonych w połowie odległości między dwoma sąsiednimi płaszczyznami z atomami arsenu. Każdy atom Zn jest tetraedrycznie otoczony przez atomy As, natomiast atomy As są otoczone przez atomy Zn znajdujące się w sześciu z ośmiu naroży sześcianu. W każdej komórce występują więc 32 tetraedryczne luki w sieci As niezajęte przez Zn.

Badania elektrycznych własności pokazują, że Zn_3As_2 jest zawsze półprzewodnikiem typu p [14,20,50-61]. Dopiero powyżej temperatury 670 K zaczyna się pojawiać przewodnictwo samoistne [52]. Koncentracja nośników /dziur/ w temperaturze pokojowej



Rys.3. Układ fazowy cynk - arsen [1]



Rys.4. Układ atomów w komórce elementarnej α - Zn_3As_2 wg. [47], + oznacza lukę tetraedryczną nie obsadzoną atomem cynku. Oś c wydłużono dwukrotnie

Tabela IV. Podstawowe własności fizyczne Zn_3As_2

Własność	Wartość liczbową	literatura, uwagi
Ciężar cząsteczkowy	345.95	
Temperatura topnienia/K/	1288	[1]
Oporność właściwa $/\Omega \cdot m/$	0,01 0,008	[52] [54,55] } 300 K
Sila termoelektryczna $/\frac{mV}{K}/$	+0,2	[51] 300 K
Koncentracja nośników $/m^{-3}/$	$7,3 \times 10^{23}$ $7 \times 10^{21} \div 10^{24}$	[52] [60-61] } 300K
Ruchliwość nośników $/\frac{m^2}{Vs}/$ /dziur/	$1,7 \times 10^{-3}$ 5×10^{-3} 7×10^{-2}	[52] [54,55] } 300 K [54,55] 77 K
Szerokość przerwy energetycznej /eV/	0,86 1,1 1,0 0,93 1,0 1,01 1,1 0,99 0,95	[52] [9] [59] } elektr. cienkie warstwy elektr. [14] [17] [19] [20] [21] [15,16] } opt. cienkie warstwy
Masa efektywna nośników	$m_p^* = 0,65, m_n^* = 1,7$ $m_p^* = 0,27$	[52] [54] } elektr.
Stopień jonowości wiązań	0,16	[49]
Względna przenikalność elektryczna	11,8 10 14,8	[1] [6] } elektr. [15] cienkie warstwy opt.
Współczynnik załamania światła	3,85	[15] cienkie warstwy

utrzymuje się na poziomie 10^{23} m^{-3} , a ich ruchliwość jest rzędu $10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Próby zmiany typu przewodnictwa dotychczas nie powiodły się, choć autorom prac [60-61] udało się na drodze domieszkowania indem obniżyć koncentrację z 10^{24} m^{-3} do $7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Wśród autorów panuje zgodna opinia, że źródłem wysokiej koncentracji akceptorów są defekty sieciowe. W pracach tych badano także zjawisko ujemnej magnetooporności Zn_3As_2 . Wpływowi ciśnienia na własności elektryczne tego związku poświęcone są prace [57-58]. Określone z pomiarów elektrycznych wartości przerwy energetycznej wahały się w zakresie 0.86-1,1 eV.

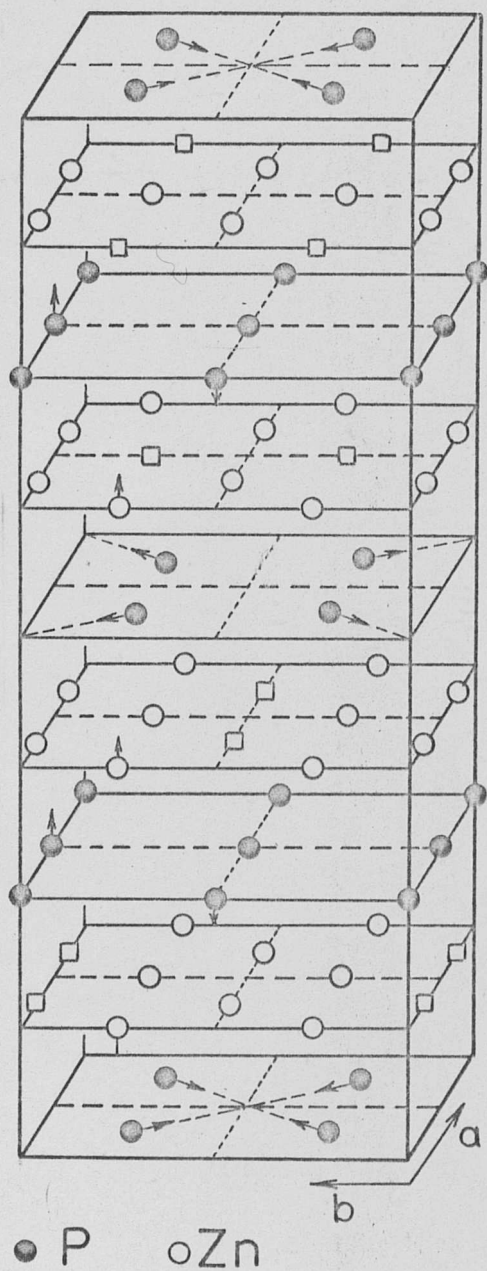
Właściwości optyczne Zn_3As_2 badano w pracach [14-21, 23, 24] a wyznaczona z tych pomiarów wartość przerwy energetycznej wynosiła 0,93-1,1 eV w temperaturze pokojowej. Własnościom optycznym cienkich warstw Zn_3As_2 są poświęcone prace [15, 16], natomiast własności elektryczne opisuje praca [59]. Badaniami kontaktów omowych metal- Zn_3As_2 zajmują się autorzy pracy [62], natomiast własności heterozłącz Si- Zn_2As_2 opisują prace [63-65]. Wzrost krystalicznych warstw Zn_3As_2 na monokryształach Cd_3As_2 i własności powstałych w ten sposób złącz p-n przedstawiono w pracach [9, 10, 66]. Związki mieszane $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$ były przedmiotem badań wielu autorów, literaturę dotyczącą tych związków zawierają prace [1-3]. Podstawowe własności Zn_3As_2 omówione skrótowo powyżej zestawiono w tabeli IV.

3.2. Właściwości Zn_3P_2

Badaniom fosforku cynku poświęcono stosunkowo mało prac. Dotychczas nie jest znany układ fazowy Zn-P. Wiadomo jedynie, że pierwiastki te tworzą dwa stabilne związki Zn_3P_2 i ZnP_2 [3, 36]. Przejścia fazowe i strukturę krystaliczną Zn_3P_2 badano

w pracach [41,68-69]. Według tych danych Zn_3P_2 występuje w dwóch postaciach: α - Zn_3P_2 tetragonalnej, o komórce elementarnej opisywanej grupą $\text{P}_{\frac{42}{n}}$ mc ze stałymi sieciowymi $a = 8.097 \times 10^{-10} \text{ m}$ i $c = 11.450 \times 10^{-10} \text{ m}$ oraz /powyżej $T=1053\text{K}/$ β - Zn_3P_2 kubicznej, o stałej sieci $a = 5,82 \times 10^{-10} \text{ m}$. Komórka elementarna przedstawiona na rys.5 zawiera 40 atomów: 24 cynku i 16 fosforu. Atomy fosforu położone są na czterech równo odległych płaszczyznach prostopadłych do osi c , natomiast atomy cynku znajdują się na płaszczyznach położonych w połowie odległości między dwoma sąsiednimi płaszczyznami z atomami fosforu. Każdy atom cynku jest tetraedrycznie otoczony atomami fosforu, natomiast każdy atom fosforu otoczony jest przez atomy cynku znajdujące się w sześciu z ośmiu naroży sześcianu. W każdej komórce występuje 8 tetraedrycznych luk w sieci P nie zajętych przez Zn.

Własności termodynamiczne oraz mechaniczne Zn_3P_2 badano w pracy [40] natomiast stopień jonowości wiązań określono w pracy [49]. Fosforek cynku, jak pokazują badania własności elektrycznych jest zawsze półprzewodnikiem typu p [12,69-73] a w temperaturze ok. 610 K przechodzi w stan samoistny [72]. Koncentracja dziur w temperaturze pokojowej wynosi około $3,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ [12,73] i rośnie z ciśnieniem parcjalnym par fosforu podczas wygrzewania próbek [12]. Domieszkowanie Al i Ga powoduje zmniejszenie koncentracji dziur, jednak nie udało się dotychczas zmienić typu przewodnictwa na elektronowy. Za obecność poziomów akceptorowych w Zn_3P_2 są odpowiedzialne wg [12] międzywęzłowe atomy fosforu oraz luki cynkowe. Ruchliwość dziur w Zn_3P_2 jest mała, rzędu $10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ w 300 K



Rys. 5. Układ atomów w komórce elementarnej Zn_3P_2 wg. [1]
 Kwadratami oznaczono luki tetraedryczne nie
 obsadzone atomami cynku. Oś c wydłużono dwu-
 krotnie

Tabela V. Podstawowe własności fizyczne Zn_3P_2

Własność	Wartość liczbową	literatura, uwagi
Ciężar cząsteczkowy	258,06	
Temperatura topnienia /K/	1453	[72]
Oporność właściwa $/\Omega \cdot \text{m}/$	$10 \div 10^3$	[12, 69, 72-73]
Siła termoelektryczna $\frac{\text{mV}}{\text{K}}$	+1,2-1,8/	[71, 72] 300 K
Koncentracja nośników $/\text{m}^{-3}/$	$3,56 \times 10^{20}$ $3,69 \times 10^{19}$	[73] 300 K 77 K
Ruchliwość nośników $\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$ /dziur/	10^{-3} 5×10^{-3}	[69, 70, 73] 300 K [73] 77 K
Szerokość przerwy energetycznej /eV/	1,15 1,20 1,30 1,40 1,32	[70] } elektr. [72] } [22] } 300 K } opt. [12] } [22] 77 K }
Energia jonizacji domieszek /eV/	0,49-0,61 0,034 0,04 0,18	[70-72] [73] [75] [76]
Stopień jonowości wiązań	0,17	[49]
Względna przenikalność dielektryczna	11	[6] elektr.
Współczynnik załamania światła	3,6	[12]

[72,73] oraz $5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ w 77 K [73]. Materiał ten charakteryzuje się wysoką opornością właściwą $10 \div 10^3 \Omega \cdot \text{m}$. Określone z pomiarów elektrycznych wartości przerwy energetycznej wynoszą 1,15 eV [70] i 1,20 eV [72].

Podstawowe właściwości optyczne Zn_3P_2 badano w pracy [22], określona w tej pracy wartość przerwy energetycznej wynosi 1,30 eV w 300 K i 1,32 eV w 77 K. W pracy [12] oszacowano przerwę energetyczną w temperaturze pokojowej na ok. 1,4 eV. Badania przepuszczalności w zakresie 10–25 μm , przedstawiono w [74]. Katodoluminescencję Zn_3P_2 w niskich temperaturach opisano w pracy [75].

Szczególnie interesujące wydają się własności fotoelektryczne tego półprzewodnika. Prace [11,12,76–77] wskazują na możliwość wykorzystania Zn_3P_2 jako wysokowydajnego materiału na detektory fotoelektryczne i baterie słoneczne. W pracy [12] badano również własności cienkich warstw Zn_3P_2 . Podstawowe własności Zn_3P_2 omówiono skrótowo powyżej zebrano w tabeli V.

4. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

4.1. Przygotowanie próbek

Do badań użyto monokryształów Zn_3As_2 i Zn_3P_2 otrzymanych z fazy gazowej przez dr F. Królickiego /w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej/. Szczegóły dotyczące technologii otrzymywania obu związków zawarte są w pracy [1].

Kryształy przeznaczone do pomiarów absorpcji były cięte piłką drutową na płytki o grubości ok. 300 μm a następnie szlifowane oraz polerowane mechanicznie. W celu usunięcia warstwy

uszkodzonej przez obróbkę mechaniczną, płytki trawiono w pięcioprocentowym roztworze bromu w metanolu zgodnie z sugestiami pracy [80]. Tak przygotowane próbki poddano badaniom rentgenowskim /w Instytucie NTiBS PAN we Wrocławiu/ w celu wybrania najlepszych kryształów. Wyselekcjonowano w ten sposób próbki w liczbie kilkunastu sztuk, dla każdego związku, o polu powierzchni od 8 mm^2 do 15 mm^2 . Część z tych próbek poddano dalszej obróbce mechanicznej i chemicznej w celu uzyskania możliwie najmniejszej grubości. W przypadku Zn_3P_2 udało się w ten sposób uzyskać próbki o minimalnej grubości rzędu $20 \mu\text{m}$, natomiast Zn_3As_2 okazał się znacznie trudniejszym w obróbce, tak że otrzymano jedynie kilka próbek o grubości $40\text{--}80 \mu\text{m}$. Jedną z przyczyn tych trudności mogło być /dające się zaobserwować pod mikroskopem/ większe zdefektowanie kryształów Zn_3As_2 . Grubość próbek mierzono za pomocą mikroskopu z okularzem mikrometrycznym, a płaskorównoległość kontrolowano obserwując obraz włókna żarówki odbity od powierzchni próbki. Tak przygotowane próbki przyklejano klejem Union na krawędzi, /część próbek klejono w jednym punkcie dla wykrycia ewentualnych efektów naprężniowych w niskich temperaturach/ do aluminiowych płytek /o grubości ok. $500 \mu\text{m}$ / zasłaniając badaną próbką jeden z dwóch identycznych otworów. Płytke z próbką mocowano w odpowiednim uchwycie do pomiarów w 300 K lub kriostacie do pomiarów niskotemperaturowych. Końcówka termopary służącej do pomiaru temperatury znajdowała się bezpośrednio pod płytką.

Do pomiarów odbicia używano grubych / $d \gtrsim 10^3 \mu\text{m}$ / dobrze wykształconych monokryształów Zn_3As_2 i Zn_3P_2 . Powierzchnię kryształów Zn_3As_2 zorientowano w laboratorium prof. Łukaszevicza

w INTiBS. Niestety nie udało się zorientować próbek Zn_3P_2 . Pomiaru przeprowadzono na próbkach poddanych obróbce /szlifowaniu, pole-
rowaniu i trawieniu/ jak i na zwierciadlanych powierzchniach
monokryształów "as-grown". Zagadnienie to będzie bliżej omówione
w części 5. Z niektórych monokryształów po dokonaniu pomiaru
odbicia przygotowano próbki do badań absorpcji.

4.2. Aparatura pomiarowa

Jednym z celów niniejszej pracy było wykonanie i urucho-
mienie stanowiska do pomiarów spektralnych charakterystyk trans-
misji i odbicia półprzewodników.

Szeroki zakres informacji o własnościach półprzewodników
uzyskiwany z pomiarów spektralnej zależności współczynnika
odbicia i transmisji wywołuje dążenie do konstrukcji coraz dosko-
nalszych układów pomiarowych. W literaturze spotyka się dwa
zasadnicze typy układów do pomiarów odbicia:

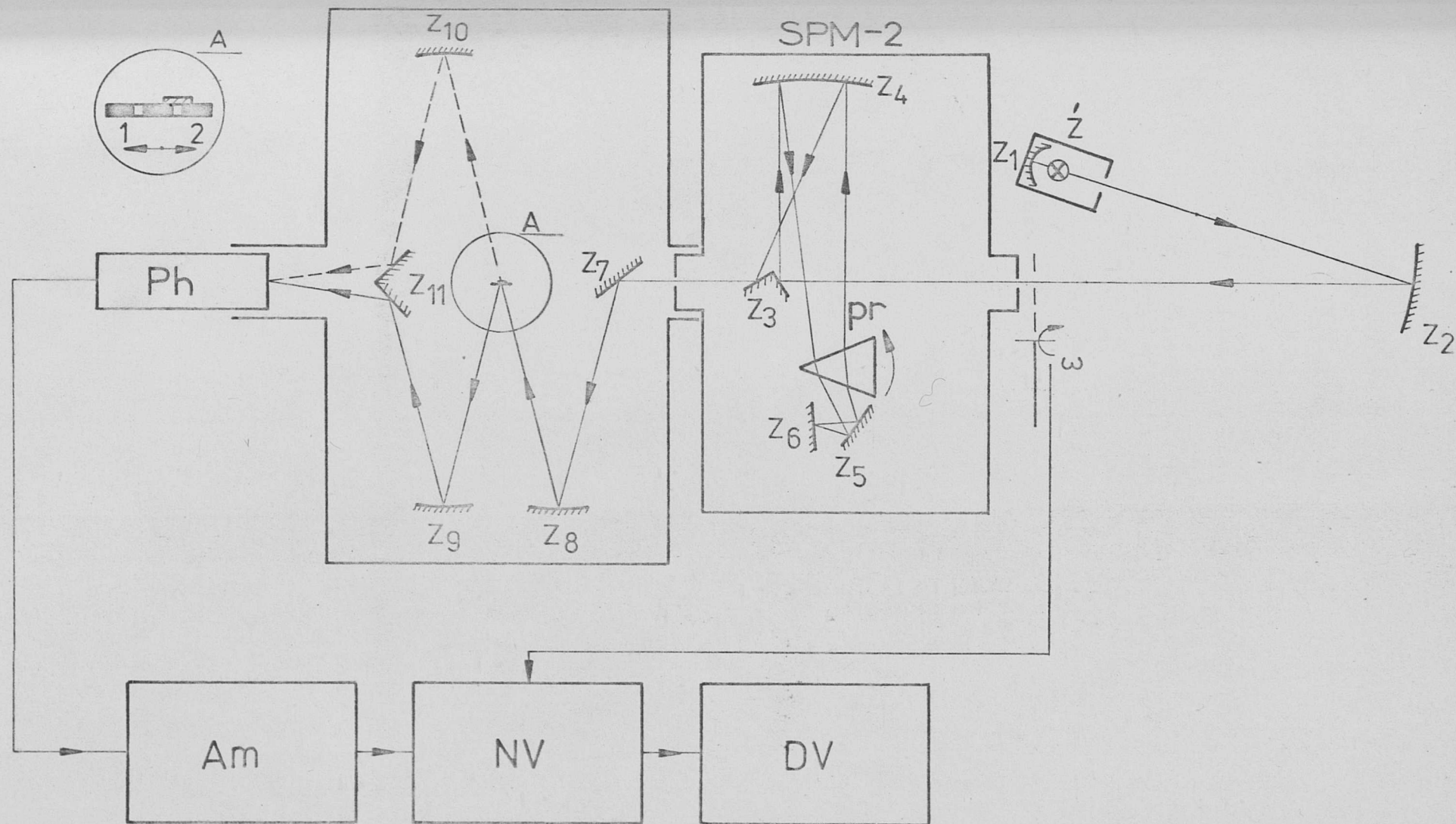
- układy, w których na próbkę pada promieniowanie monochroma-
tyczne /np. [27,81-85]/,
- układy, w których na próbkę pada wiązka niemonochromatyczna,
tzw. "światło białe" /np. [86-88]/.

Pierwszy z wymienionych typów jest stosowany częściej wtedy,
gdy pomiary są przeprowadzone również w niskich temperaturach.

Ze względu na technikę pomiaru wyróżnia się pomiary tzw.
bezwzględnej współczynnika odbicia i pomiary tzw. względnej
współczynnika odbicia /przy wykorzystaniu wzorca, najczęściej
w postaci cienkiej warstwy aluminium, srebra lub magnezu naparo-
wanej w próżni na starannie przygotowane podłoże szklane, czasami
w postaci litego, odpowiednio przygotowanego Al, Ag, Mg/.

Aby określić bezwzględną wartość współczynnika odbicia z pomiarów względnych dokonuje się przeliczeń, wykorzystując spektralną zależność bezwzględnego współczynnika odbicia materiału, z którego wykonano wzorzec. Aby wyniki pomiarów można było interpretować w oparciu o teorię oddziaływania z półprzewodnikiem prostopadle padającego promieniowania, rzeczywisty kąt padania nie może przekraczać 10° [83,84].

W przedstawionym w niniejszej pracy układzie można dokonywać pomiarów bezwzględnego współczynnika odbicia przy kącie padania wiązki około 6° - 7° . Pomiar transmisji dokonywany jest przy prostopadłym padaniu wiązki na próbkę. Schemat optyczny układu przedstawiony jest na rys.6. Źródłem promieniowania monochromatycznego jest wyjściowa szczelina monochromatora pryzmatycznego firmy Carl Zeiss Jena typu SPM-2. Szczelina wejściowa monochromatora oświetlona jest lampą deuterową, halogenową lub żarzoną prętami silnikowymi w zależności od pożądanego zakresu długości fal. Monochromatyczna wiązka pada na zwierciadło Z_7 , które kieruje ją na zwierciadło Z_8 ogniskujące wiązkę na powierzchni próbki. Promieniowanie odbite od próbki pada na zwierciadło Z_9 , które za pośrednictwem zwierciadlanej powierzchni pryzmatu kieruje je na powierzchnię detektora. Przy pomiarze transmisji wiązka przechodząca przez próbkę jest zbierana przez zwierciadło Z_{10} a zwierciadło Z_9 jest w tym czasie przesłonięte. Półka mocowana jest w specjalnym uchwycie, który jest przesuwany prostopadle do biegu promienia padającego i może zajmować dwie pozycje: w pierwszej promieniowanie pada na próbkę S /pomiar promienia odbitego lub przechodzącego przez próbkę/, w drugiej promieniowanie przechodzi przez otwór o powierzchni równej



Rys.6. Schemat układu do pomiarów optycznych. $Z_1, Z_2, Z_4, Z_8-Z_{10}$ - zwierciadła sferyczne, $Z_3, Z_5, Z_6, Z_7, Z_{11}$ - zwierciadła płaskie, Z_1 - źródło promieniowania, ω - modulator mechaniczny, Ph - fotopowielacz lub detektor z $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$, Am - wzmacniacz, NV - nanowoltomierz homodynowy, DV - woltomierz cyfrowy

oświetlonej powierzchni próbki i pada na zwierciadko Z_{10} /pomiar promieniowania padającego na próbkę/. Zwierciadła Z_9 i Z_{10} są identyczne w sensie parametrów i jakości powierzchni, podobnie jak obie powierzchnie czynne pryzmatu. Dwa wymienne zestawy zwierciadeł Z_9 i Z_{10} umożliwiają pracę układu zarówno przy dużych powierzchniach fotokatody fotopowielaczy jak przy małych powierzchniach detektorów półprzewodnikowych. Na powierzchni próbki odwzorowywana jest szczelina wyjściowa monochromatora w stosunku $1 : 0,8$. Z kolei na powierzchni detektora odwzorowywana jest oświetlona powierzchnia próbki /dla mniejszej powierzchni detektora/ bądź oświetlona powierzchnia zwierciadła Z_8 /dla dużej powierzchni detektora/. W układzie stosuje się: fotopowielacze FVC-51, FQC-51 i FEU-62 w zakresie $0,2-1,2 \mu\text{m}$ oraz detektory wykonane z $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ /w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej/ w zakresie od $1,2 \mu\text{m}$ do ok. $16 \mu\text{m}$. W zakresie stosowności fotopowielaczy możliwe jest dokonywanie pomiarów przy szerokościach szczeliny monochromatora około $0,02 \text{ mm}$, co odpowiada maksymalnemu błędowi określenia energii wiązki $0,0015 \text{ eV}$ [89]. Przy wykorzystaniu detektorów z $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ błąd ten wzrasta ze względu na konieczność zwiększenia szczeliny monochromatora. Pomiary w niskich temperaturach /od temperatury ciekłego helu/ umożliwia specjalnie przystosowany kriostat opisany w [90]. Układ sprawdzono dokonując spektralnych pomiarów współczynnika odbicia od CdTe oraz współczynnika absorpcji Si w 300, 80 i 5 K.

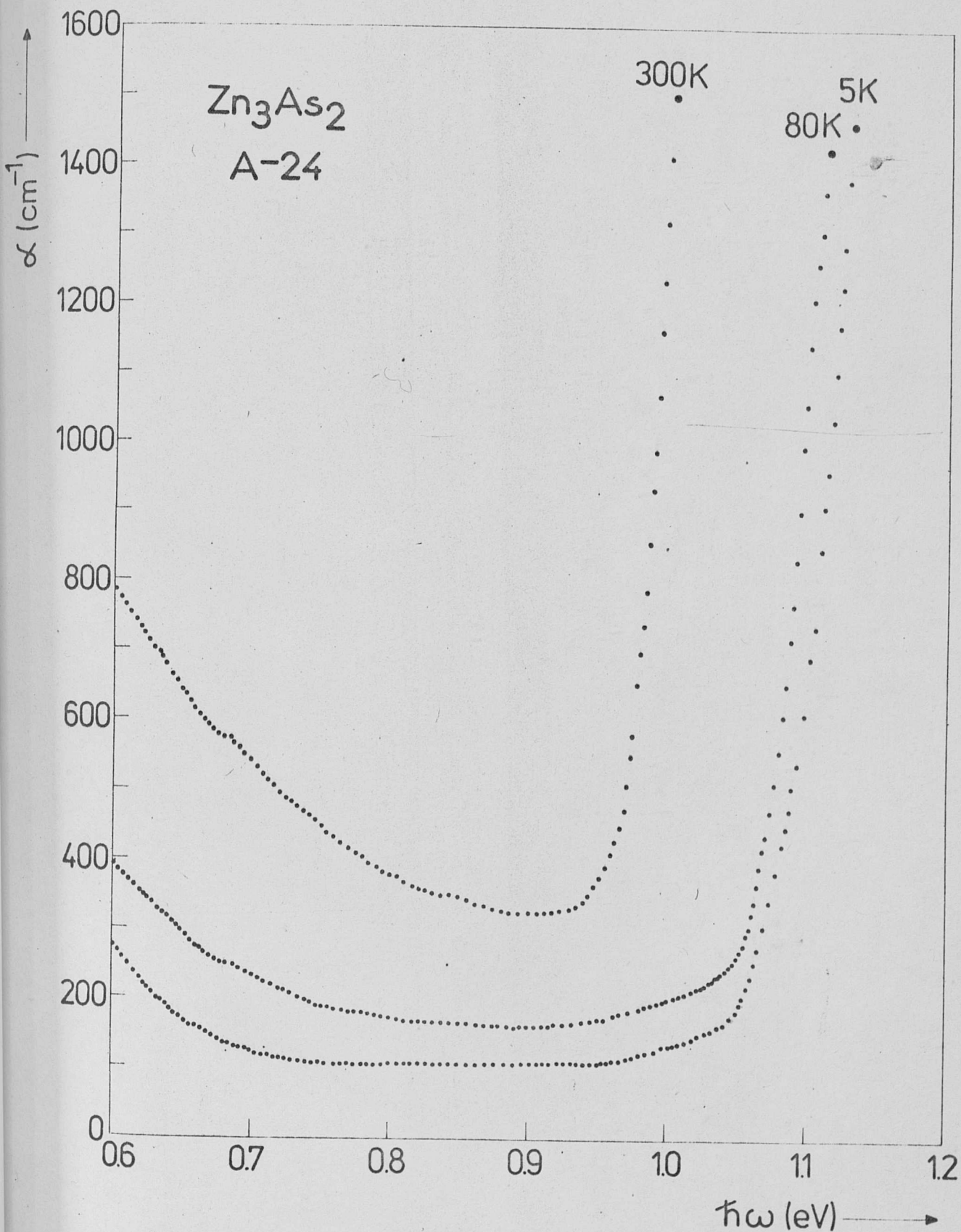
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

5.2. Pomiary absorpcji Zn_3As_2

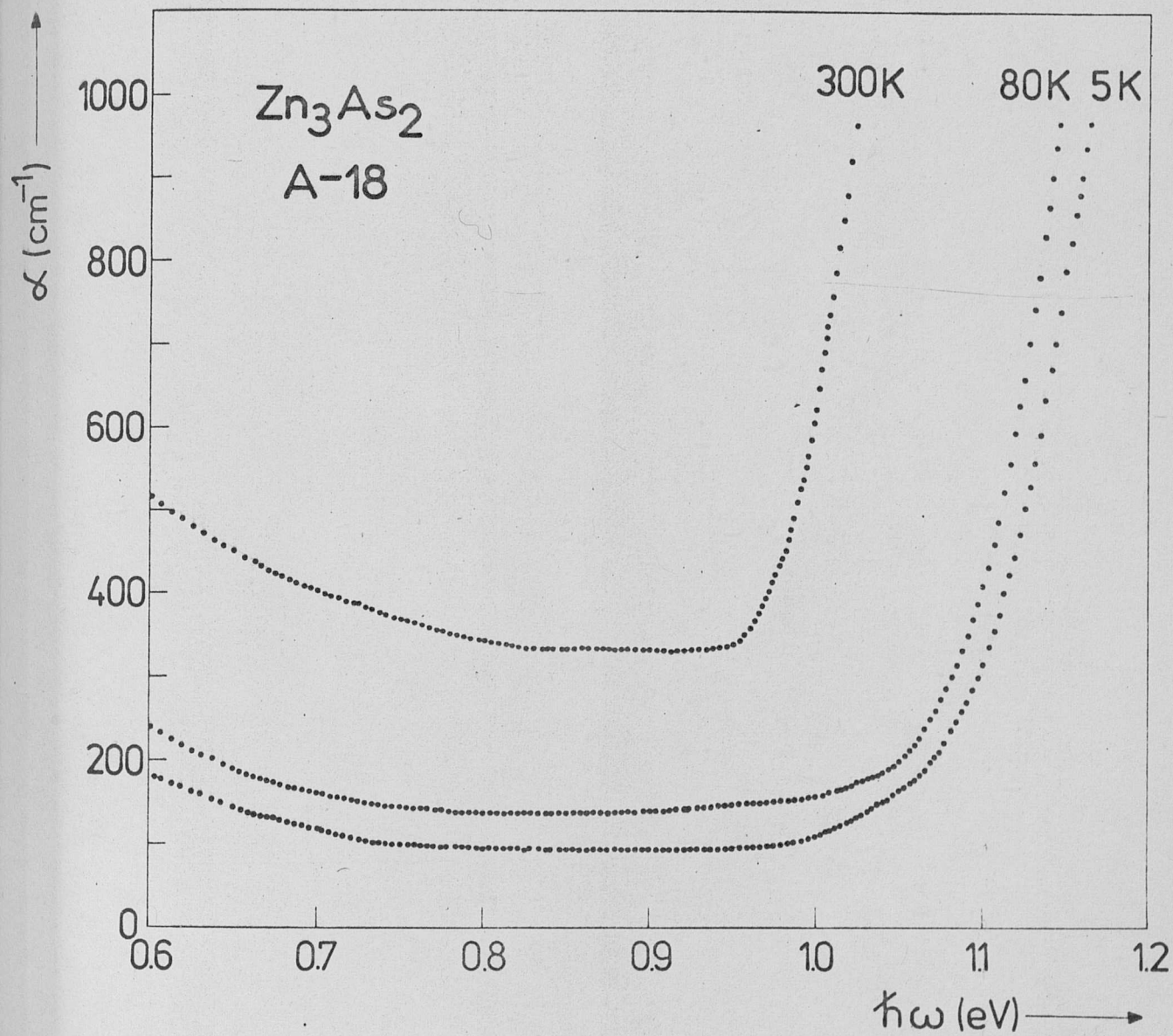
Spektralne zależności transmisji kilkunastu próbek Zn_3As_2 zmierzone zostały w zakresie energii fotonów $\hbar\omega = 0,6 \div 1,15$ eV /długość fali $\lambda = 1,08 - 2,07$ μm / w temperaturze 5 K, 80 K i 300 K. Maksymalna transmisja w mierzonym zakresie nie przekraczała kilkunastu procentów. Współczynnik absorpcji α wyznaczony został za pomocą wzorów: /11/ dla $\alpha \cdot d \leq 1$ i /12/ dla $\alpha \cdot d > 1$ na podstawie średnich wartości zależności T/λ / uzyskanych z dwóch lub trzech pomiarów dla każdej próbki.

Dokładnej analizie poddano wyniki otrzymane dla pięciu najcieńszych próbek. Ponieważ pomiary przeprowadzone były na stosunkowo grubych próbkach /najmniejsze grubości wahały się w granicach 40-80 μm /można było praktycznie wyznaczyć zależność $\alpha / \hbar\omega /$ jedynie do poziomu $\alpha \approx 1500$ cm^{-1} . Rysunki 7,8 prezentują przykładowe zależności $\alpha / \hbar\omega /$ dla najcieńszych próbek, przy czym dla próbki A-24 /o grubości $d = 40$ μm / pomiary przeprowadzono przy szczelinie monochromatora równej 0,5 mm /rys.7/ natomiast dla próbki A-8 / $d = 70$ μm / w tak szerokim zakresie udało się zmierzyć $\alpha / \hbar\omega /$ przy szczelinie 1 mm /rys.8/. Wpływ szerokości szczeliny na otrzymane widmo będzie jeszcze omawiany w dalszej części pracy.

Jak widać na rysunkach, Zn_3As_2 charakteryzuje się stosunkowo wysokim współczynnikiem absorpcji, minimalna wartość występująca w obszarze bliskim krawędzi absorpcji podstawowej /dla $\hbar\omega \lesssim E_g /$, wynosi ok. 320 cm^{-1} w 300 K, w 80 K wynosi ok. 150 cm^{-1} , a w 5 K ok. 100 cm^{-1} . Przy zwiększaniu energii



Rys.7. Zależność wartości współczynnika absorpcji od energii padającego promieniowania dla próbki Zn_3As_2 o grubości $d = 40 \mu\text{m}$.



Rys.8. Zależność wartości współczynnika absorpcji od energii padającego promieniowania dla próbki Zn_3As_2 o grubości $d = 70 \mu\text{m}$.

fotonów następuje oczekiwany wzrost α związany z absorpcją międzypasmową, natomiast ze zmniejszeniem $h\omega$ również obserwuje się wzrost współczynnika absorpcji.

Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za wzrost α poniżej krawędzi absorpcji jest wewnątrzpasmowa absorpcja na swobodnych nośnikach /jak wspomniano niżej , koncentracja nośników w Zn_3As_2 jest względnie wysoka/. Kształt zależności $\alpha = f/\lambda^2$ dla badanych próbek i dla energii $h\omega < E_g$ pokazany jest na rysunkach 9a-c. Linie ciągłe na tych rysunkach przedstawiają wynik dopasowania, zgodnie z zależnością podaną przez Zawadzkiego [91]

$$\alpha = a \cdot \lambda^2 + b$$

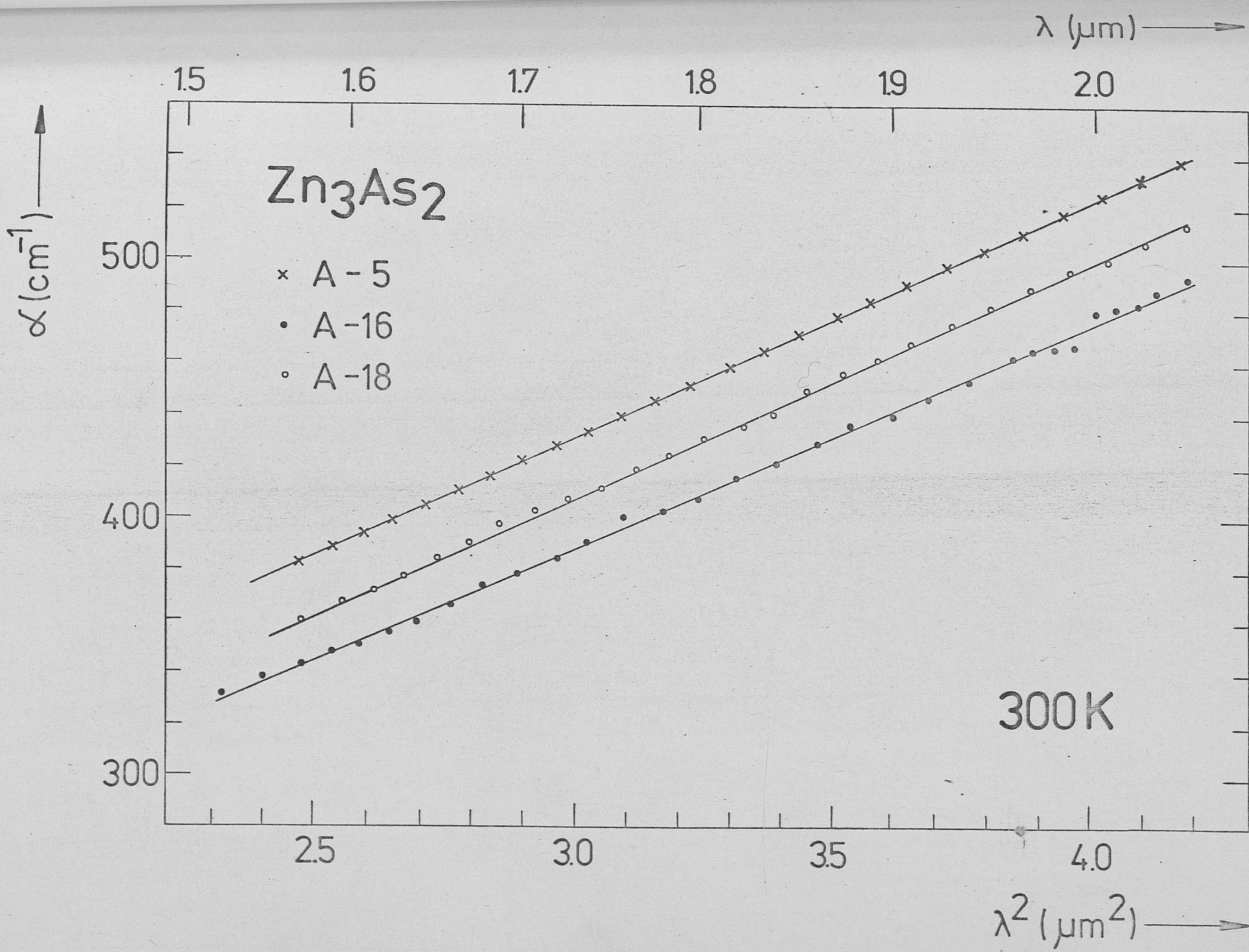
/34/

gdzie

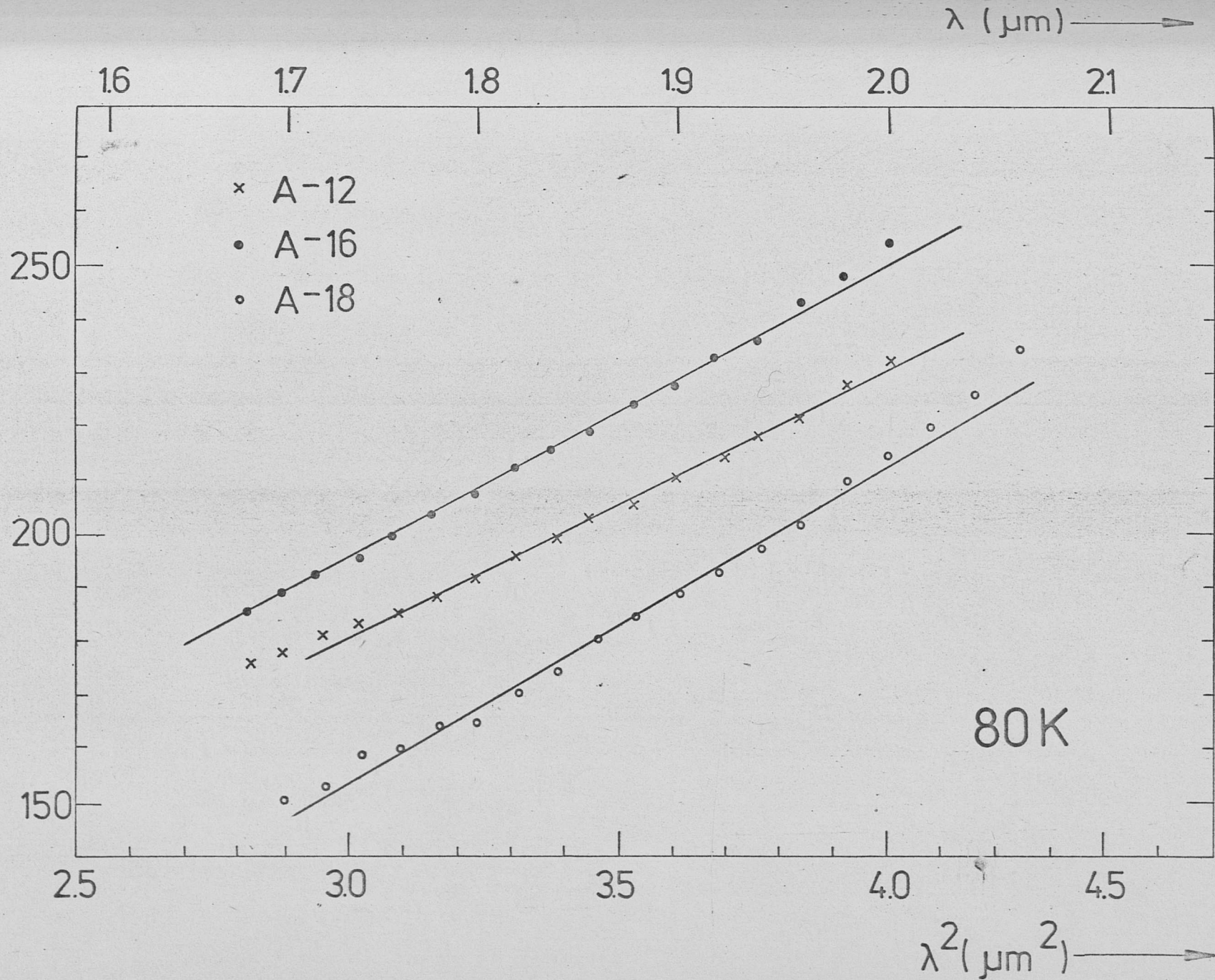
$$a = \frac{e^3 N}{4\pi^2 c^3 n \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\langle \mu \rangle \langle m^* \rangle^2}$$

N - jest koncentracją nośników, $\langle \mu \rangle$ - średnią ruchliwością nośników, a $\langle m^* \rangle$ ich średnią masą efektywną. Jak widać z rys.9 dopasowanie to jest dobre, praktycznie w całym prezentowanym zakresie. Na podstawie zależności α/λ^2 dla pięciu analizowanych próbek określono średnie wartości współczynnika a , które wynoszą odpowiednio: $a / 300 \text{ K} / = 9,1 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ $a / 80 \text{ K} / = 6,5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ i $a / 5 \text{ K} / = 4,8 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Średnie koncentracje i ruchliwości swobodnych nośników /dziur/ w Zn_3As_2 zmierzone przez nas standartową metodą prądu stałego, wynoszą odpowiednio:

$$N = 5.1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \quad \text{ i } \quad \mu = 8.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{ w } 300 \text{ K},$$

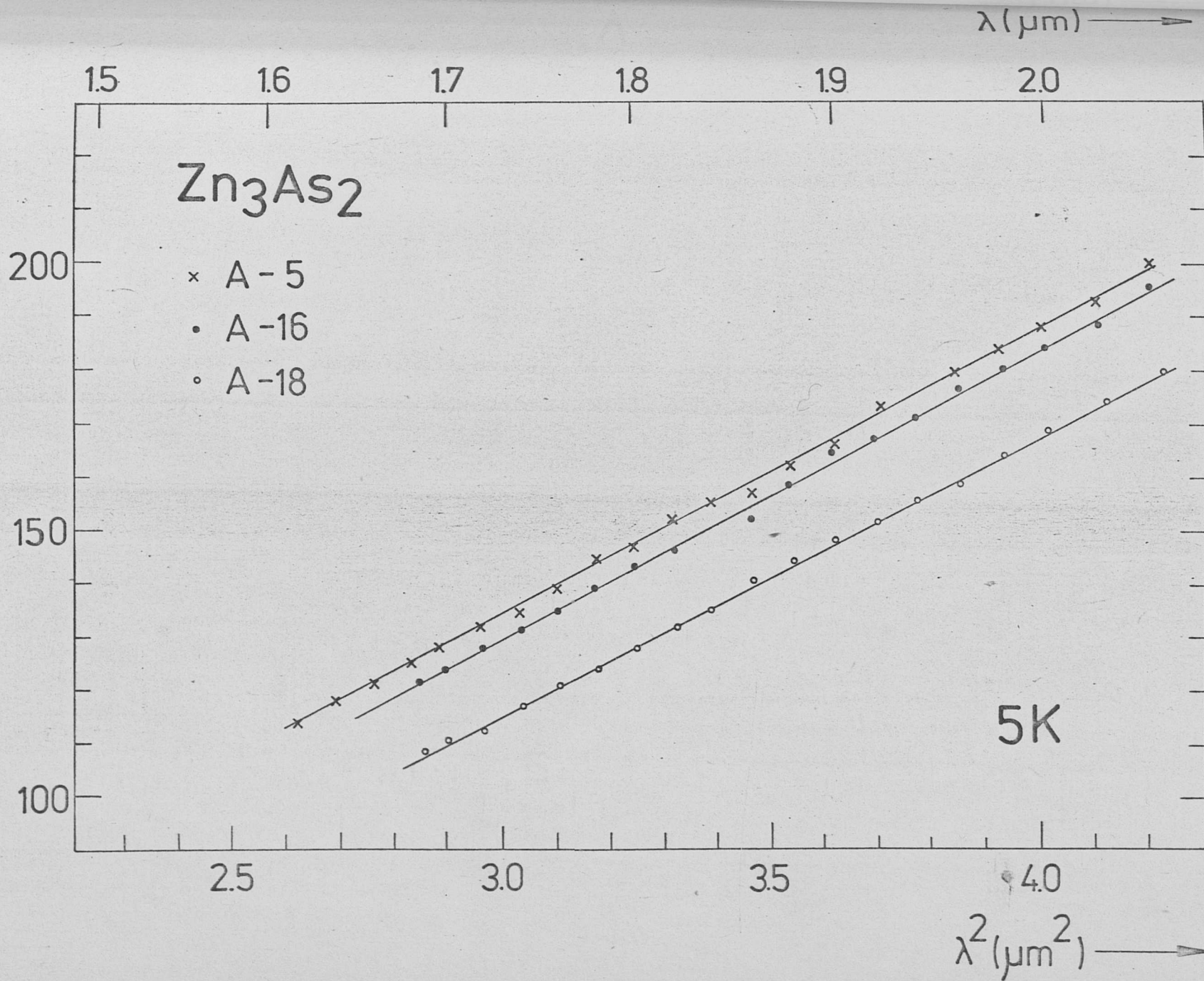


Rys. 9. Zależność wartości współczynnika absorpcji α od kwadratu długości fali padającego promieniowania dla kilku wybranych próbek Zn_3As_2 w zakresie energii mniejszych od E_g w 300 K /a/, 80 K /b/ i 5 K /c/, /linie ciągłe przedstawiają wynik dopasowania/

α (cm⁻¹)

Rys. 9/c/.

$\alpha (\text{cm}^{-1})$



$$N = 3.8 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \quad \text{ i } \quad \mu = 32,8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{ w } 80 \text{ K},$$
$$N = 3.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \quad \text{ i } \quad \mu = 62.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{ w } 5 \text{ K}.$$

Przyjmując wartość współczynnika załamania $n = 3.53 / \epsilon_r = 12.5 /$ /zob.rozdział 5.3/ otrzymano z równania /34/ wartości masy efektywnej dziur równe: ok. $0,1 m_e$ w 300 K, ok. $0,05 m_e$ w 80 K i ok. $0,04 m_e$ w 5 K. Wartość m_p^* otrzymana w 300 K jest zbliżona do ostatniej opublikowanej w pracy [54], $m_p^* = 0,27 m_e$, natomiast jest znacznie mniejsza od wcześniejszej wartości podanej w [52]. Ze względu na to, że zależność α / λ zbadana została eksperymentalnie w bardzo ograniczonym zakresie długości fal, podane wartości masy efektywnej należy traktować jako wstępne oszacowanie.

Spektralną zależność absorpcji podano dalszej analizie pod odjęciu /od zmierzonych wartości α / absorpcji na swobodnych nośnikach oraz stałego tła absorpcyjnego. Postępowanie takie stosuje się bardzo często w przypadkach silnej absorpcji na swobodnych nośnikach /patrz np. [26,28]/ a także wyraźnego tła.

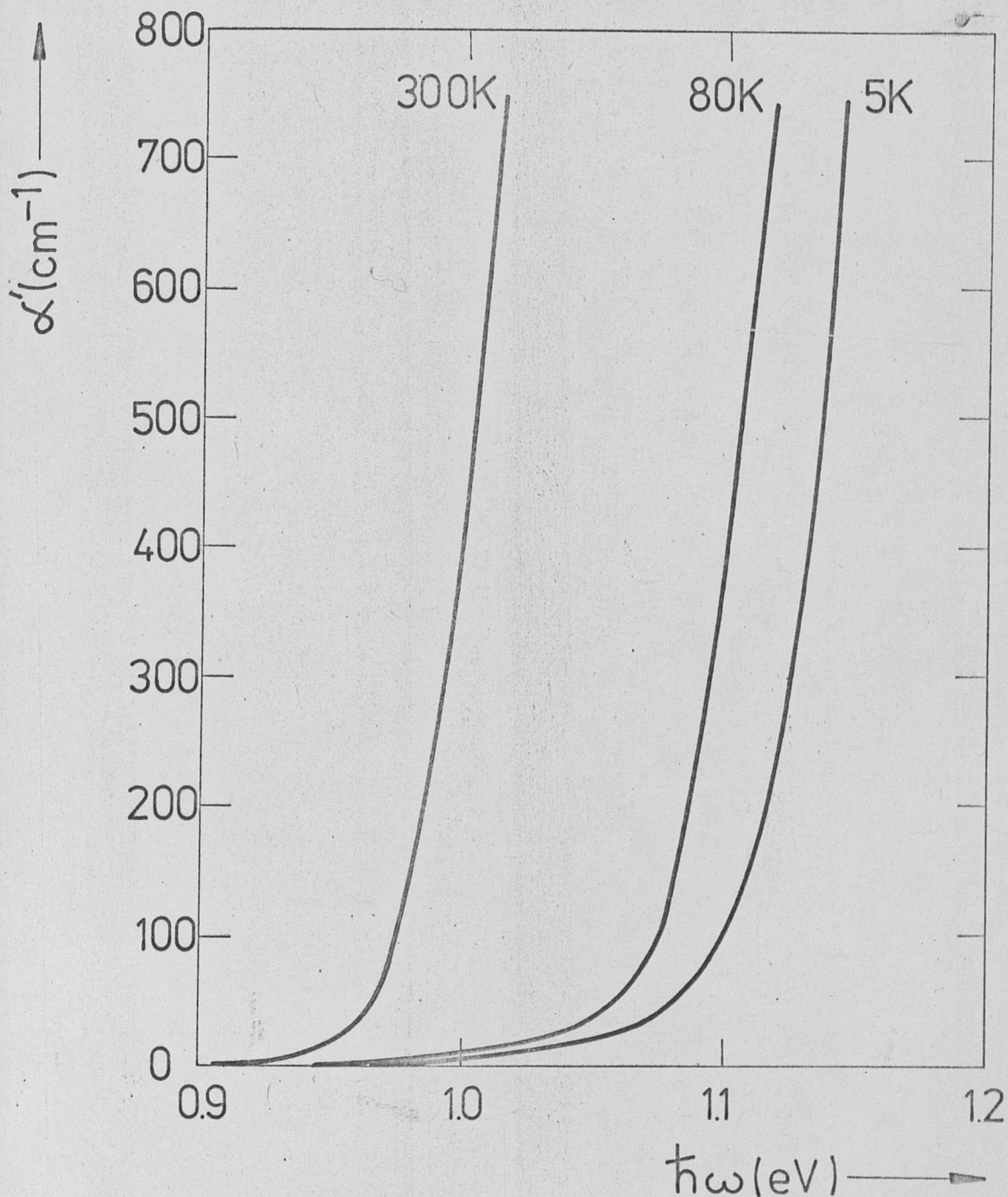
Wartość tła absorpcyjnego zmniejsza się, jak widać z rys.7 przy obniżaniu temperatury. Przyczyną powstawania tego tła są efekty rozproszeniowe i absorpcja fotonów na lokalnych nierównościach powierzchni oraz przez sieć krystaliczną i jej defekty /zaburzenia struktury krystalicznej na powierzchni próbki powstałe w wyniku obróbki oraz w objętości, takie jak wtrącenia, luki, dyslokacje, granice ziaren itp./. Tak rozumiane tło absorpcyjne ma dwie składowe: zależną od temperatury /np. procesy z udziałem fononów/ oraz składową stałą, niezależną od temperatury /np. rozproszenie powierzchniowe/.

W przypadku dominacji czynnika drugiego powinno się obserwować słabą zależność κ absorpcyjnego od temperatury, a jego silna temperaturowa zależność przemawia za dominacją pierwszego mechanizmu. Udział tych mechanizmów może być oczywiście różny dla różnych próbek, zarówno na skutek pewnych niedających się uniknąć różnic w obróbce jak i różnej jakości samych kryształów. Z tego powodu niemożliwe jest ustalenie stałego κ absorpcyjnego dla próbek badanego materiału, a w konsekwencji oddzielenie absorpcji na swobodnych nośnikach o silnej zależności spektralnej od absorpcyjnego κ , słabo zależącego lub w ogóle niezależącego od długości fali.

Przy przyjęciu do analizy absorpcji na swobodnych nośnikach zmierzonych wartości /nie zaś skorygowanych w stosunku do stałego poziomu κ / popełniany jest rzecz jasna systematyczny błąd. Tym niemniej takie postępowanie wydaje się bardziej usprawiedliwione niż wykorzystywanie skorygowanych wartości wymagających arbitralnego przyjmowania poziomu κ w różnych temperaturach i dla różnych próbek. Ten systematyczny błąd wpływa przede wszystkim na wartości współczynnika b , a także na wartości masy efektywnej wyznaczone ze wzoru /34/.

Wartości absorpcji otrzymane wyniku odejmowania κ /dla danej próbki i temperatury/ i absorpcji na swobodnych nośnikach określano dalej w tekście jako α' . Przykładową zależność $\alpha' / \kappa \omega$ dla jednej z analizowanych próbek przedstawiono na rys.10. Widać na nim, że przebieg absorpcji w obszarze krawędzi podstawowej składa się z dwóch wyraźnych części: obszaru silnego wzrostu α' oraz długofalowego ogona absorpcji.

Silny wzrost α' przy zwiększaniu energii $\hbar\omega$ wydaje się być związany z prostymi przejściami energetycznymi. Przejścia takie /w prostym modelu pasm energetycznych/ opisywane są zależnościami /28/ lub /29/. Do celów identyfikacji typu



Rys.10. Zależność α' bez absorpcji na swobodnych nośnikach i tła absorpcyjnego dla jednej z analizowanych próbek Zn_3As_2 /nr A-5, $d = 80 \mu\text{m}$ /.

przejścia i określenia E_g , wzór /29/ zapisuje się w postaci

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad /35/$$

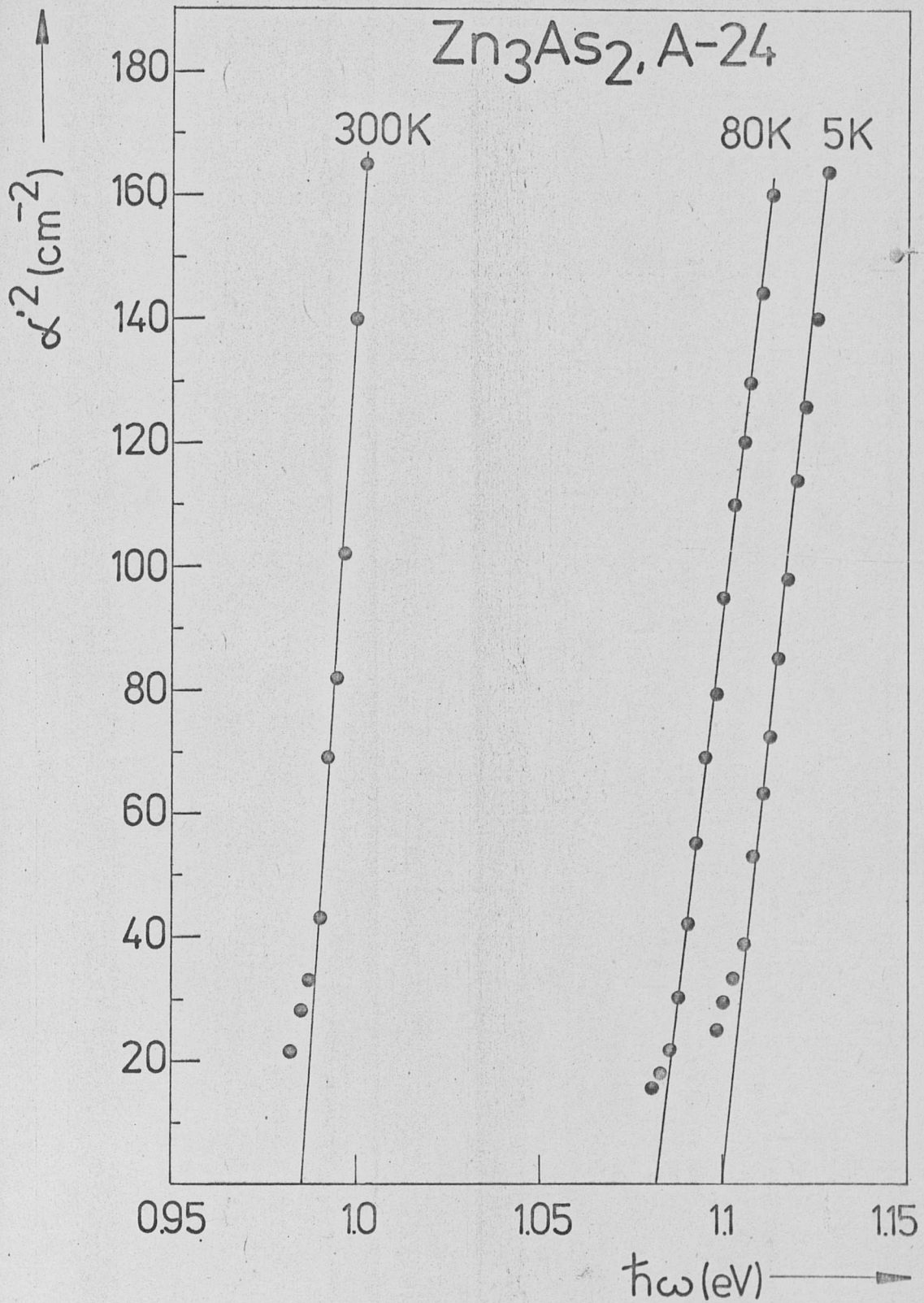
przy czym

$$A = \frac{e^2 (2m_r)^{3/2} f_{vc}}{4\pi n \hbar^2 \epsilon_0 \cdot C}$$

przyjmuje się stałe w obszarze krawędzi absorpcji [26,28,35]. Oznacza to przyjęcie założenia, że iloczyn zredukowanej masy efektywnej, siły oscylatora i odwrotności współczynnika załamania praktycznie nie zależy od energii fotonów. Na rysunku 11 przedstawiono przykładowe krzywe absorpcji α' w skali $[\alpha'^2, \hbar\omega]$ dla próbki A-24, w temperaturach 5, 80 i 300 K. Prostoliniowe przebiegi zależności $\alpha'^2 = f / \hbar\omega$ pozwalają domniemywać /patrz wzór /35// występowanie prostej przerwy energetycznej w Zn_3As_2 . Dodatkowo przemawia za tym uzyskana /w 300 K/ zgodność z wynikami termoodbicia [21] i absorpcji w cienkich warstwach [15,16]. Wartość przerwy energetycznej określano z dopasowania do wzoru /35/. Otrzymane w ten sposób wartości dla pięciu analizowanych próbek zebrano w Tabeli VI.

Tabela VI. Wartości przerwy energetycznej /w eV/ dla 5 wybranych próbek Zn_3As_2 . W nawiasach podano grubości próbek /w μm /. Dokładność odczytu energii $\pm 0,005$ eV.

Próbka T/K/	A-5 /80/	A-16 /150/	A-17/200/	A-18/70/	A-24/40	Wartość średnia
300	0,99	0,99	0,985	0,99	0,985	0,99
80	1,09	1,08	1,09	1,10	1,085	1,09
5	1,12	1,11	1,11	1,11	1,10	1,11



Rys.11. Przykładowa zależność α'^2 od energii. Punkt przecięcia prostej $\alpha'^2/\hbar\omega$ z poziomem $\alpha' = 0$ określa wartość prostej przerwy energetycznej.

Przerwa energetyczna w 300 K wyznaczona w niniejszej pracy jest zgodna z rezultatem pomiarów termoodbicia [21] a niewiele różni się od wartości otrzymanej dla cienkich warstw [15,16]. Jeśli chodzi o wartości E_g w 80 i 5 K, to autorowi nie są znane prace, w których byłyby te wartości określone. Jedynie autorzy pracy [93] powołując się na niepublikowane dane podają, że w temperaturach $T \lesssim 100$ K, wartość E_g w Zn_3As_2 wynosi ok. 1,10 eV.

Nachylenie krawędzi absorpcji podstawowej, które można określić z wykresów jak na rys.11 zmienia się w pewnym stopniu od próbki do próbki, natomiast zależność temperaturowa jest dla wszystkich próbek bardzo zbliżona. Nachylenie w 80 K jest nieco mniejsze od nachylenia w 300 K a w 5 K nieznacznie większa od nachylenia w 80 K.

Na rysunkach 7,8 oraz 10 widać wyraźnie, że wraz z obniżaniem temperatury powiększa się długofalowy ogon krawędzi absorpcji. Występowanie takich ogonów absorpcji tłumaczone jest na ogół pojawieniem się przejść pomiędzy ogonami gęstości stanów w paśmie wzbronionym, choć nie musi to być jedyną przyczyną. W półprzewodnikach typu p silnie zdomieszkowanych są to przejścia z pasma walencyjnego do ogona gęstości stanów w paśmie przewodnictwa. Szczegółowo zagadnienie to było analizowane w pracach [94,95]. W ogólnej postaci współczynnik absorpcji dla takich przejść wyraża się następująco

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp[-S(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)] \quad /36/$$

gdzie α_0 , S i ω_0 to parametry dopasowania, których zależność od temperatury zmienia się nawet od próbki do próbki tego

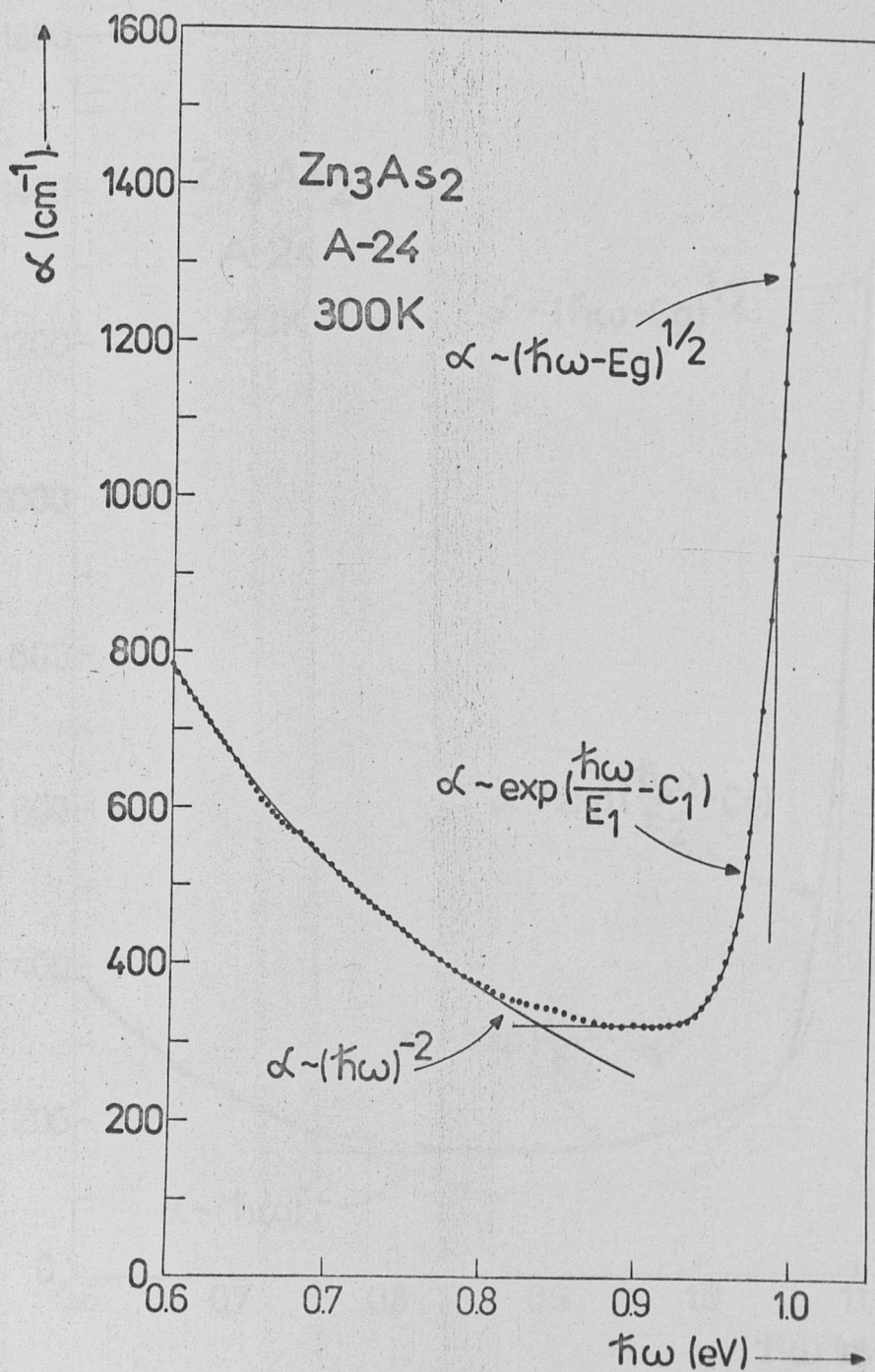
samego materiału [94]. W najprostszym modelu $S = \frac{\sigma}{kT}$ / σ - to kolejny parametr dopasowania/ i wzór /36/ przyjmuje znaną szerzej postać reguły Urbacha /np.[96] /

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{\sigma(h\omega_0 - h\omega)}{kT}\right) \quad /37/$$

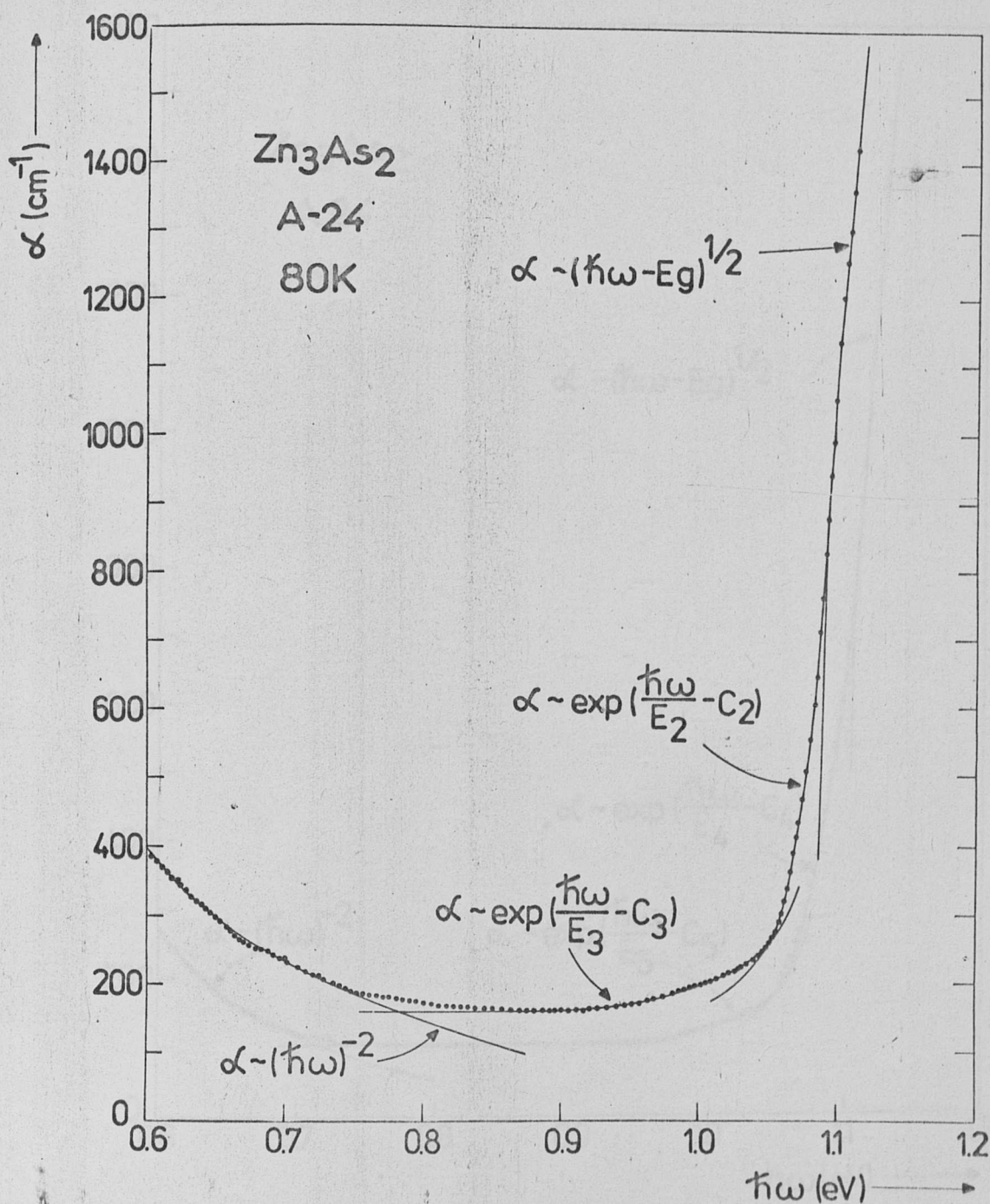
W niektórych półprzewodnikach do opisania długofalowego ogona absorpcji trzeba posłużyć się conajmniej dwoma wyrażeniami typu /36/ /zob.np.[97] /. W Zn_3As_2 w temperaturze 300 K długofalowy ogon opisywany jest dobrze jedną zależnością typu /36/ natomiast w 80 K i 5 K trzeba użyć dwóch takich wyrażen /patrz niżej/.

W miarę kompletne dopasowanie kształtu przebiegu $\alpha / h\omega$ / przedstawiono przykładowo dla próbki A-24 na rysunkach 12-14. Widać, że w zakresie dłuższych fal, /poniżej energii $\approx 0,8$ eV w 300 K, $\approx 0,75$ eV w 80 K i $\approx 0,7$ eV w 5 K/ dobrze spełniona jest zależność /34/, opisująca absorpcję na swobodnych nośnikach. Przy obniżaniu temperatury udział tego mechanizmu zmniejsza się, świadczy o tym zarówno malejąca bezwzględna wartość współczynnika absorpcji jak i zmniejszające się nachylenie wzrostu α ze wzrostem λ . Analiza tego obszaru pozwoliła wstępnie oszacować masę efektywną nośników większościowych /patrz wyżej/.

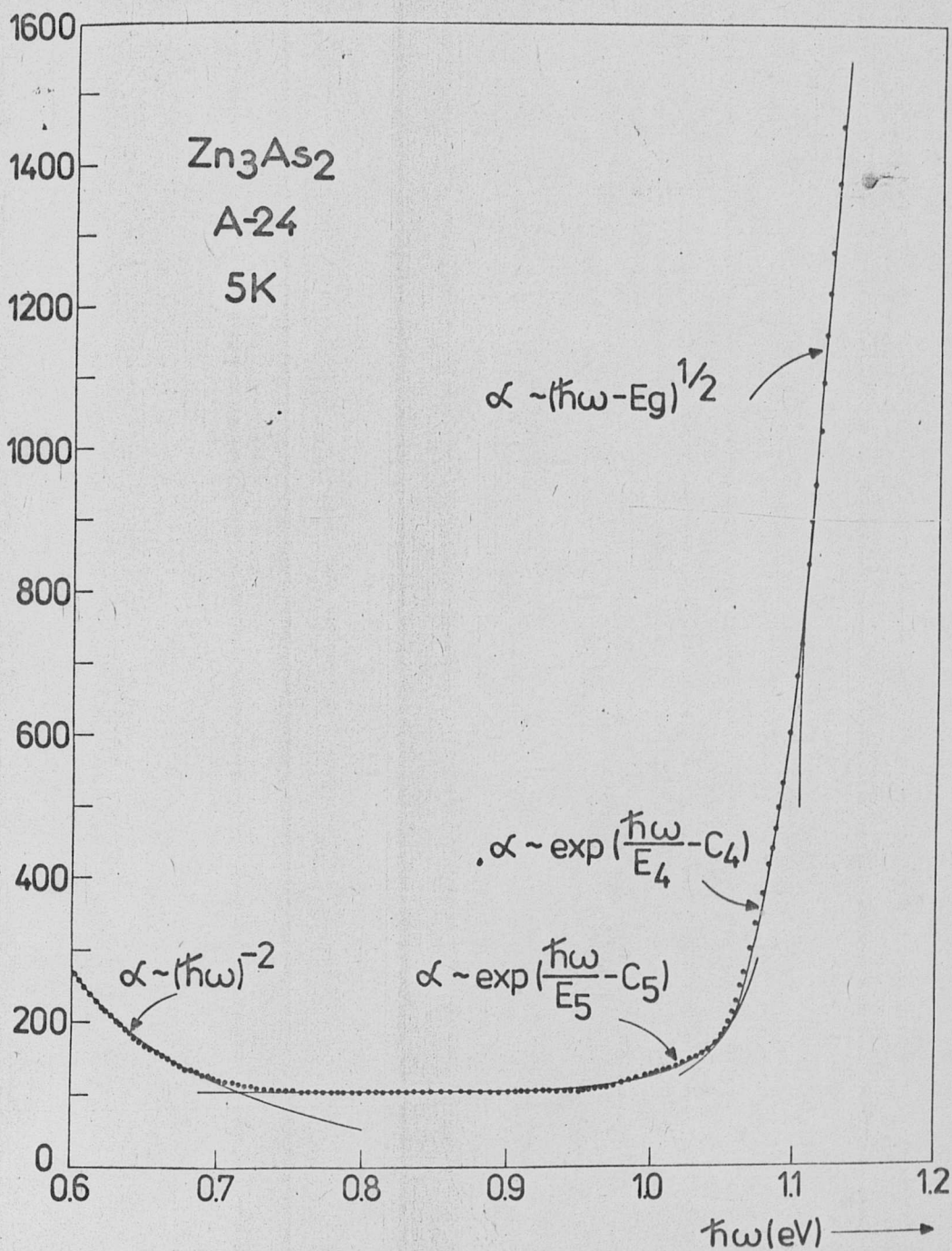
Fundamentalna krawędź absorpcji międzypasmowej dobrze stosuje się do relacji $\alpha = A/h\omega - E_g^{1/2}$. Na przykład, dla próbki pokazanej na rys. 12-14 najlepsze dopasowanie do wzoru /35/ otrzymano dla $E_g = 0,985$ eV, 1,085 eV i 1,10 eV oraz $A = 9,6 \times 10^3$, $7,6 \times 10^3$ i $7,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ odpowiednio w 300 K, 80 K i 5 K. Dobre dopasowanie spektralnej zależności α' w tym



Rys.12. Wynik dopasowania współczynnika absorpcji dla próbki nr A-24 w 300 K. Przyjęto: $E_g = 0.985 \text{ eV}$, $E_1 = 0.014 \text{ eV}$ i $C_1 = 62.75$.



Rys.13. Wynik dopasowania współczynnika absorpcji dla próbki nr A-24 w 80 K. Przyjęto: $E_g = 1.085$ eV, $E_2 = 0.022$ eV, $C_2 = 43.73$, $E_3 = 0.05$ eV i $C_3 = 16.45$.



Rys.14. Wynik dopasowania współczynnika absorpcji dla próbki nr A-24 w 5 K. Przyjęto: $E_g = 1.10$ eV, $E_4 = 0.023$ eV, $C_4 = 41.9$, $E_5 = 0.046$ eV, $C_5 = 19.47$.

zakresie $\hbar\omega$ do relacji /35/ oraz zgodność /w 300 K/ z wynikami badań termoodbicia /21/ świadczy o dominowaniu prostych przejść międzypasmowych.

Długofalowy ogon absorpcji natomiast daje się dobrze przybliżyć przez przebieg eksponencjalny typu /36/

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{\mathcal{H}} - C\right) \quad /38/$$

gdzie

$$\mathcal{H} = \frac{kT}{G}$$

$$G = \frac{G_0}{2kT} \operatorname{tg} h \frac{\hbar\omega_p}{kT}$$

$$C = \frac{\hbar\omega_0}{\mathcal{H}}$$

α_0 , G_0 , $\hbar\omega_0$ i $\hbar\omega_p$ są stałe.

W 300 K dobre dopasowaniu uzyskuje się przy wykorzystaniu jednej eksponenty, natomiast w niskich temperaturach trzeba zastosować dwa tego typu wyrażenia. Przedstawiają się one następująco:

$$\text{w 300 K:} \quad \alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0.014} - 62.75\right) = \exp\left(1.82 \frac{\hbar\omega - 0.9}{kT_{300}}\right) \quad \text{dla } 0.9 < \hbar\omega < 0.99 \text{ eV} \quad /39a/$$

$$\text{w 80 K:} \quad \alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0.022} - 43.73\right) = \exp\left(0.31 \frac{\hbar\omega - 0.94}{kT_{80}}\right) \quad \text{dla } 1.05 < \hbar\omega < 1.095 \text{ eV} \quad /39b/$$

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0.05} - 16.45\right) = \exp\left(0.13 \frac{\hbar\omega - 0.82}{kT_{80}}\right) \quad \text{dla } 0.88 < \hbar\omega < 0.95 \text{ eV} \quad /39c/$$

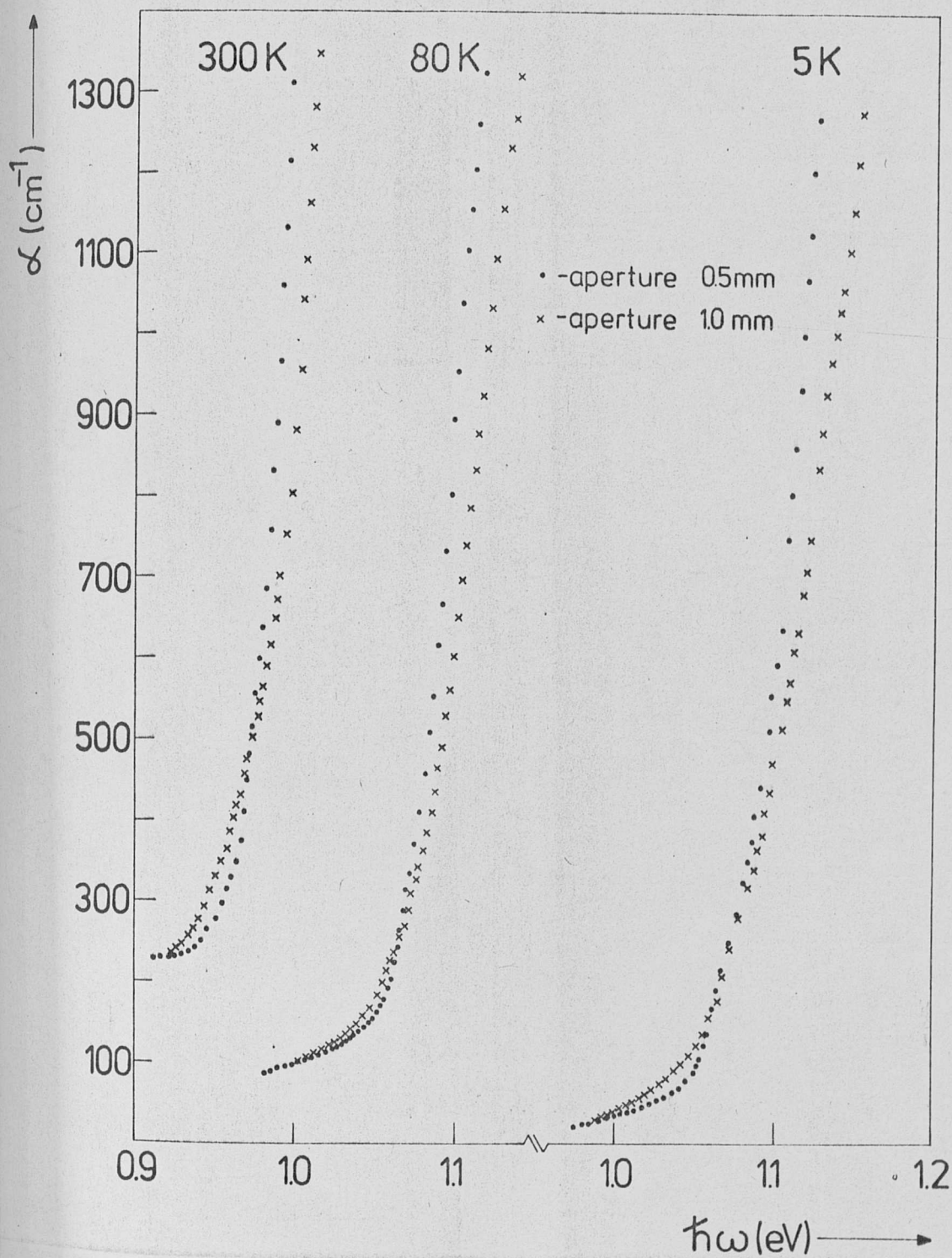
$$\text{w 5 K:} \quad \alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0.023} - 41.9\right) = \exp\left(0.016 \frac{\hbar\omega - 0.95}{kT_5}\right) \quad \text{dla } 1.05 < \hbar\omega < 1.1 \text{ eV} \quad /39d/$$

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0.046} - 19.47\right) = \exp\left(0.008 \frac{\hbar\omega - 0.9}{kT_5}\right) \quad \text{dla } 0.75 < \hbar\omega < 1.05 \text{ eV} \quad /39e/$$

Jak widać z rysunków wyrażenia /39c i e/ pokrywają tło absorpcyjne omówione wyżej. Zależności /39a, b i d/ wykazują pewne prawidłowości: przy obniżaniu temperatury maleje nachylenie σ a rośnie $\hbar\omega_0$, podobne wnioski wynikają z zależności /39c i e/. Temperaturowa zależność parametru σ jest zgodna z rezultatami obserwacji dla innych materiałów /zob. np. [95,98,99]/. Wydaje się zatem, że ogon α' opisany wzorem 39-a przechodzi w 80 K w postać /39-b/, a w 5 K w postać /39-d/, natomiast dodatkowo pojawia się w niskich temperaturach mechanizm opisywany zależnościami /39c i e/.

Nadmienić trzeba, że, jak wynika z pomiarów transportowych, w temperaturze ok. 80 K poziom Fermiego styka się z wierzchołkiem pasma walencyjnego, a przy dalszym obniżaniu temperatury przesuwają się w głąb tego pasma tak, że w 5 K półprzewodnik ten staje się zdegenerowany $/E_F \approx 5 kT/$. Zagadnienie to jest w chwili obecnej w dalszym ciągu badane i będzie przedmiotem oddzielnego opracowania.

Na kształt obserwowanej krawędzi absorpcji ma również pewien wpływ szerokość spektralna wiązki promieniowania, określona szerokością szczeliny monochromatora. Rys.15 przedstawia wpływ zmiany szczeliny monochromatora na przebieg krawędzi absorpcji w Zn_3As_2 . Widać, że przedział energii, w którym następuje analogiczny wzrost wartości współczynnika absorpcji ulega poszerzeniu przy wzroście szerokości szczeliny. Analizie poddano wyniki pomiarów przeprowadzonych przy szczelinie 0,5 mm co zdefiniowało szerokość spektralną wiązki w obszarze krawędzi na ok. 0,02 eV. Przyjęto więc, że błąd określenia średniej wartości przerwy energetycznej wynosi $\pm 0,015$ eV.



Rys.15. Krawędź absorpcji podstawowej dla dwóch szerokości szczeliny monochromatora: • - szczelina 0.5 mm, x - szczelina 1 mm.

Błąd wyznaczenia wartości współczynnika absorpcji obliczono wg wzoru /np. [28]/:

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta d}{d} + \left(\frac{2R}{1-R} \cdot \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta T}{T} \right) \left(\ln \frac{(1-R)^2}{T} \right)^{-1} \quad /40/$$

Ponieważ grubość próbek była mierzona z błędem 10%, zatem po uwzględnieniu drugiego członu łączny błąd określenia wartości współczynnika absorpcji α wynosił ok. 15%.

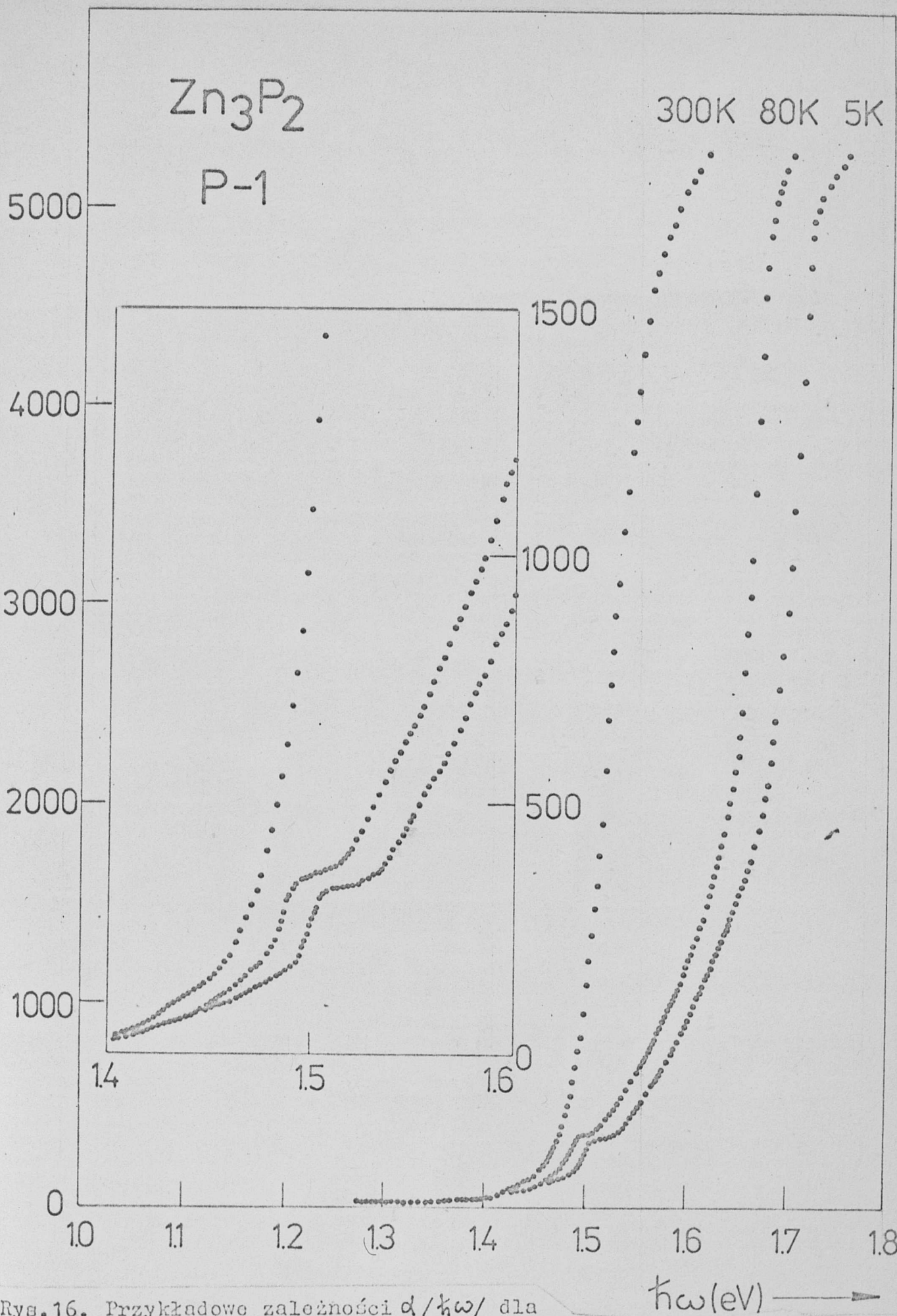
5.2. Pomiary absorpcji Zn_3P_2 .

Spektralna zależność transmisji kilkunastu próbek Zn_3P_2 została zmierzona w zakresie energii 1,20 - 1,75 eV ($\lambda = 0,71-1,03 \mu\text{m}$) w temperaturach 5 K, 80 K i 300 K. Maksymalna wartość transmisji w mierzonym zakresie lekko przekraczała 40%, co wskazuje na znikomą absorpcję poniżej krawędzi podstawowej. Wartość współczynnika absorpcji wyznaczano analogicznie jak w przypadku Zn_3As_2 .

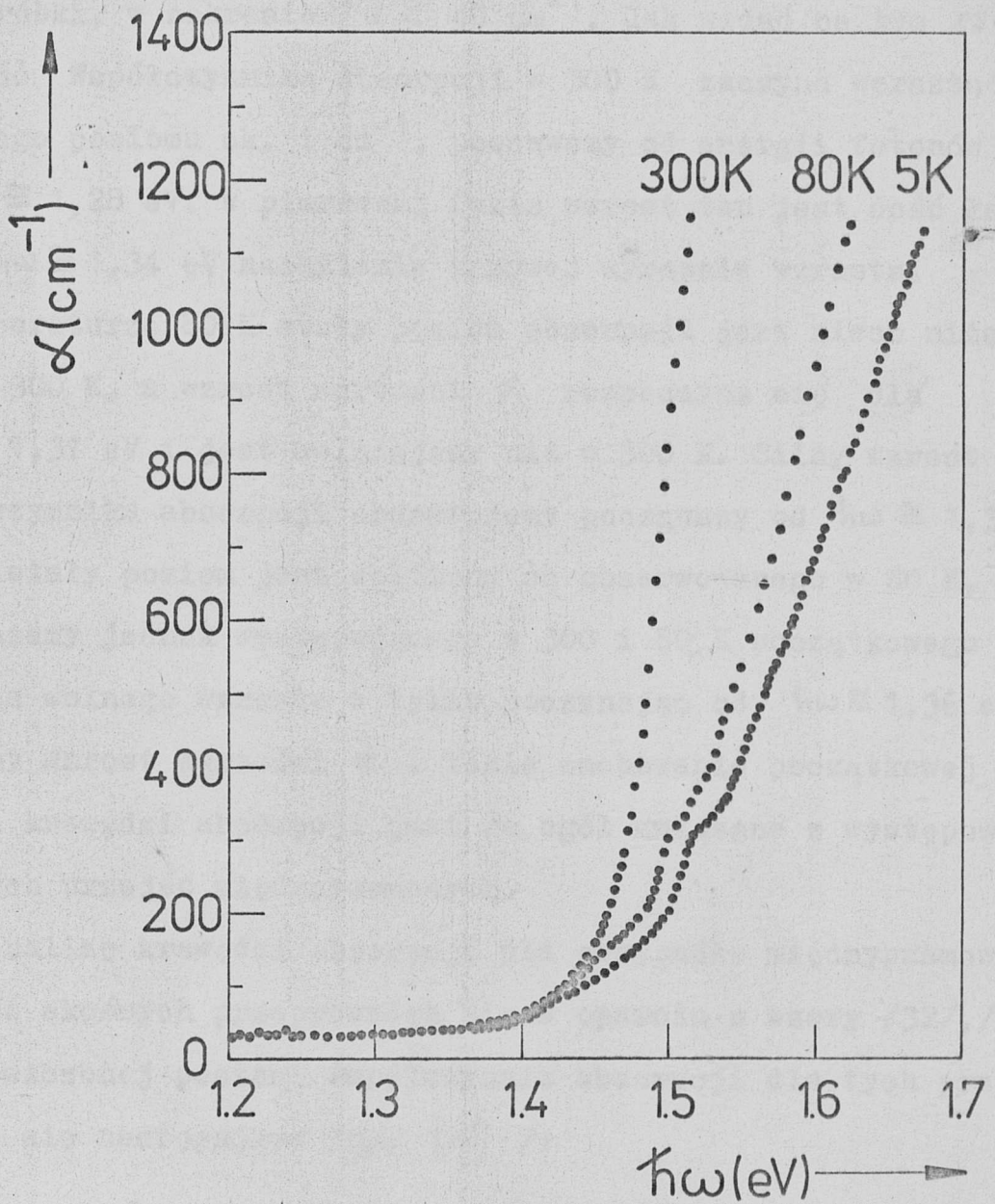
Szczegółową analizę przeprowadzono dla czterech wyselekcjonowanych próbek. Dwie z nich posiadają stosunkowo małą grubość (ok. 20 μm) i dla nich dokonano pomiarów w obszarze dużych wartości α /do ok. 5000 cm^{-1} /. Było to także możliwe dzięki temu, że obszar spektralny krawędzi absorpcji odpowiadał maksymalnej czułości fotopowielacza, co pozwoliło z dostateczną precyzją mierzyć bardzo małe wartości transmisji. Tym niemniej przebieg zależności $\alpha(h\nu)$ powyżej wartości $\alpha \approx 4,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ jest obarczony stosunkowo dużym błędem i może mieć jedynie

charakter orientacyjny. Przykładowe wykresy zależności $\alpha(h\nu)$ w 300, 80 i 5 K dla jednej z najcieńszych próbek /P-1, $d = 20 \mu\text{m}$ / przedstawia rys.16. Wstawka wewnątrz rysunku obrazuje dokładność, z jaką punkty pomiarowe określają przebieg charakterystyk $\alpha(h\nu)$. Przy obniżeniu temperatury górne części charakterystyk $\alpha(h\nu)$ dla $\alpha \gtrsim 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ przesuwają się prawie równolegle w kierunku większych energii. Natomiast dla $\alpha < 2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ obniżanie temperatury poniżej 300 K powoduje znaczną zmianę charakteru krzywych absorpcji. Ponadto w okolicach $\alpha = 300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ pojawia się wyraźny "garb" na krzywej absorpcji. Problem ten będzie szczegółowo dyskutowany w dalszej części tego rozdziału. Podobne przebiegi obserwowano w tym zakresie również dla innych próbek Zn_3P_2 ; dla ilustracji na rys.17 przedstawiono zależności $\alpha(h\nu)$ typowe dla próbek grubszych, na przykładzie próbki P-3 / $d = 50 \mu\text{m}$ /. Ze względu na większą grubość, pomiarów dokonano tylko dla $\alpha < 1200 \text{ cm}^{-1}$. Dla prezentowanych próbek obszar $\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$ rozpoznany jest z pewnym przybliżeniem, z powodu względnie większego błędu określenia wartości α .

Dokładniejsza analiza zależności $\alpha(h\nu)$ w zakresie małych α wymaga użycia znacznie grubszych próbek. W szczególności dla stwierdzenia obecności przejść skośnych konieczne są precyzyjne pomiary α dla $\alpha \leq 30 \text{ cm}^{-1}$ i nie jest to możliwe przy niezbyt grubych próbkach /zob. np. [100] /. W związku z tym przeprowadzono również badania absorpcji na grubych próbkach Zn_3P_2 /o grubości kilkuset mikrometrów/, które pozwoliły na dokładną analizę charakterystyk absorpcji w obszarze krawędzi podstawowej. W niniejszej pracy przedstawiona jest przykładowa analiza wyników pomiarów $\alpha(h\nu)$ dla próbki P-12 o grubości $d = 625 \mu\text{m}$.



Rys.16. Przykładowe zależności $d/\hbar\omega$ dla próbki Zn_3P_2 o grubości $d = 20 \mu\text{m}$. Wstawka obrazuje dokładność, z jaką punkty pomiarowe określają przebieg charakterystyk.



Rys.17. Zależność wartości współczynnika absorpcji od energii dla próbki Zn_3P_2 nr P-3 o grubości $d = 50 \mu\text{m}$.

Rysunek 18 prezentuje zależności $\alpha(\hbar\omega)$ w 300, 80 i 5 K dla tej próbki, w zakresie $\alpha < 40 \text{ cm}^{-1}$. Jak widać na tym rysunku wartość Współczynnika absorpcji w 300 K zaczyna wzrastać od stałego poziomu ok. 1 cm^{-1} , począwszy od energii fotonów

$\hbar\omega \cong 1,28 \text{ eV}$. W pierwszej fazie wzrost ten jest dość łagodny a od $\hbar\omega \cong 1,34 \text{ eV}$ nachylenie krzywej wyraźnie wzrasta.

W temperaturze 80 K stały poziom absorpcji jest nieco niższy niż w 300 K, a wzrost wartości α rozpoczyna się dla

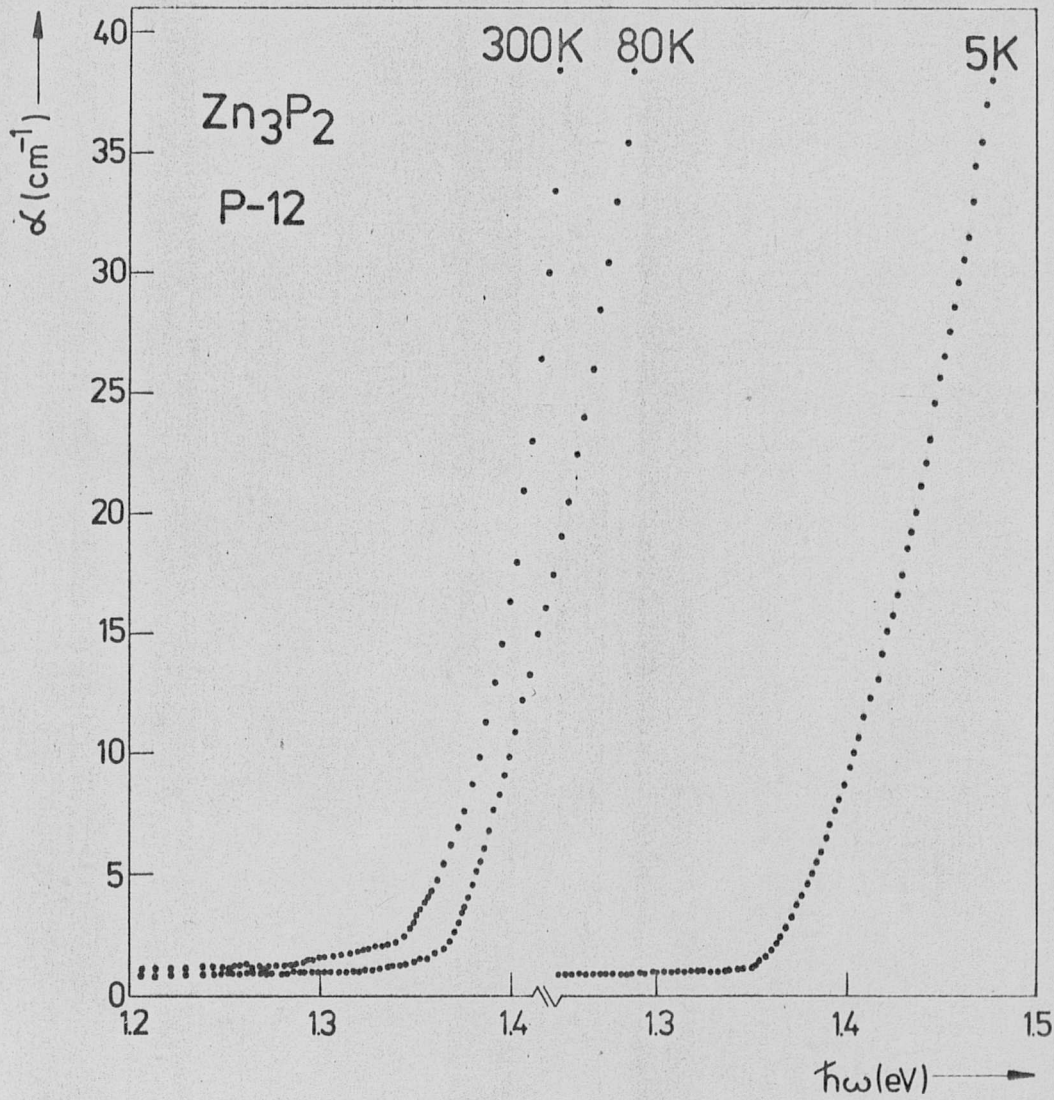
$\hbar\omega \cong 1,31 \text{ eV}$ i jest wolniejszy niż w 300 K. Silny wzrost współczynnika absorpcji obserwujemy począwszy od $\hbar\omega \cong 1,36 \text{ eV}$.

W 5 K stały poziom jest zbliżony do obserwowanego w 80 K, nie zauważamy jednak występującego w 300 i 80 K początkowego odcinka wolnego wzrostu a tylko, poczynając od $\hbar\omega \cong 1,36 \text{ eV}$ wyraźny wzrost wartości α . Takie zachowanie początkowej części krawędzi absorpcji jest na ogół związane z występowaniem skośnych przejść międzypasmowych.

Analizę krawędzi absorpcji dla przypadku międzypasmowych przejść skośnych przeprowadza się w oparciu o wzory /32/, /33/. W uproszczonej postaci współczynnik absorpcji dla tych przejść wyraża się następująco /np. [28] /:

$$\alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \left[\frac{C_1 C_1}{\exp(\theta/T)-1} (\hbar\omega - E_g + k\theta)^2 + \frac{C_2}{1-\exp(-\theta/T)} (\hbar\omega - E_g - k\theta)^2 \right] \quad /41/$$

gdzie $k\theta$ oznacza energię fononu a C_1 i C_2 są traktowane jako stałe. Pierwszy człon odpowiada procesowi pochłaniania związanemu z absorpcją fononu i zachodzi dla $\hbar\omega > E_g - k\theta$ drugi odpowiada emisji fononu i ma miejsce gdy $\hbar\omega > E_g + k\theta$. Ze względu na obecność eksponenty $\exp(\pm \frac{\theta}{T})$, oba wyrażenia zależą bezpośrednio od temperatury.



Rys.18. Przebieg $\alpha / \hbar\omega$ w zakresie małej absorpcji dla próbki Zn_3P_2 nr P-12 o grubości $d = 625 \mu\text{m}$.

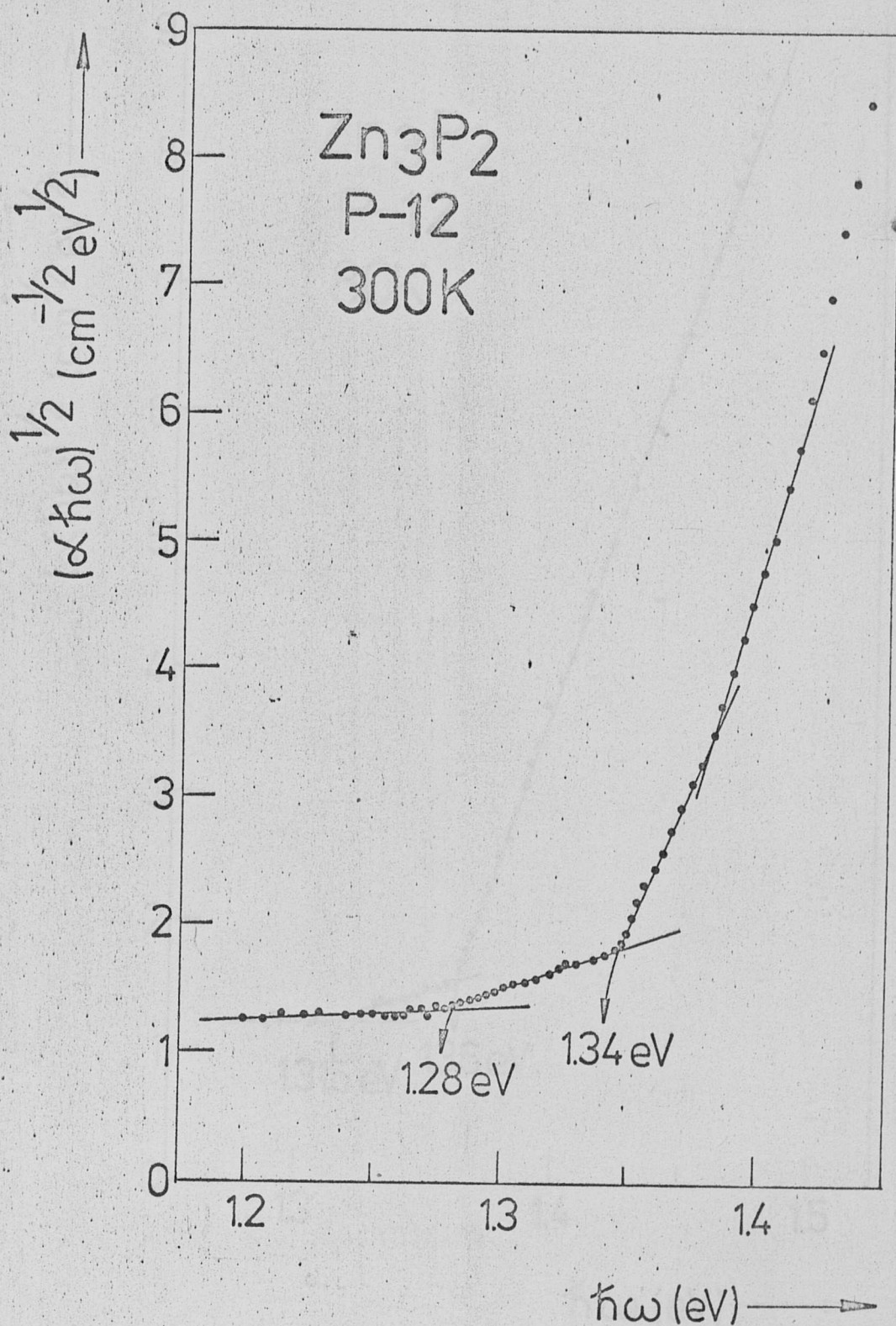
Aby przeanalizować krawędź absorpcji w zakresie małych wartości α wykreśla się zależności $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}}$ od $\hbar\omega$. Na rysunkach 19a-c przedstawiono te zależności na przykładzie próbki P-12.

Na rysunkach 19a,b można zaobserwować dwa prostoliniowe odcinki przecinające poziom tła absorpcji w punktach o energiach 1,28 eV i 1,34 eV w 300 K oraz 1,31 eV i 1,36 eV w 80 K. W temperaturze 5 K od tła odcina się tylko jeden prostoliniowy fragment dla $\hbar\omega = 1,36$ eV - /rys.19c/. We wszystkich przypadkach przyjęto, że błąd określenia energii wynosi $\pm 0,005$ eV. Przyjmując, że pierwszy z odcinków odpowiada pochłanianiu fotonu z udziałem absorpcji fononu a drugi absorpcji fotonu z udziałem emisji fononu, oszacowano średnią /z badanych próbek/ energię fononu $k\theta \approx 25 \pm 5$ meV. Dla wartości $\theta = 290$ K otrzymamy wartości członów eksponencjalnych we wzorze /41/ - patrz Tabela VII.

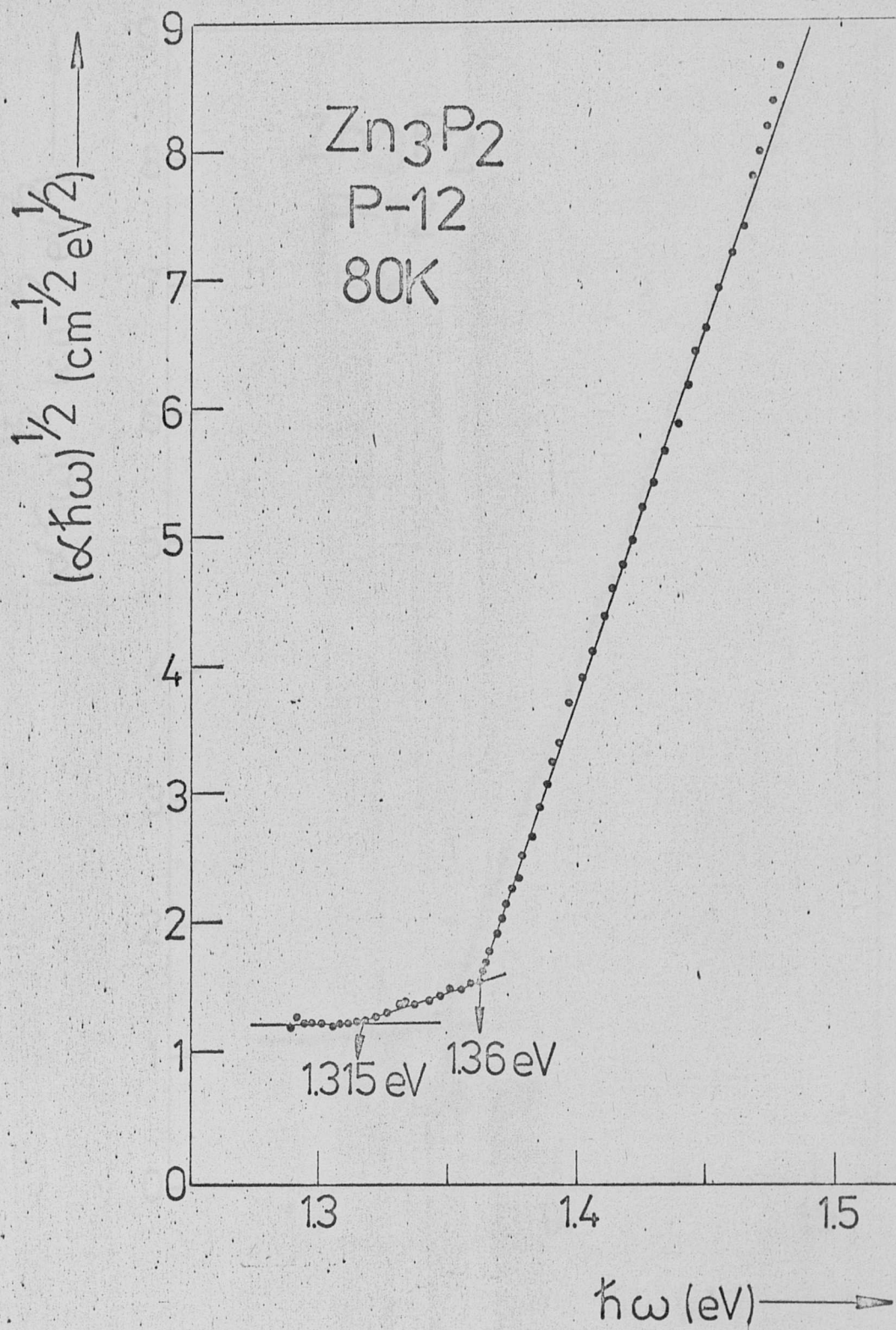
Tabela VII

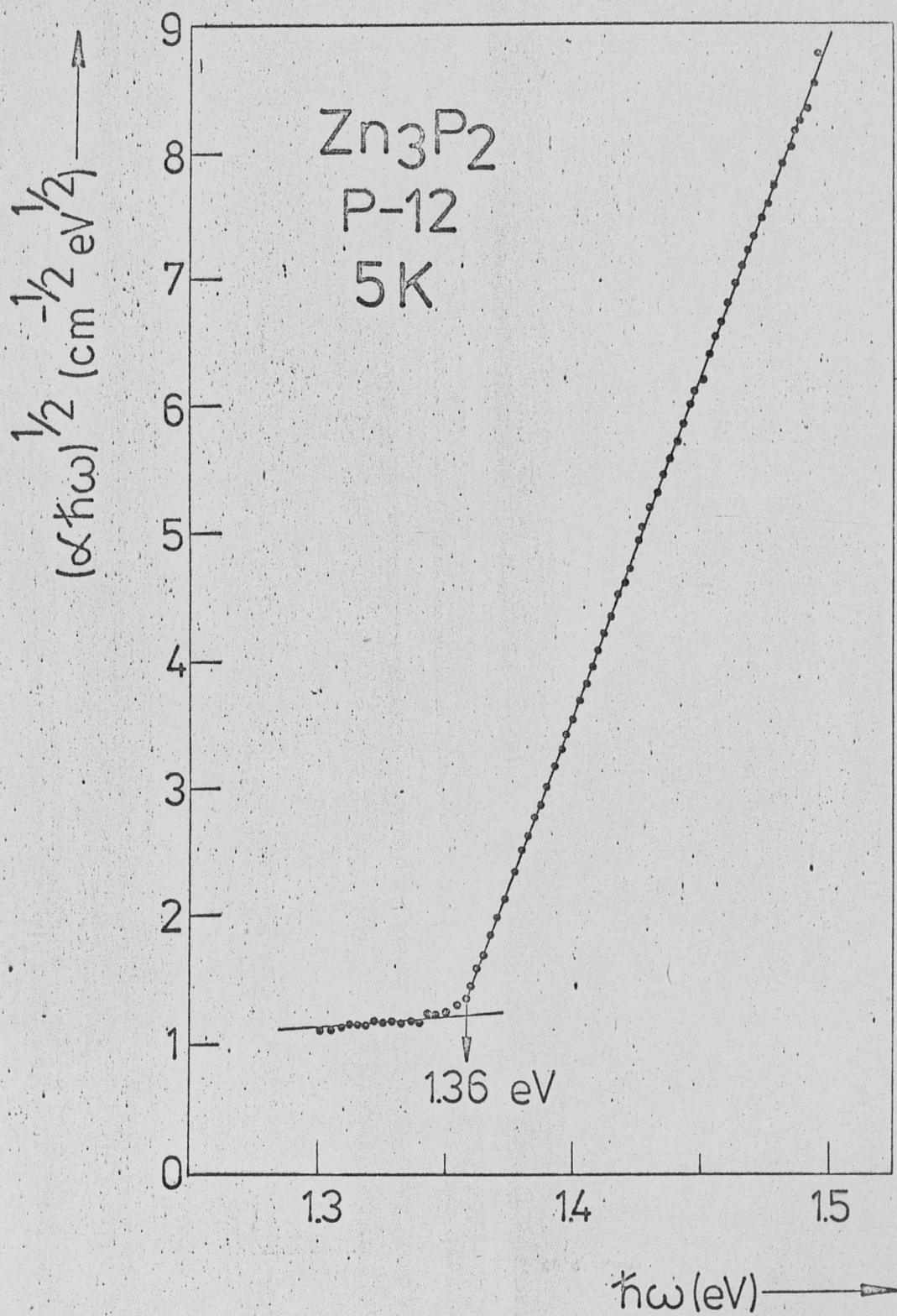
T	$(e^{\frac{\theta}{T}} - 1)^{-1}$	$(1 - e^{-\frac{\theta}{T}})^{-1}$
300 K	0,61	0,62
80 K	0,027	0,97
5 K	$6 \cdot 10^{-26} \approx 0$	1

Widać z niej, że w 300 K udział członu absorpcyjnego powinien być prawie taki sam jak emisyjnego, natomiast wraz z obniżaniem temperatury gałąź absorpcyjna powinna zanikać, stając się praktycznie równa zeru w temperaturze helowej. Jest to w bardzo dobrej zgodności z rezultatami eksperymentalnymi.



Rys.19. Zależność $(d\hbar\omega)^{1/2}$ od energii dla próbki P-12 w 300 K /a/, 80 K /b/ i 5 K /c/. Strzałki oznaczają początki przejść skośnych z absorpcją i emisją fononu.



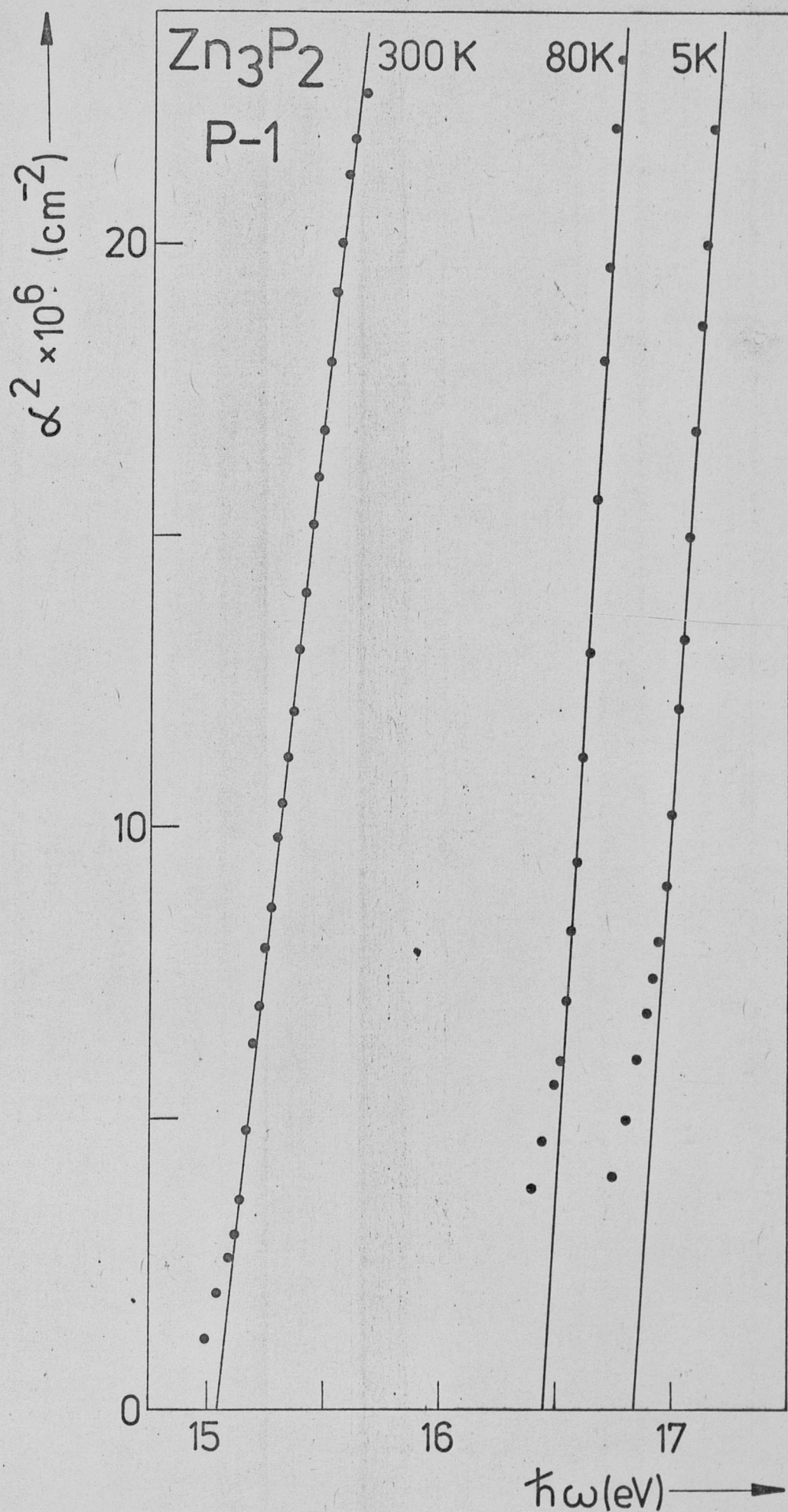


Jak widać z rys.19 udział części absorpcyjnej wyraźnie maleje przy obniżaniu temperatury a w 5 K gałąź związana z absorpcją fononu praktycznie nie daje się zaobserwować.

Na podstawie powyższej analizy można stwierdzić, że minimalna odległość pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa odpowiada przejściom skośnym i wynosi średnio 1,31 eV $\pm$ 0.01 eV/ w 300 K i 1,335 eV $\pm$ 0,01 eV/ w 80 i 5 K, oszacowana zaś wstępnie energia fononu biorącego udział w przejściach skośnych wynosi ok. 25meV.

Górne części krawędzi absorpcji $\alpha \gtrsim 2000 \text{ cm}^{-1}$ wydają się być ze względu na swój charakter związane z prostymi przejściami międzypasmowymi. Wykresy zależności $\alpha^2(\hbar\omega)$ dają w tym zakresie wyraźnie prostoliniowe przebiegi /patrz np. rys.20/ spełniając dobrze relację /35/. Przy obniżaniu temperatury nachylenia tych części nieznacznie wzrasta. Wartości prostej przerwy energetycznej określone z dopasowania do wzoru /35/ wynoszą średnio: 1,505 $\pm$ 0,01 eV w 300 K, 1,645 $\pm$ 0,01 eV w 80 K i 1.685 $\pm$ 0,01 eV w 5 K, /rozrzut wartości między próbkami mieści się w przedziale podanego błędu/.

Najtrudniejszy do interpretacji jest fragment krzywej absorpcji, dla którego wartość α zmienia się od ok. 100 do ok. 2000 cm^{-1} . W temperaturze pokojowej krawędź absorpcji w tym zakresie zachowuje się wyraźnie inaczej, aniżeli w niższych temperaturach. Przy obniżaniu temperatury już w okolicy 230 K zaczynają pojawiać się wyraźnie widoczne osobliwości: następuje zmiana nachylenia i charakteru zależności $\alpha(\hbar\omega)$ oraz pojawia się "wybrzuszenie" dla energii fotonów 1,48 - 1,52 eV /rys. 16 i 17/.



Rys.20. Przykładowa zależność $\alpha^2 / \hbar\omega$. Punkt przecięcia prostej $\alpha^2 / \hbar\omega$ z poziomem $\alpha = 0$ określa wartość prostej

Analizując ten obszar stwierdzono /patrz rysunek 21/:

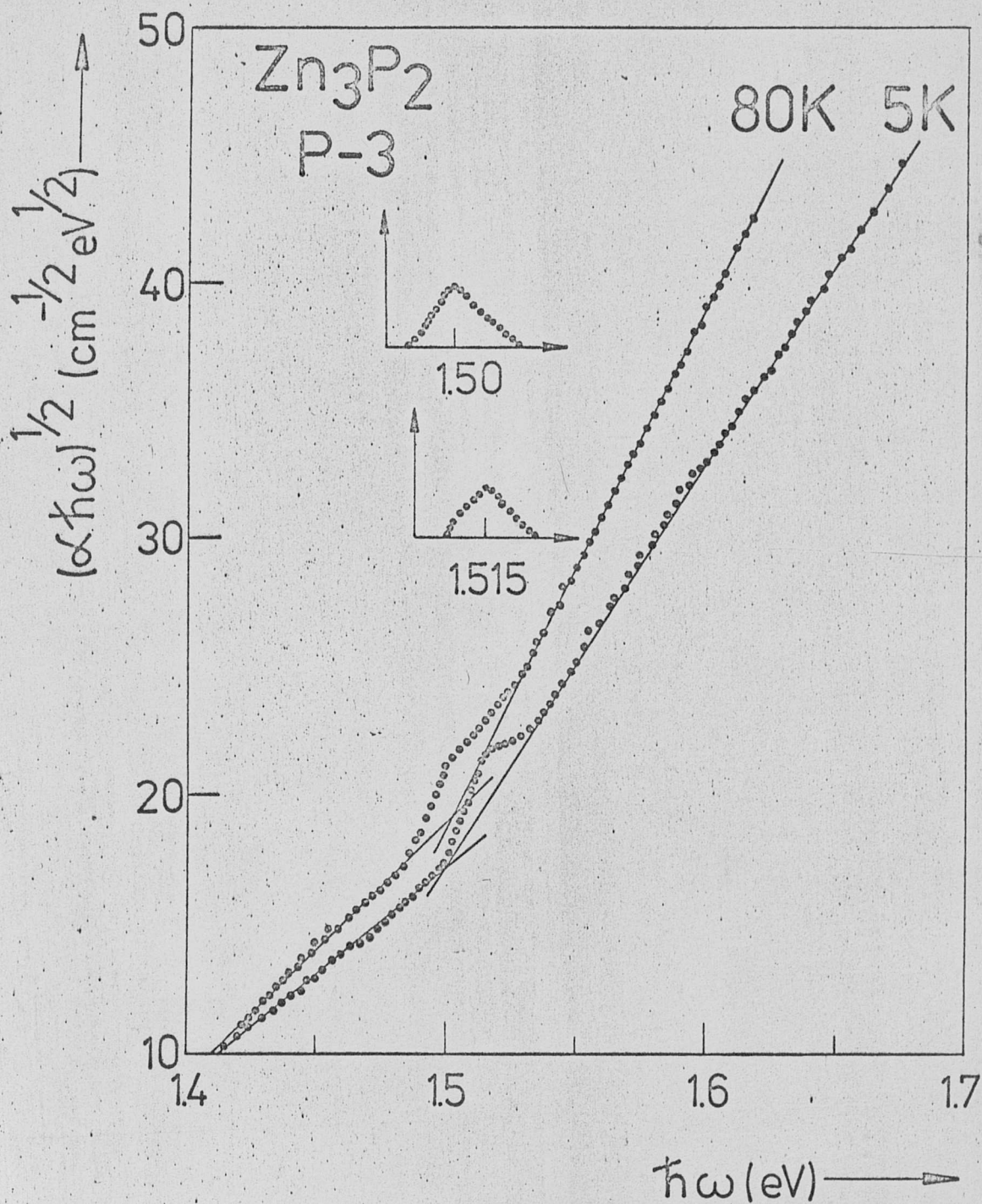
- w zakresach energii od ok. 1.4 eV do ok. 1.49 eV oraz powyżej 1,53 eV dobrze spełniona jest zależność charakterystyczna dla przejść skośnych,
- nachylenie zależności $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ zarówno poniżej 1.49 eV, jak i powyżej 1.53 eV jest w 5 K mniejsze niż w 80 K,
- po odjęciu od krzywej absorpcji ekstrapolowanych prostoliniowych zależności $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ poniżej i powyżej "wybrzuszenia", otrzymujemy ostre maksimum o szerokości połówkowej ok. 20 meV, przemieszczające się nieco w kierunku wyższych energii przy obniżaniu temperatury.

Srednie ^{wartości energii} /dla badanych próbek/ opisujące to "wybrzuszenie" podano w Tabeli VIII. Rozrzut wartości uzyskanych dla różnych próbek nie przekraczał 0,01 eV.

Tabela VIII

	80 K	5 K
początek	1,485 eV	1,495 eV
maksimum	1,50 eV	1,51 eV
koniec	1,52 eV	1,53 eV

Podobnego typu załamania na krawędzi absorpcji obserwowane było np. w GaAs [101] jednakże na niższym poziomie absorpcji. Interpretowano je jako efekt prostych przejść z poziomów akceptorowych do pasma przewodnictwa. W przypadku Zn_3P_2 odległość tego poziomu od pasma walencyjnego oszacowana



Rys.21. Przykładowa zależność $\alpha \hbar \omega^{1/2}$ w obszarze "garbu" absorpcji $50 < \alpha < 1100 \text{ cm}^{-1}$. Objaśnienia w tekście.

na podstawie omawianych wyników wynosiłaby średnio 0.16 eV, co byłoby dobrej zgodności z wartością 0.18 eV zidentyfikowaną w pracy [76] z pomiarów elektrycznych jako energia aktywacji poziomu akceptorowego pochodzącego od nadmiarowych atomów fosforu. Taka interpretacja w przypadku Zn_3P_2 nie wydaje się jednak słuszna w świetle niezgodności temperaturowych współczynników zmian energii przejść optycznych. Temperaturowa zależność energii przejścia: poziom akceptorowy - pasmo przewodnictwa powinna być bowiem zgodna z temperaturowym współczynnikiem zmiany szerokości fundamentalnej przerwy energetycznej. W trakcie badań stwierdzono natomiast, że temperaturowy współczynnik położenia maksimum "wybrzuszenia" jest bardzo bliski współczynnikowi dla przejść skośnych /omówionych wyżej/, tj. około czterokrotnie mniejszy niż współczynnik dla fundamentalnych przejść prostych. Co więcej, obecności "wybrzuszenia" na krzywej absorpcji towarzyszy zmiana nachylenia krzywych /patrz rys. 21/, dająca się dostrzec również w temperaturze pokojowej, w pobliżu energii 1.45 eV.

Możliwość interpretacji tych obserwacji stwarza sugestia istnienia drugiego przejścia skośnego /odpowiadałoby to występowaniu dwóch bocznych minimów w paśmie przewodnictwa/, z którym stowarzyszony jest płytki poziom donorowy, ekscyton bądź też kompleks ekscytonowo-domieszkowy. Hipoteza o istnieniu drugiego ekstremum w paśmie przewodnictwa byłaby niesprzeczna z wartością temperaturowego współczynnika energii tego przejścia oraz z faktem zmiany nachylenia krzywej absorpcji dla energii odpowiednio ok. 1.45 eV w 300 K i około 1.5 eV w 80 K i 5 K. Z wymienionych wyżej możliwości hipoteza przejścia ekscytonowego jako odpowiedzialnego za "wybrzuszenie" krzywej absorpcji

wyduje się najbardziej prawdopodobna ze względu na jego charakter jak również ze względu na brak informacji o istnieniu płytkich stanów donorowych w Zn_3P_2 .

Próbie dopasowania wyników eksperymentalnych do zależności /36/ dla przejść prostych i zależności /39/ dla przejść skośnych w zakresie energii $\hbar\omega = 1.45-1.73$ eV przedstawiono przykładowo dla próbki P-1 na rysunku 22. W obszarze $\alpha < 200 \text{ cm}^{-1}$ uzyskuje się dobre opisanie wyników eksperymentalnych zależnościami charakterystycznymi dla przejść skośnych:

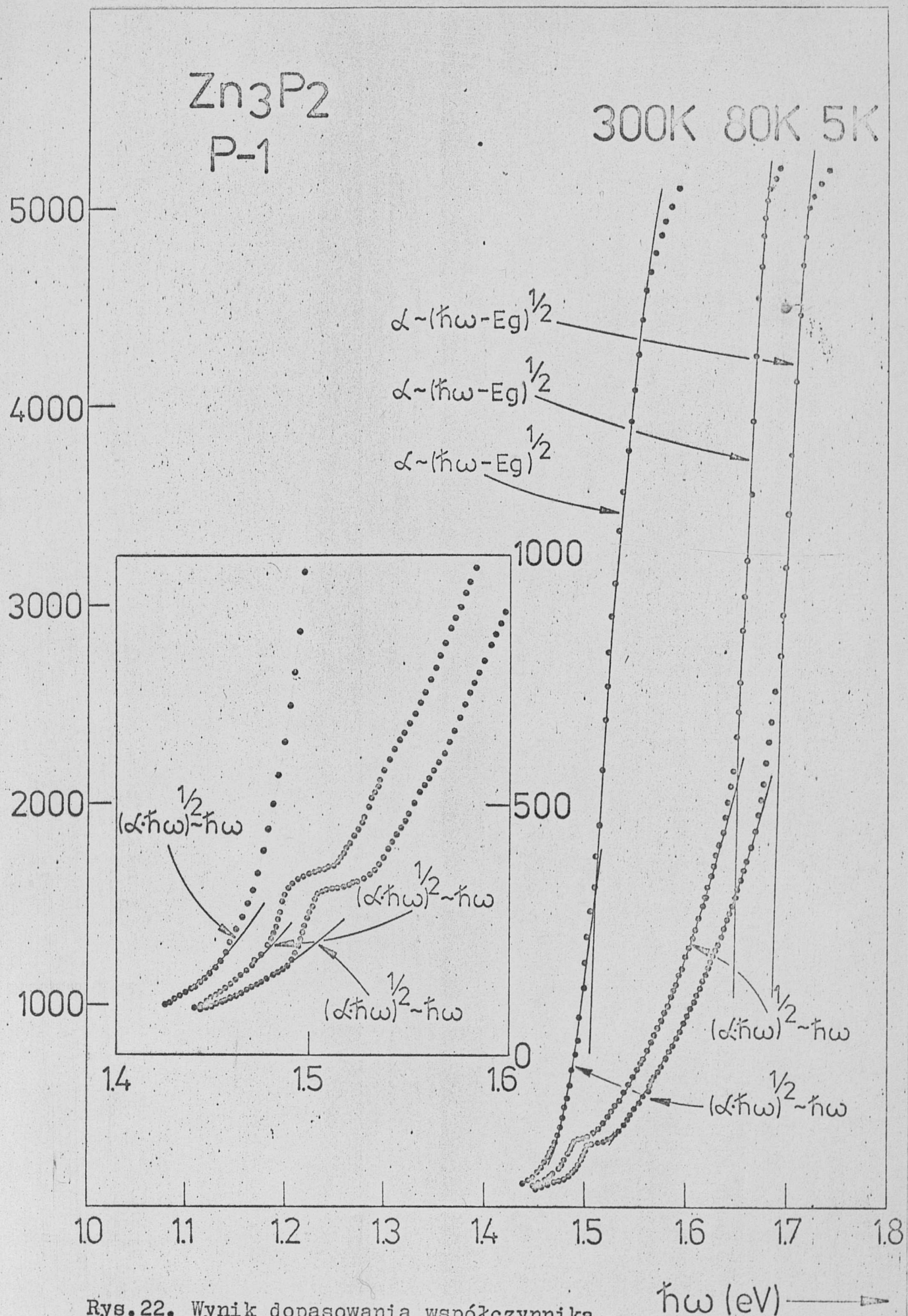
$$\begin{array}{ll} (\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \sim 200 \hbar\omega & \text{w } 300 \text{ K} \\ (\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \sim 180 \hbar\omega & \text{w } 80 \text{ K} \\ (\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \sim 120 \hbar\omega & \text{w } 5 \text{ K} \end{array}$$

Podobnie, powyżej załamania się krawędzi, punkty doświadczalne dobrze spełniają relacje

$$\begin{array}{ll} (\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \sim 340 \hbar\omega & \text{w } 300 \text{ K} \\ (\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \sim 240 \hbar\omega & \text{w } 80 \text{ K} \\ (\alpha \cdot \hbar\omega)^{\frac{1}{2}} \sim 220 \hbar\omega & \text{w } 5 \text{ K} \end{array}$$

W obu zakresach obserwujemy zmniejszanie się nachylenia tych przebiegów przy obniżaniu temperatury, jest to charakterystyczne dla przejść skośnych /zob. np. [28, 35] /.

Fundamentalna krawędź absorpcji /dla $\alpha > 2000 \text{ cm}^{-1}$ / dobrze stosuje się do relacji /35/ dla międzypasmowych przejść prostych. Dla omawianej próbki określono $E_g = 1.505$ eV, 1.645 eV i 1.685 eV oraz $A = 1.9 \times 10^4$, 2.6×10^4 i $2.7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-\frac{1}{2}}$ odpowiednio w 300, 80 i 5 K. Zestawienie energii przejść optycznych, uzyskanych w niniejszej pracy z pomiarów absorpcji oraz danych literaturowych dyskutowane będzie w rozdziale 5.5.



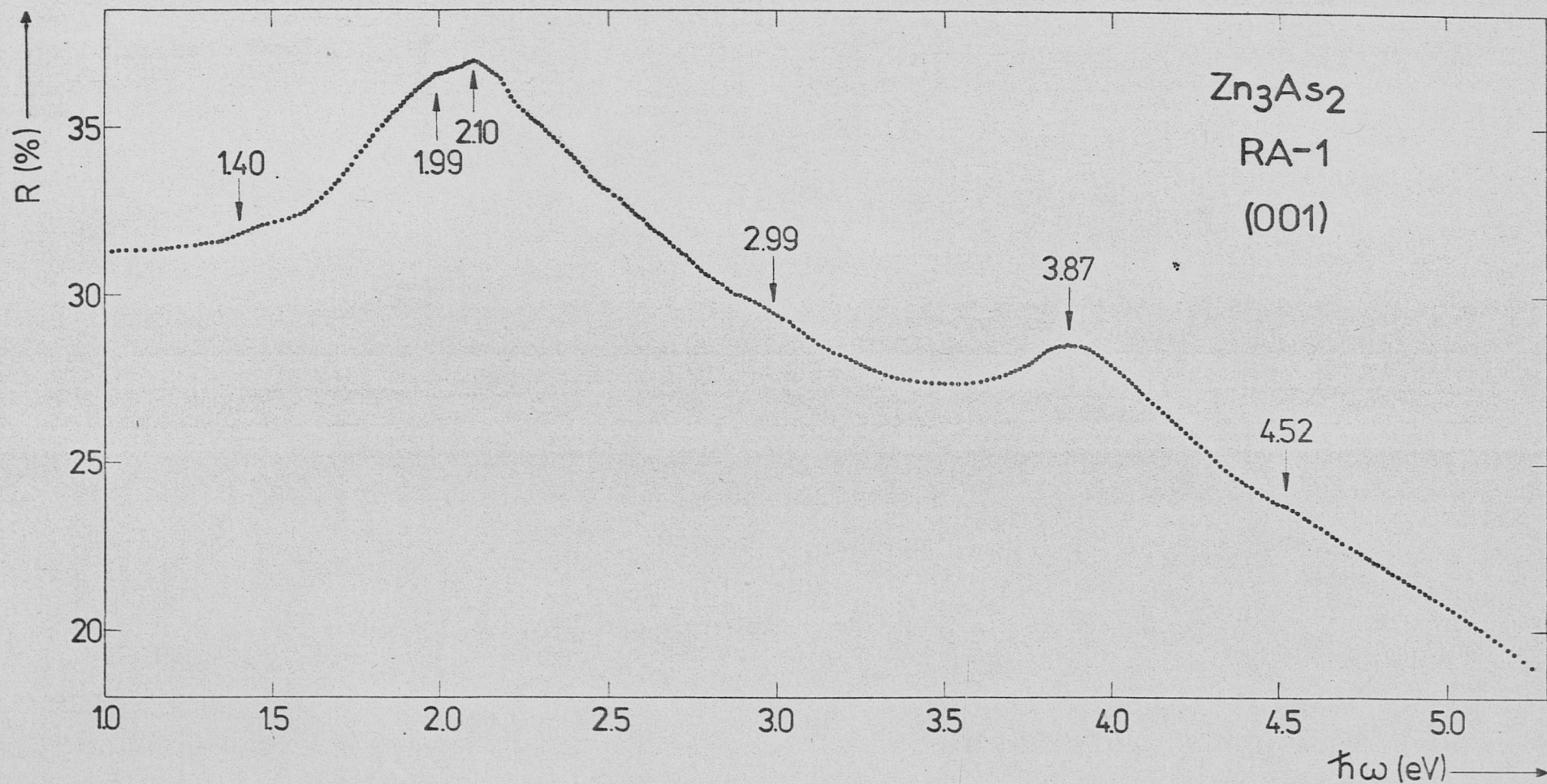
Rys.22. Wynik dopasowania współczynnika absorpcji dla próbki P-1. Opis parametrów podano w tekście.

Pomiary absorpcji w Zn_3P_2 przeprowadzane były przy bardzo wąskich szczelinach monochromatora /0,02-0,04 mm/ co powodowało, że szerokość spektralna wiązki nie przekraczała 0,004 eV. Błąd wyznaczenia współczynnika absorpcji obliczano analogicznie jak dla Zn_3As_2 . Z oszacowania wynika, że błąd ten nie przekraczał średnio 15 %. Nieznacznie większe wartości błędu występują w obszarze małych α mierzonych na cienkich próbkach, oraz w zakresie $\alpha > 4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

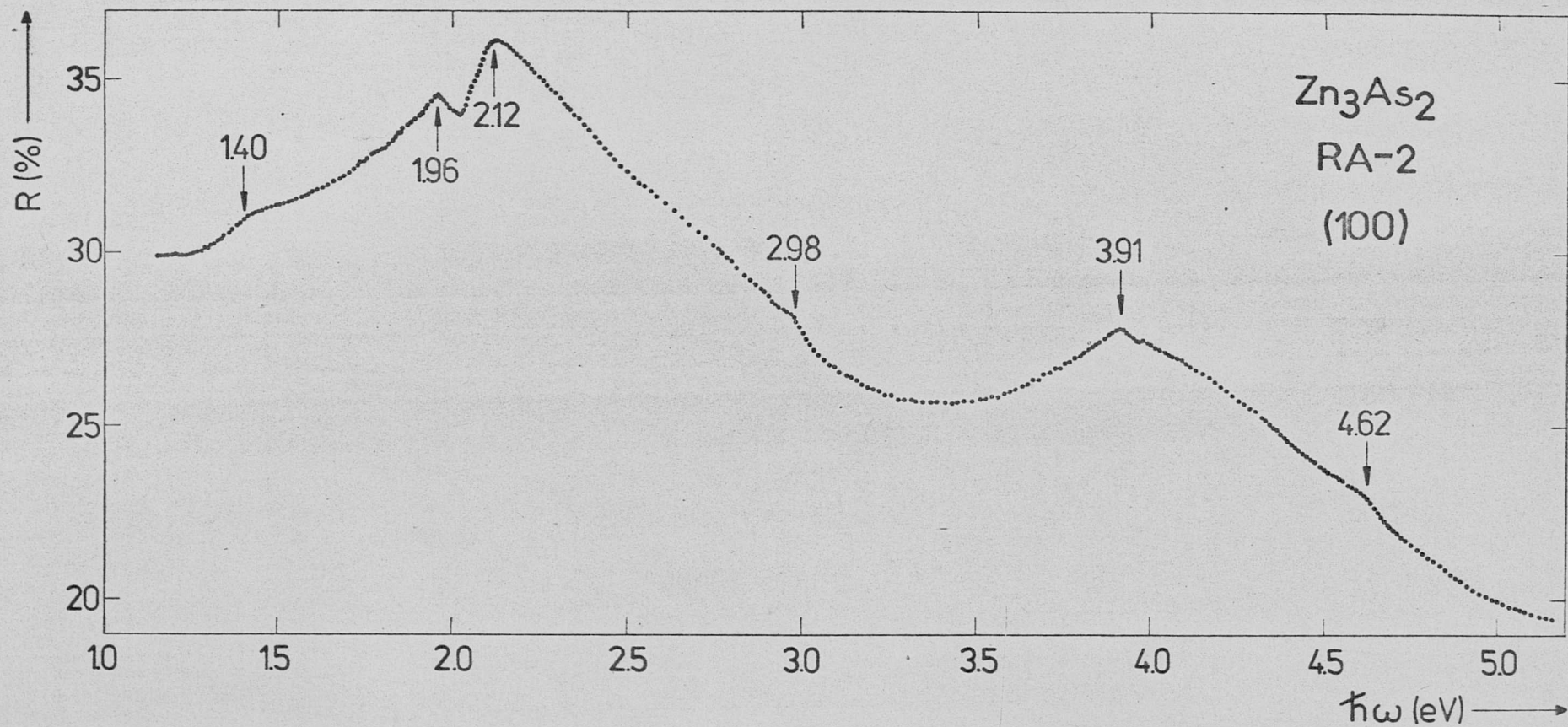
5.3. Pomiary odbicia od Zn_3As_2 .

Pomiary spektralnej zależności współczynnika odbicia przeprowadzono w temperaturze 300 K na monokryształach Zn_3As_2 w zakresie energii fotonów (1 - 5.2) eV / $\lambda \approx 0.24 - 1.2 \mu\text{m}$ /. W niniejszej pracy prezentowane są wyniki uzyskane dla trzech zorientowanych próbek: jednej RA-1 o powierzchni /001/, która przed pomiarem była poddana obróbce mechanicznej i chemicznej oraz dwóch kryształów "as-grown": nr RA-2 o orientacji na powierzchni /100/ i RA-4 o powierzchni /010/. Wyniki pomiarów przedstawione są na rysunkach 23-25.

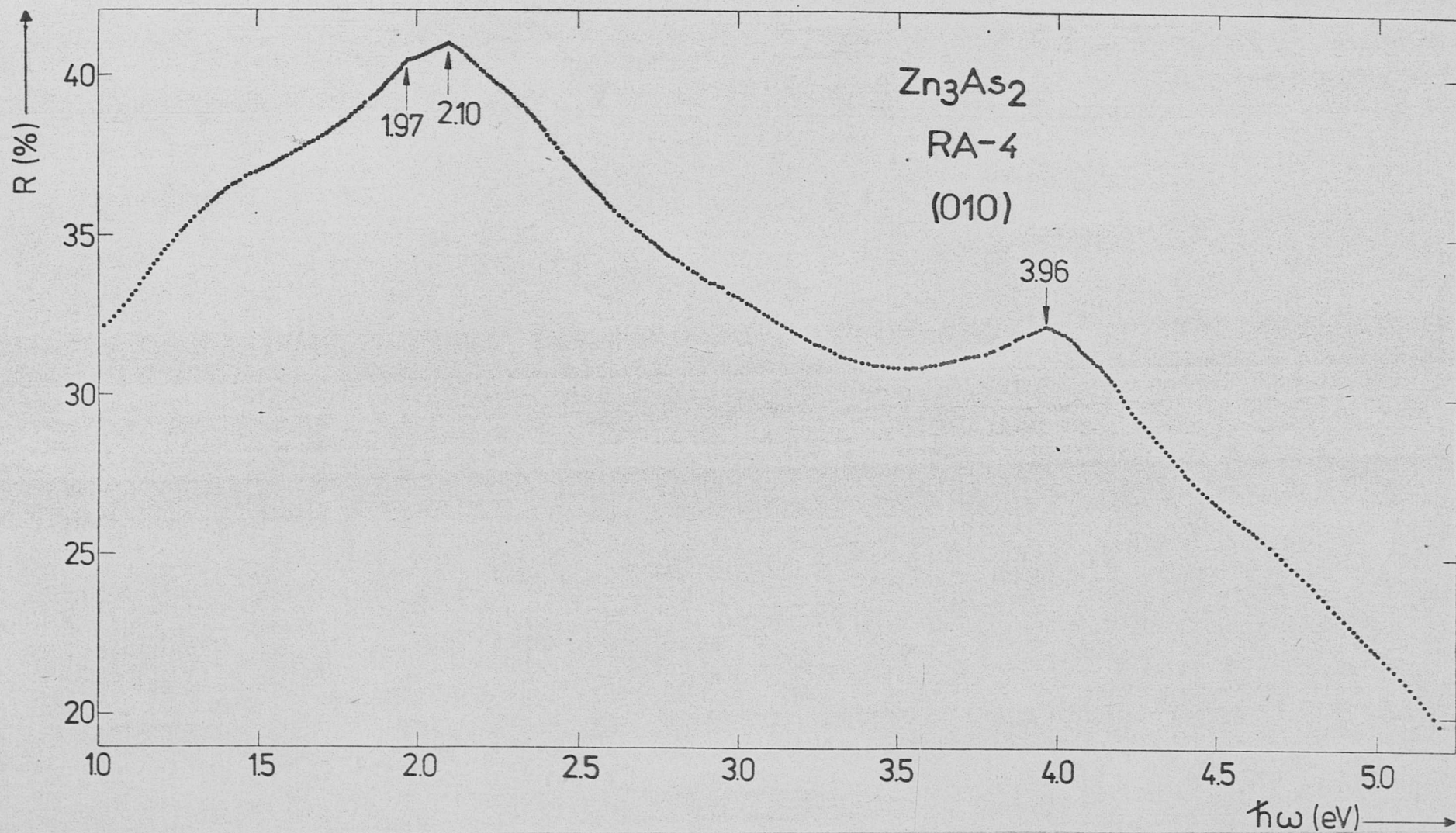
Stwierdzono, że wartości współczynnika odbicia silnie zależały od jakości powierzchni próbki. Oglądając powierzchnie monokryształów pod mikroskopem optycznym stwierdzono, że najlepszą powierzchnię prezentuje próbka RA-4. Potwierdził to pomiar odbicia, bowiem dla tej próbki współczynnik odbicia osiągnął największe wartości - ok. 40 % w maksimum. Dla porównania: w pracy [23] największa wartość R dla materiału litego wynosiła 33 % a dla cienkich warstw 46 % [15]. Mimo różnic w bezwzględnych wartościach R na rys. 23 - 25, przebiegi $R(h\nu)$ dla różnych



Rys.23. Zależność wartości współczynnika odbicia od energii dla próbki Zn_3As_2 nr RA-1. Zaznaczono orientację krystalograficzną powierzchni.



Rys.24. Zależność wartości współczynnika odbicia od energii dla próbki Zn_3As_2 "as grown" nr RA-2. Zaznaczono orientację krystalograficzną powierzchni.



Rys.25. Zależność wartości współczynnika odbicia od energii dla próbki Zn_3As_2 "as grown" nr RA-4. Zaznaczono orientację krystalograficzną powierzchni.

próbek wykazują /jak widać z rysunków/ dobrą zgodność jakościową między sobą. Pozostają również w dobrej zgodności z krzywymi odbicia przedstawionymi w [23].

W badanym zakresie spektralnym zależność $R(\hbar\omega)$ charakteryzuje się występowaniem dwóch wyraźnych maksimów: dla energii ok. 2.10 eV i ok. 3.90 eV. Pierwsze maksimum przewyższa drugie w wartości R o ok. 8.5 %. Dla próbki RA-2 zaobserwowano rozszczepienie głównego maksimum na dwa: o energii 1.96 i 2.12 eV. Podobne rozszczepienie zauważono również w [23].

Energie odpowiadające powtarzającym się maksimum i progom zależności $R(\hbar\omega)$ otrzymane dla prezentowanych próbek oraz /dla porównania/ wyniki z pracy [23] zebrano w tabeli IX.

Tabela IX

Energie /eV/ przejść optycznych w Zn_3As_2 określone z pomiarów odbicia. Znak ./?/ oznacza wątpliwość autora co do "zaznaczenia się" tego przejścia

Oznaczenie przejścia ^{x/}	RA - 1	RA - 2	RA - 4	Dane z 23
	1.40 ± 0.02	1.40 ± 0.02	-	-
E_1	1.99 ± 0.01	1.96 ± 0.01	1.97 ± 0.01	1.94
E'_1	2.10 ± 0.01	2.12 ± 0.02	2.10 ± 0.01	2.14
E_2	2.99 ± 0.02 ./?/	2.98 ± 0.02	-	3.03
E_3	3.87 ± 0.02	3.91 ± 0.01	3.96 ± 0.01	3.82
E_4	4.52 ± 0.02 ./?/	4.62 ± 0.02	-	4.6

Jak widać, wyniki te są ze sobą w dość dobrej zgodności choć nie

^{x/} Oznaczenia przejść stosowane w [23] a zaczerpnięte z [13]

wszystkie przejścia jednakowo wyraźnie zaznaczają się na krzywych $R(\hbar\omega)$ dla różnych próbek. Energia charakterystyczna 1.40 eV nie została zidentyfikowana w [23] natomiast w pomiarach termoodbicia od Zn_3As_2 [21] zaobserwowano przejście o energii 1.45 eV. Przejścia w okolicach $\hbar\omega \approx 3.0$ eV i 4.6 eV z wyjątkiem próbki RA-2 są bardzo słabo widoczne. Wyniki przybliżonej oceny typów punktów krytycznych widocznych w widmie odbicia przedstawia tabela X. Dokładną analizę przeprowadzić można przy wykorzystaniu zależności $\xi_1(\omega)$ i $\xi_2(\omega)$ oraz znajomości struktury pasmowej półprzewodnika.

Tabela X

Przybliżona ocena typów punktów krytycznych w widmie odbicia dla Zn_3As_2 .

Energia /eV/ wg próbki Ra-2	Oznaczenie
1.40	M_1 / M_0 /
1.96	$M_1 + M_2$
2.12	$M_1 + M_2$ / M_1 /
2.98	M_2
3.91	$M_1 + M_2$
4.62	M_2

Wykorzystując wzory /4/ i /7/ oraz średnie wartości zmierzonych współczynników odbicia i absorpcji, obliczono współczynnik załamania Zn_3As_2 w okolicy fundamentalnej przerwy energetycznej /tzn. dla $\hbar\omega \approx 1$ eV/, który wynosi $n \approx 3.53$. Wartość ta jest nieco mniejsza od uzyskanej z pomiarów na cienkich warstwach $n = 3.85$ [15] oraz nieco z kolei większa niż uzyskana

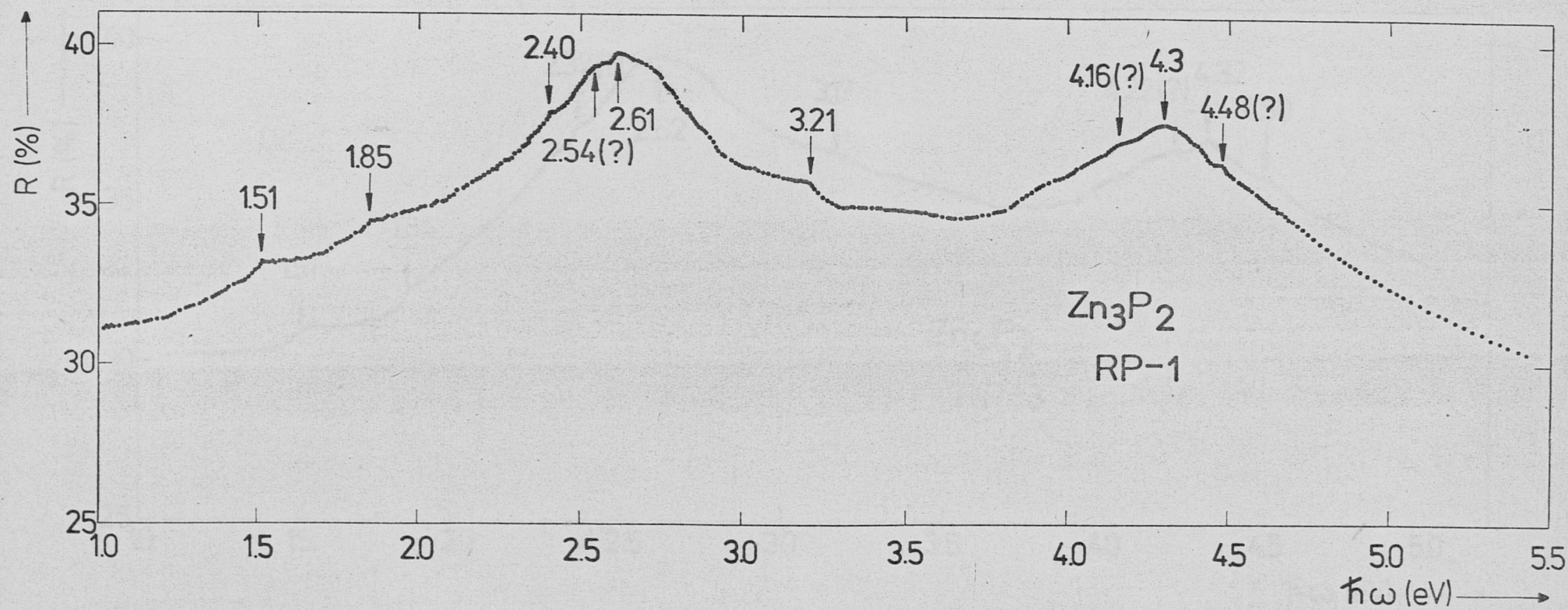
z pomiarów przenikalności dielektrycznej $n \cong 3.43$ [1].

Pomiary odbicia przeprowadzane były metodą "punkt po punkcie", przy czym, dla danej długości fali, pomiar powtarzany był pięciokrotnie a następnie wyznaczano średnią wartość R . Taki pięciokrotny pomiar $R(h\nu)$ dla każdej próbki wykonywano trzykrotnie. Prezentowane krzywe powstały w wyniku uśrednienia zależności otrzymanych z takich pomiarów. Błąd określenia R dla danej próbki oszacowano na 1 %. Pomiary przeprowadzano przy szczelinach monochromatora 0.02 - 0.04 mm, co dawało szerokość spektralną wiązki nie przekraczającą 0.004 eV. Błędy podane w tabeli IX i X wynikają głównie z błędu odczytu wartości energii.

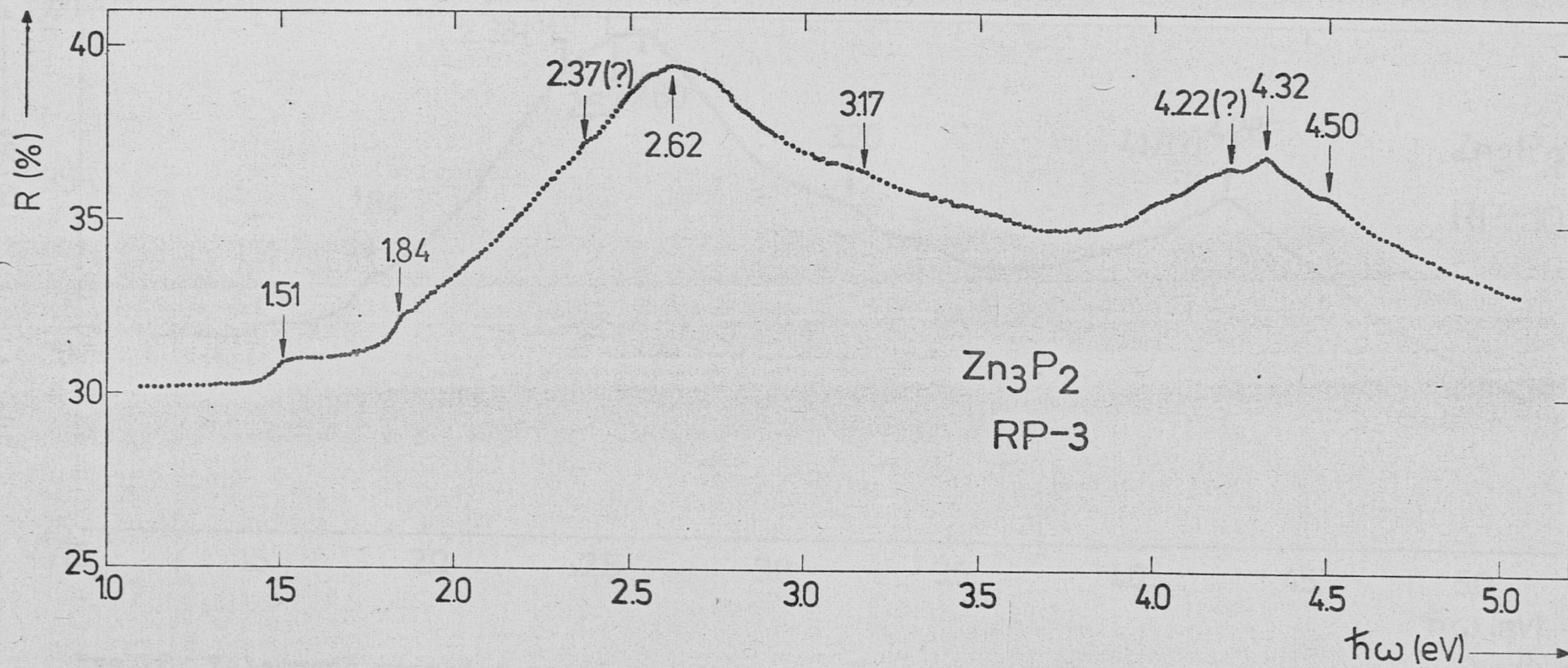
5.4. Pomiary odbicia od Zn_3P_2

Pomiary spektralnej zależności współczynnika odbicia Zn_3P_2 przeprowadzono w temperaturze 300 K na monokrystalicznych nieorientowanych próbkach w zakresie $1 \div 5.4$ eV / $\lambda \cong 0.23 - 1.24$ μm /. W niniejszej pracy dyskutowane są wyniki uzyskane dla trzech próbek: dwóch poddanych obróbce mechanicznej i chemicznej /nr RP-1 i nr RP-2/ oraz jednej "as-grown" nr RP-10.

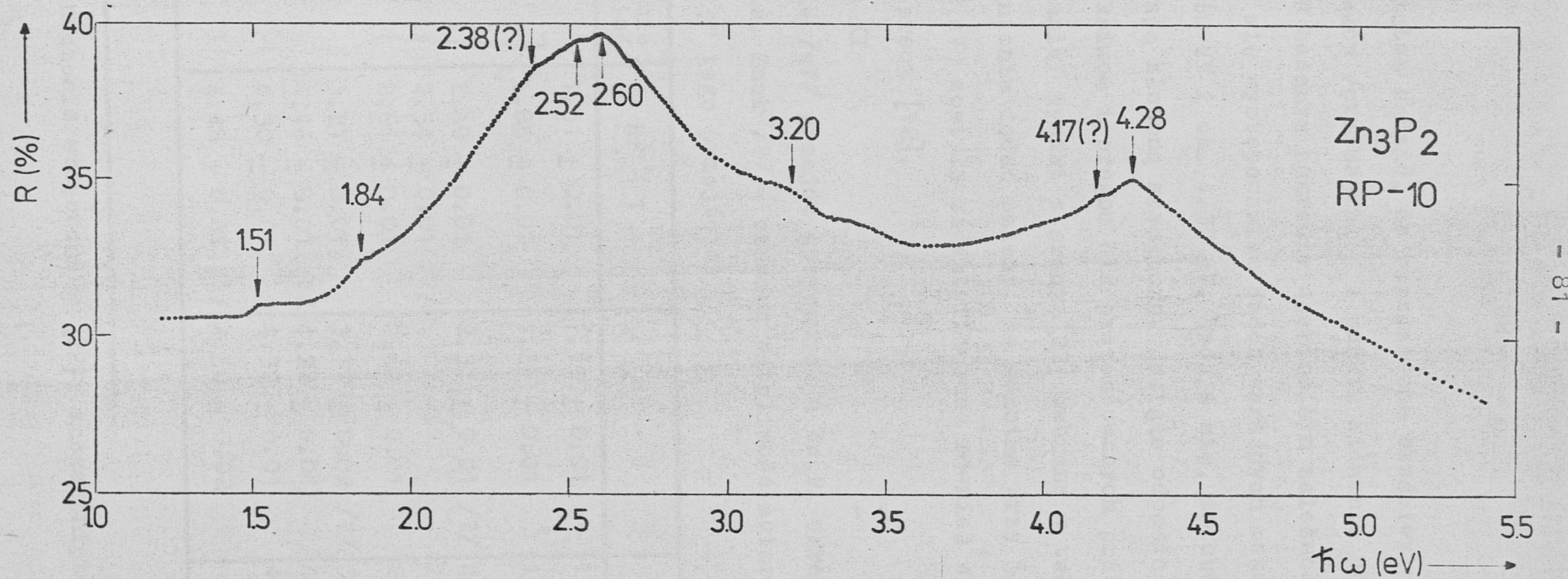
Spektralne zależności $R(h\nu)$ dla Zn_3P_2 przedstawiają rysunki 26-28. Maksymalne wartości współczynnika odbicia dla badanych próbek są do siebie zbliżone i wynoszą ok. 39.5 %. W pracy [22] próbki "as-grown" posiadały znacznie większe wartości współczynnika odbicia /39 %/ niż próbki szlifowane i polerowane /30 %/, jak również miały znacznie bogatszą strukturę widma. W niniejszej pracy nie stwierdzono istotnych różnic w obrazie widma próbek naturalnie zwierciadlanych /"as-grown"/ jak i poddanych obróbce mechanicznej i chemicznej.



Rys.26. Zależność wartości współczynnika odbicia od energii dla próbki Zn_3P_2 nr RP-1.



Rys.27. Zależność wartości współczynnika odbicia od energii dla próbki Zn_3P_2 nr RP-3.



Rys.28. Zależność wartości współczynnika odbicia od energii dla próbki Zn_3P_2 "as grown" nr RP-10.

Można zatem sądzić, że zastosowano właściwy proces obróbki kryształów /przynajmniej z punktu widzenia pomiarów optycznych/.

W badanym zakresie spektralnym zależność $R(h\nu)$ charakteryzuje się występowaniem dwóch wyraźnych maksimów dla energii ok. 2.60 eV i ok. 4.30 eV. Wydaje się, że oba te maksima posiadają złożoną strukturę. Energie odpowiadające powtarzającym się maksimom i progom dla prezentowanych próbek oraz /dla porównania/ wyniki z pracy [22] zebrano w tabeli XI. Dla uzupełnienia dodać należy, że maksima przy $h\nu = 2.63$ eV i 4.32 eV zostały zidentyfikowane również w ostatnio opublikowanej pracy [12].

Tabela XI

Energie /eV/ przejść optycznych w Zn_3P_2 określone z pomiarów odbicia. Znak /?/ - oznacza wątpliwość autora co do "zaznaczenia się" tego przejścia.

Oznaczenie przejścia ^{x/}	RP - 1	RP - 3	RP - 10	Dane z 22
E_1	1.51 ± 0.01	1.51 ± 0.01	1.51 ± 0.01	
E_2	1.85 ± 0.01	1.84 ± 0.01	1.84 ± 0.01	1.85
E_3	2.40 ± 0.01	2.37 ± 0.01 /?/	2.38 ± 0.02 /?/	
E_4	2.54 ± 0.01 /?/	-	2.52 ± 0.01 /?/	2.5
E_5	2.61 ± 0.01	2.62 ± 0.01	2.60 ± 0.01	
E_6	3.21 ± 0.01	3.17 ± 0.02 /?/	3.20 ± 0.02	3.16
E_7	4.16 ± 0.01 /?/	4.22 ± 0.01	4.17 ± 0.01 /?/	
	4.30 ± 0.01	4.32 ± 0.01	4.28 ± 0.01	4.32
	4.48 ± 0.01 /?/	4.50 ± 0.02	-	4.50

^{x/} oznaczenia stosowane w [22], zaczerpnięte z [13].

Większość przejść zaobserwowanych w niniejszej pracy pozostaje w dobrej zgodności z danymi opublikowanymi w [22]. Dodatkowo zaobserwowane energie charakterystyczne: ok. 2.4 eV, 2.5 eV i 4.2 eV wydają się stanowić subtelna strukturę głównych maksimów. Natomiast przejście o energii 1.51 eV jest w dobrej zgodności z zidentyfikowaną z pomiarów absorpcji prostą przerwą energetyczną w Zn_3P_2 , wynoszącą /w 300 K/ 1.505 eV /patrz rozdział 5.1./. Wyniki przybliżonej oceny typów punktów krytycznych widocznych w widmie odbicia Zn_3P_2 przedstawia tabela XII. Dla dokładnej analizy należałoby użyć wyliczonych zależności $\varepsilon_1 / \omega, \varepsilon_2 / \omega$ oraz znać strukturę pasmową tego półprzewodnika.

Tabela XII

Przybliżona ocena typów punktów krytycznych w widmie odbicia Zn_3P_2

Energia /w eV/ wg próbki RP-1	Oznaczenie
1.51	M_1 / M_0 /
1.85	M_1
2.40	M_1
2.54	M_1
2.61	$M_1 + M_2$
3.21	M_2
4.16	M_1
4.30	$M_1 + M_2$
4.48	M_2

Wykorzystując wzory /4/ i /7/ oraz średnie wartości zmierzonych współczynników odbicia i absorpcji, obliczono współczynnik załamania Zn_3P_2 . W okolicy przerwy skośnej /dla $\hbar\omega \approx 1.3$ eV/

wynosi on $n = 3.49$, a w pobliżu prostej przerwy / $\hbar\omega \approx 1.5$ eV/ $n = 3.59$. Ta ostatnia wartość pozostaje w dobrej zgodności z wartością współczynnika załamania $n = 3.6$ podaną w [12].

Przebieg pomiarów oraz dyskusja błędów są analogiczne jak w przypadku Zn_3As_2 /rozdział 5.3./.

5.5. Uwagi o strukturze energetycznej Zn_3As_2 i Zn_3P_2

Pierwsze teoretyczne obliczenia struktur pasmowych związków $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ przeprowadziła Lin-Chung metodą pseudopotencjału [13]. Dla uproszczenia obliczeń zastosowała ona szereg przybliżeń, wśród których najistotniejsze to:

- zastąpienie tetragonalnych komórek Zn_3As_2 i Zn_3P_2 przez komórkę fluorytu, o symetrii kubicznej, bez jakiegokolwiek uwzględnienia pola tetragonalnego,
- nieuwzględnienie oddziaływania spin-orbita.

Uzyskana w ten sposób struktura pasmowa, praktycznie nie nadaje się do dokładnej interpretacji danych doświadczalnych.

Trzeba nadmienić, że w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej prowadzone są obliczenia struktur pasmowych związków $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ metodą pseudopotencjału empirycznego z uwzględnieniem realnych typów symetrii kryształów. Wyniki uzyskane dla Cd_3As_2 i Cd_3P_2 [104] wykazują z jednej strony znacznie lepszą zgodność z doświadczeniem, z drugiej natomiast istotnie różnią się od modeli obliczonych przez Lin-Chung. Niedostateczna ilość danych doświadczalnych oraz pewne trudności numeryczne uniemożliwiły dotychczas dokonanie takich obliczeń dla Zn_3As_2 i Zn_3P_2 . Wydaje się, że wyniki niniejszej pracy mogą stanowić istotną pomoc w ich pomyślnym ukończeniu.

5.5.1. Przerwa energetyczna w Zn_3As_2 .

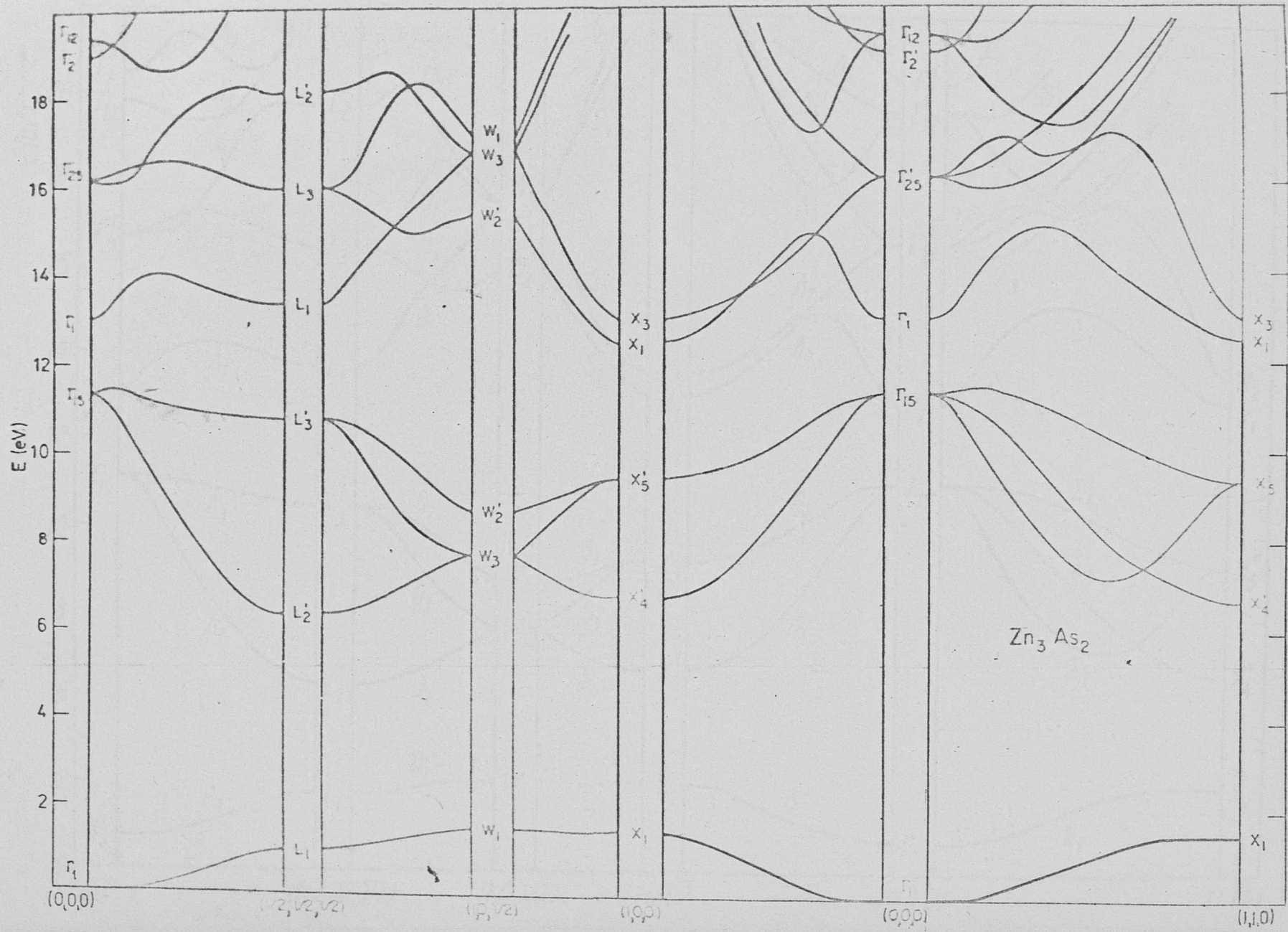
Struktura pasmowa Zn_3As_2 obliczona przez Lin-Chung [13] przedstawiona jest na rys. 29a. Jak wynika z rysunku, przerwa energetyczna jest skośna $[\Gamma_{15} \rightarrow X_1 = 1.1 \text{ eV}]$ natomiast prosta przerwa w punkcie Γ $[\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1]$ wynosi 1.65 eV. Ponieważ jednak w realnej strukturze punkty Γ i X są ekwiwalentne, autorka [13] sugeruje, że w rzeczywistości przejścia $\Gamma_{15} \rightarrow X_1$ również są proste.

Wyniki dotychczasowych badań eksperymentalnych przerwy energetycznej Zn_3As_2 w 300 K wykazują dość znaczne rozbieżności ilościowe /zob.Tab. IV/, jednak najwięcej wartości zbliżonych jest do 1 eV /1.0 [17]; 1.01 [19]; 0.99 [21] ; 1.0 [59] /. Pomiary krawędzi absorpcji /uchodzące za jedną z najlepszych metod określania przerwy energetycznej/ były przeprowadzane w 300 K w kilku cytowanych pracach [14, 17-20] dla materiału litego oraz w [15-16] dla cienkich warstw /dla tych ostatnich krawędź absorpcji badano i analizowano w zakresie $\alpha \gtrsim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ /.

Dla litych próbek krawędź absorpcji znana jest tylko w dużym przybliżeniu: w wąskim zakresie prezentuje ją praca [14] krawędź transmisji przedstawiono w [19] natomiast pozostałe prace [17, 20] podają jedynie wartości oszacowane z transmisji. W pracy [21] podano wartość E_g z pomiarów termoodbicia.

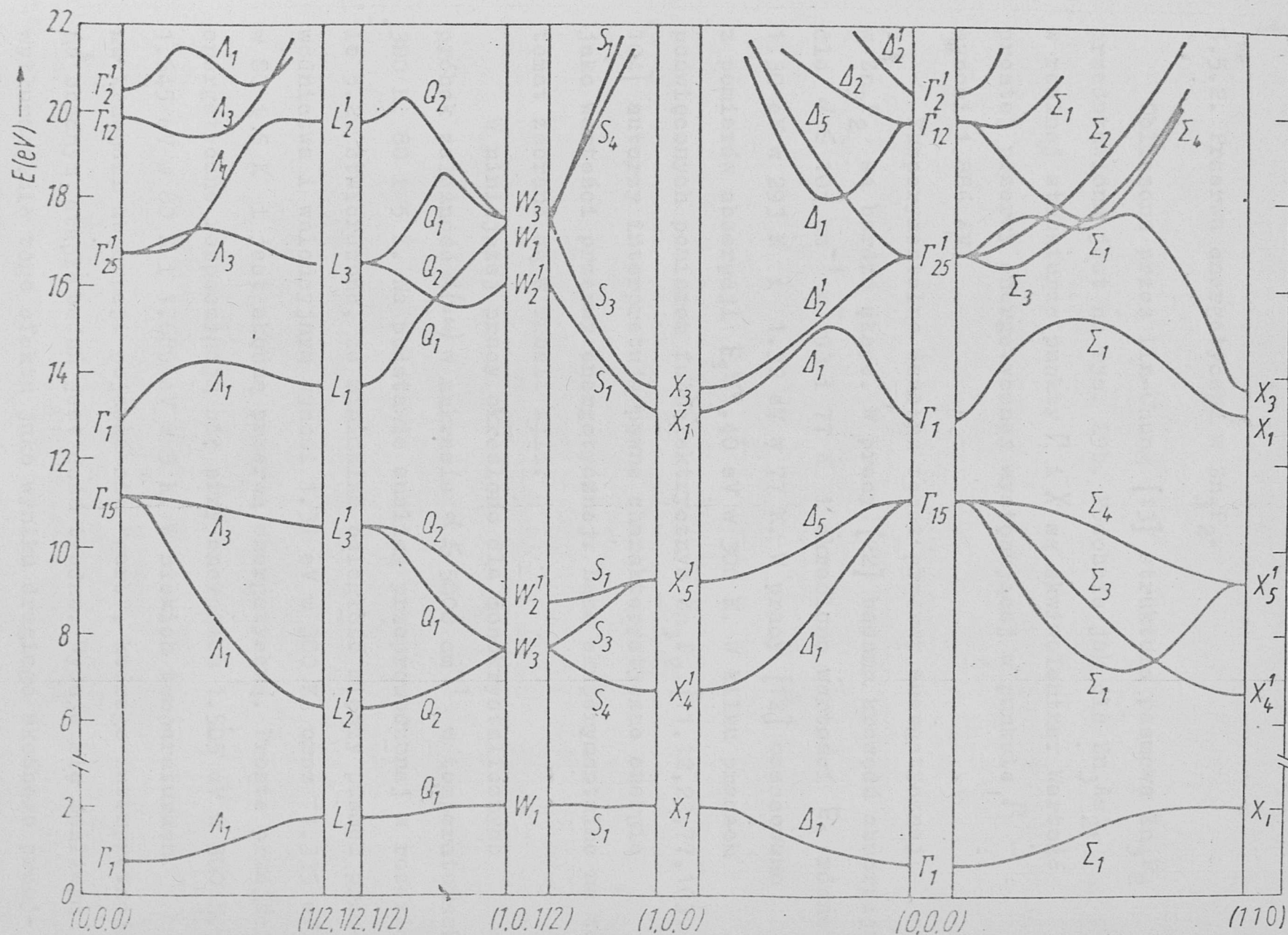
W niniejszej pracy wyznaczono dla monokrystalicznych próbek Zn_3As_2 zależność $\alpha(h\nu)$ w dość szerokim zakresie $\alpha \lesssim 1500 \text{ cm}^{-1}$ w temperaturach 300 K, 80 i 5 K. Przeprowadzona w rozdziale 5.1. analiza pokazała, że podstawowa krawędź absorpcji związana jest z przejściami prostymi o energiach 0.99 eV w 300 K, 1.09 eV w 80 K i 1.11 eV w 5 K.

Długofalowy ogon o eksponencjalnej zależności od energii występuje we wszystkich trzech temperaturach i wydaje się być związany z przejściami do ogonów gęstości stanów w paśmie przewodnictwa. Wartość przerwy energetycznej w 300 K pozostaje w dobrej zgodności z prezentowanymi wyżej, uzyskanymi dla litych próbek oraz dla cienkich warstw Zn_3As_2 , a taką samą wartość otrzymano z pomiarów termoodbicia w [21]. Zależność E_g / T otrzymana w niniejszej pracy pokazana jest na rys.30. Przedstawione wyżej wyniki uzupełnione zostały dodatkowymi pomiarami przesunięcia temperaturowego krawędzi transmisji metodą modulacji długości fali [105]. Pozwoliły one stwierdzić, że wartość przerwy w zakresie 80-300K jest /z dokładnością do błędu pomiaru/ liniowo zależna od temperatury. W tym zakresie temperatur $\frac{dE_g}{dT} = - 4.55 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Na rysunku 31a przedstawiono schemat struktury pasmowej Zn_3As_2 w punkcie Γ i najbliższym otoczeniu. Przejścia oznaczone literą A odpowiadają przechodzeniu elektronów z pasma walencyjnego do ogonów gęstości stanów w paśmie przewodnictwa. Przejścia B to przejścia do właściwego pasma przewodnictwa uzewnętrzniające się w podstawowej krawędzi absorpcji. Uzyskana w niniejszej pracy wartość E_g w temperaturach helowych pozostaje, jak widać w dobrej zgodności z rezultatem obliczeń Lin-Chung /przetransponowanym do realnej struktury krystalicznej/.



Rys. 29/a/. Struktura pasmowa Zn_3As_2 obliczona przez Lin-Chung [13]: Oznaczenia pasm jak na rys. 29/b/.

Rys. 29/b/. Struktura pasmowa Zn_3P_2 wg. [13].



5.5.2. Przerwa energetyczna w Zn_3P_2 .

Obliczona przez Lin-Chung [13] struktura pasmowa Zn_3P_2 przedstawiona jest na rys. 29b. Podobnie jak dla Zn_3As_2 , w realnej strukturze punkty Γ i X są ekwiwalentne. Wartość prostej przerwy energetycznej występującej w punkcie Γ wynosi 1.886 eV.

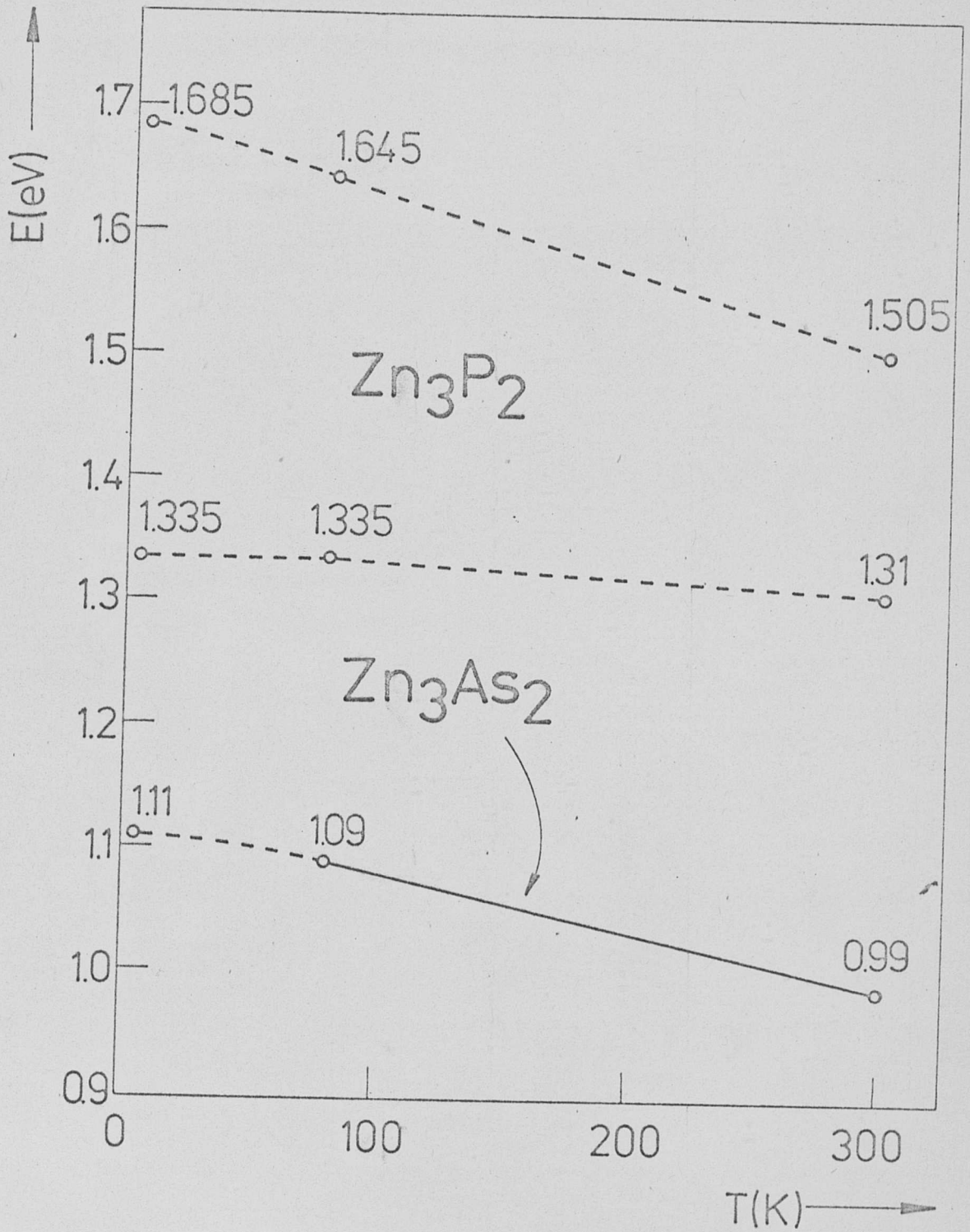
Eksperymentalne dane na temat przerwy energetycznej w Zn_3P_2 są bardzo skąpe. W pracy [22] badano krawędź absorpcji dla $\alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ w 293 i 77 K i określono wartości E_g równe 1.30 eV w 293 K i 1.32 eV w 77 K. W pracy [12] oszacowano z pomiarów absorpcji $E_g \approx 1.40 \text{ eV}$ w 300 K. W kilku pracach poświęconych pomiarom fotoelektrycznym Zn_3P_2 [11,12,22,77,103,104] autorzy interpretują pewne charakterystyczne energie jako wartości przerwy energetycznej. Dane eksperymentalne na ten temat zebrane są w Tabeli XIII.

W niniejszej pracy określono dla monokrystalicznych próbek zależność $\alpha(h\nu)$ w zakresie $\alpha \lesssim 5000 \text{ cm}^{-1}$ w temperaturach 300 K, 80 i 5 K. Na podstawie analizy przeprowadzonej w rozdziale 5.2. stwierdzono, że minimalna odległość między pasmem przewodnictwa i walencyjnym wynosi 1.31 eV w 300 K oraz 1.335 eV w 80 i 5 K i jest skośną przerwą energetyczną. Proste przejścia energetyczne rozpoczynają się przy energiach 1.505 eV w 300 K, 1.645 eV w 80 K i 1.685 eV w 5 K. W niskich temperaturach na krawędzi absorpcji pojawia się "garb", którego interpretacja na obecnym etapie badań jest dość trudna. Wydaje się możliwym wytłumaczenie tego efektu jako wyniku drugiego skośnego przejścia związanego z ekscytonem, do drugiego bocznego minimum w paśmie przewodnictwa.

Tabela XIII

Energie przejść międzypasmowych w Zn_3P_2 (w eV)

niniejsza praca	Dane literaturowe
<u>300 K</u>	
1,31	1,30 - z pomiarów krawędzi absorpcji [22] 1,29 i 1,30 - z pomiarów fotoelektrycznych [102] 1,32 - z pomiarów efektu fotowoltaicznego [77] 1,33 - z pomiarów rozpraszania dyfuzyjnego i fotoprzewodnictwa [103]
1,505	1,46 - z pomiarów fotoelektrycznych [102] 1,49 - z pomiarów efektu fotowoltaicznego [77]
<u>80 K</u>	
1,335	1,32 - z pomiarów krawędzi absorpcji w 77 K [22] 1,32, 1,33 - z pomiarów fotoelektrycznych w 100K [102]
1,50	1,47, 1,48 - z pomiarów fotoelektrycznych w 100K [102]
1,645	1,63, 1,65 - z pomiarów fotoelektrycznych w 100K [102]
<u>5 K</u>	
1,335	1,34 - z pomiarów fotoelektrycznych w 15 K [102]
1,51	-
1,685	1,66 - z pomiarów fotoelektrycznych w 15 K [102]

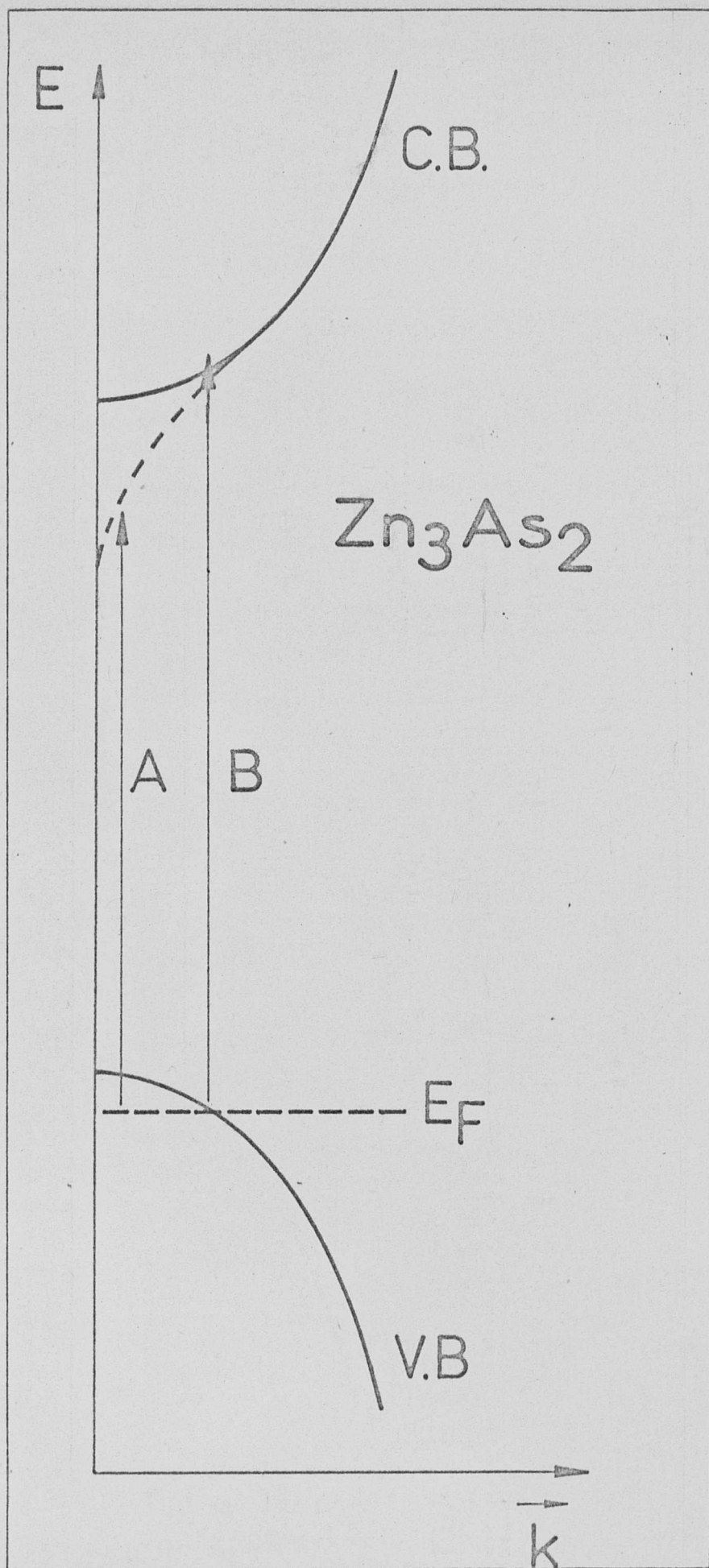


Rys.30. Zależność przerwy energetycznej od temperatury dla Zn_3As_2 i Zn_3P_2 .

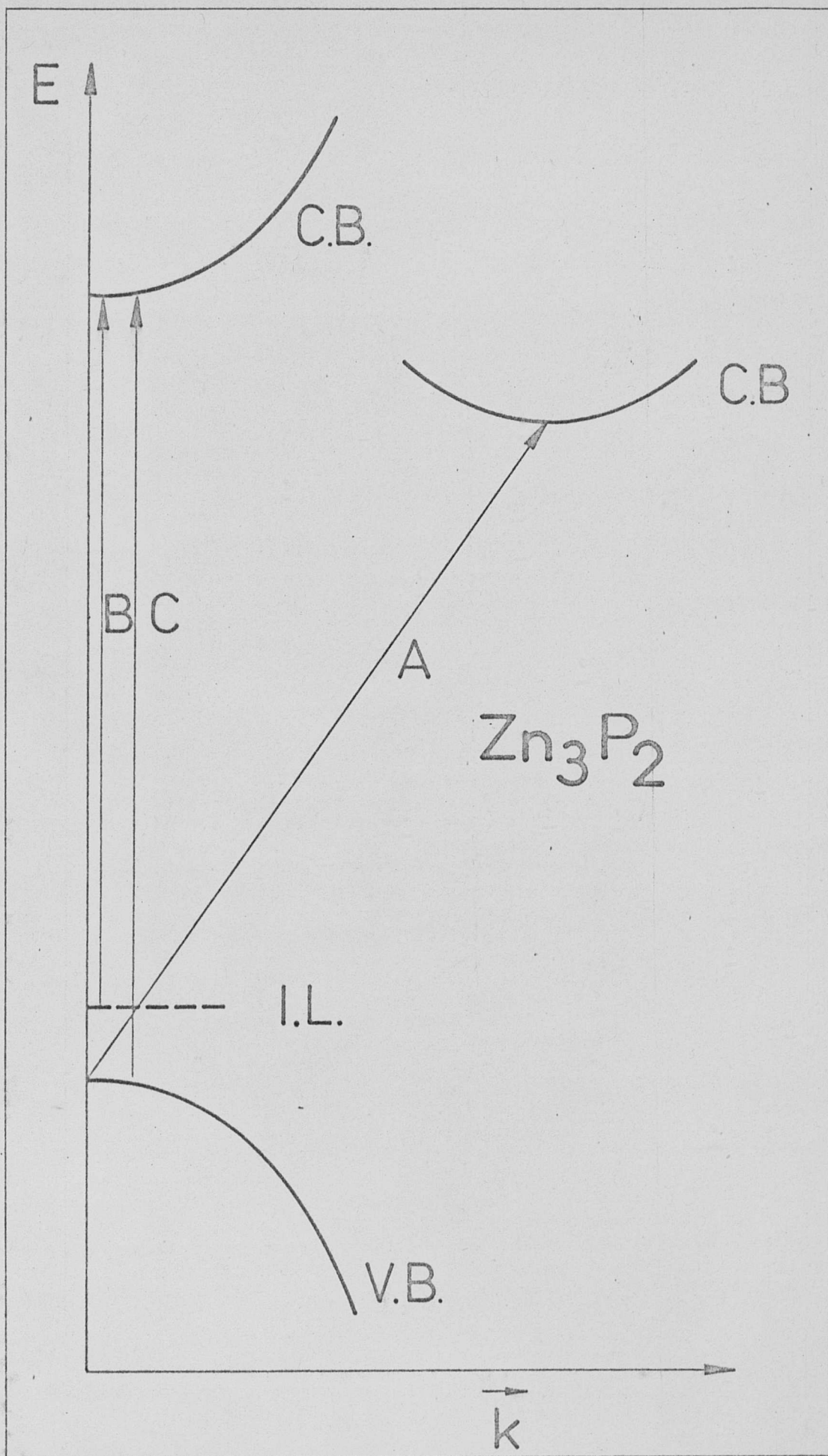
Jest jednak prawdopodobna i inna interpretacja np. uwzględniająca przejścia z poziomu akceptorowego do pasma przewodnictwa. Wartości skośnej przerwy energetycznej określone w niniejszej pracy pozostają w niezłej zgodności z wartościami podanymi w [22], wyraźnie różna jest jednak ich interpretacja. Autorzy pracy [22] interpretują bowiem te wartości jako związane z przejściami prostymi. Trzeba jednak przypomnieć, że obserwowane w niniejszej pracy przejścia proste pojawiają się dopiero dla $\alpha > 2000 \text{ cm}^{-1}$ nie mogły więc być stwierdzone przez autorów pracy [22], którzy pokazali wyniki pomiarów tylko dla $\alpha \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Wartość prostej przerwy energetycznej w 5 K jest jeszcze o 0.2 eV mniejsza od przewidywanej przez Lin-Chung [13]. Jeśli chodzi o przejścia skośne z energią ok. 1.3 eV to nie są one w ogóle możliwe w strukturze Lin-Chung. Warto jednak dodać, że obliczenia przeprowadzone z uwzględnieniem realnej symetrii dla bliźniaczego związku Cd_3P_2 przewidują skośne przejścia dla energii nieco mniejszych od prostej przerwy energetycznej [104]. Zakładając, że w zakresie temperatur 80 - 300 K skośna i prosta przerwy energetyczne liniowo zależą od temperatury, /podobnie jak w Zn_3As_2 / otrzymujemy następujące wartości temperaturowych współczynników $\frac{dE_g}{dT} = -1.1 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ /przerwa skośna/ oraz $\frac{dE_g}{dT} = -6.4 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$ /przerwa prosta/ patrz rys.30.

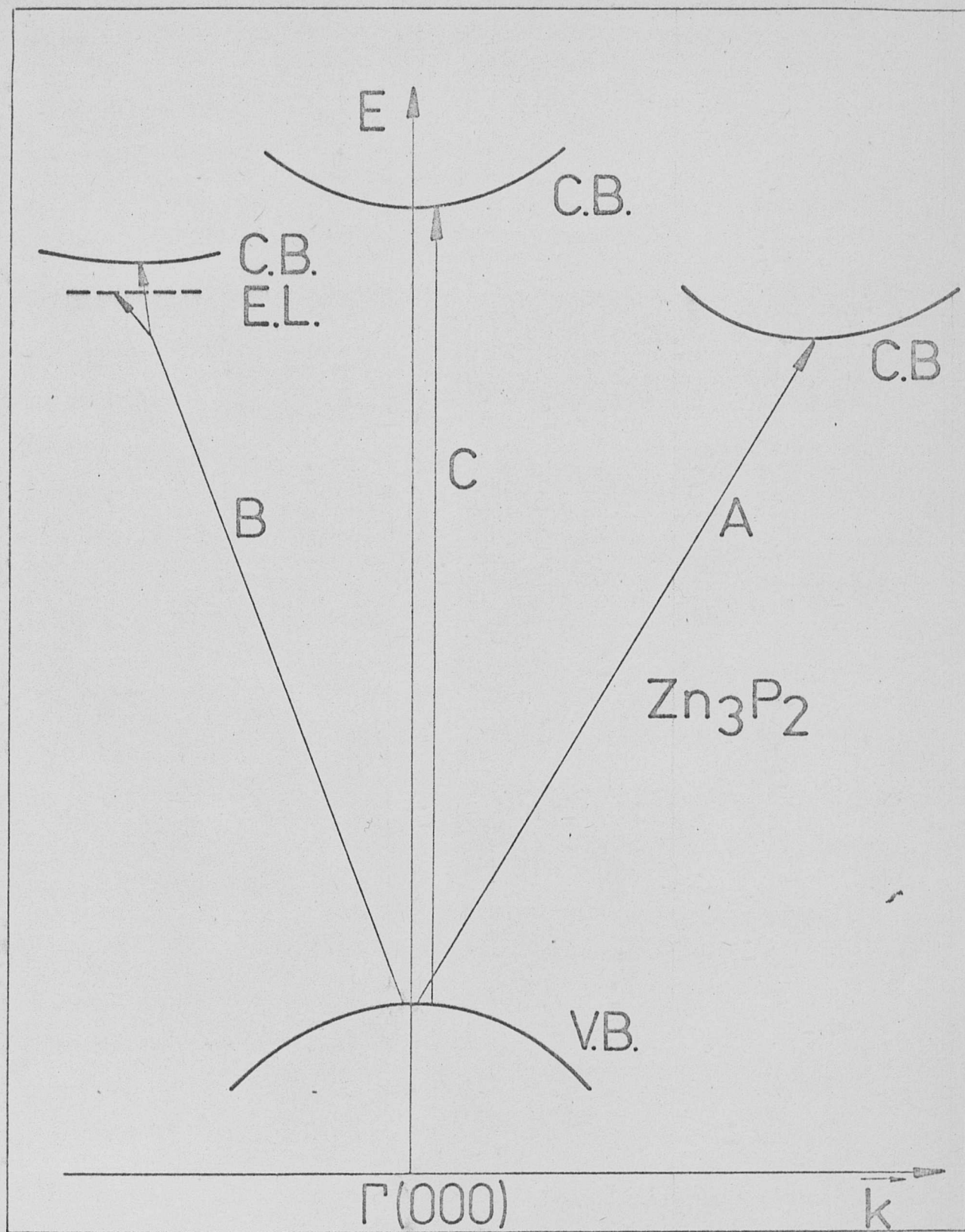
Dwa warianty schematycznego modelu struktury pasmowej Zn_3P_2 /zgodnie z dyskusją przedstawioną wyżej/ pokazane zostały na rys.31b i c. Przejścia "A" to przejścia skośne odpowiadające najmniejszej odległości międzypasmowej, z maksimum pasma walen-



Rys. 31/a/. Propozycja struktury pasmowej Zn_3As_2 w niskich temperaturach, w pobliżu punktu Γ .
 A i B oznaczają odpowiednio przejścia do ogonów gęstości stanów i do pasma przewodnictwa.
 Linia przerywaną zaznaczono ogon gęstości stanów.



Rys. 31/b/. Propozycja struktury pasmowej Zn_3P_2 w pobliżu punktu Γ uwzględniająca poziom akceptorowy. A oznacza przejścia skośne, B i C przejścia proste z poziomu domieszkowego i z pasma walencyjnego.



Rys.31/c/. Propozycja struktury pasmowej Zn_3P_2 w pobliżu punktu Γ uwzględniająca drugie boczne minimum w paśmie przewodnictwa oraz poziom ekscytonowy.

cyjnego leżącego w punkcie Γ do lokalnego minimum pasma przewodnictwa znajdującego się poza punktem Γ . Przejścia oznaczone "B" to w modelu na rys. 31b przejścia z poziomu akceptorowego do minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , natomiast w modelu na rys. 31c są to przejścia skośne do drugiego lokalnego minimum w paśmie przewodnictwa stowarzyszone z ekscytonem lub płytkim donorem. Przejścia "C" to proste przejścia w punkcie Γ z maksimum pasma walencyjnego do minimum pasma przewodnictwa.

Należy dodać, że obecność dwóch typów przejść optycznych, skośnych i prostych, o energiach odpowiednio 1.32 i 1.49 eV, w wyniku których powstają nośniki /elektrony/ o dwóch różnych ruchliwościach została zaproponowana dla wytłumaczenia rezultatów badań efektu fotowoltaicznego przeprowadzonych w naszym Instytucie [77]. Przedstawione na rys. 31b i c schematy pasm energetycznych stosują się również do interpretacji efektów fotoelektrycznych.

5.5.3. Analiza widm odbicia Zn_3As_2 i Zn_3P_2 .

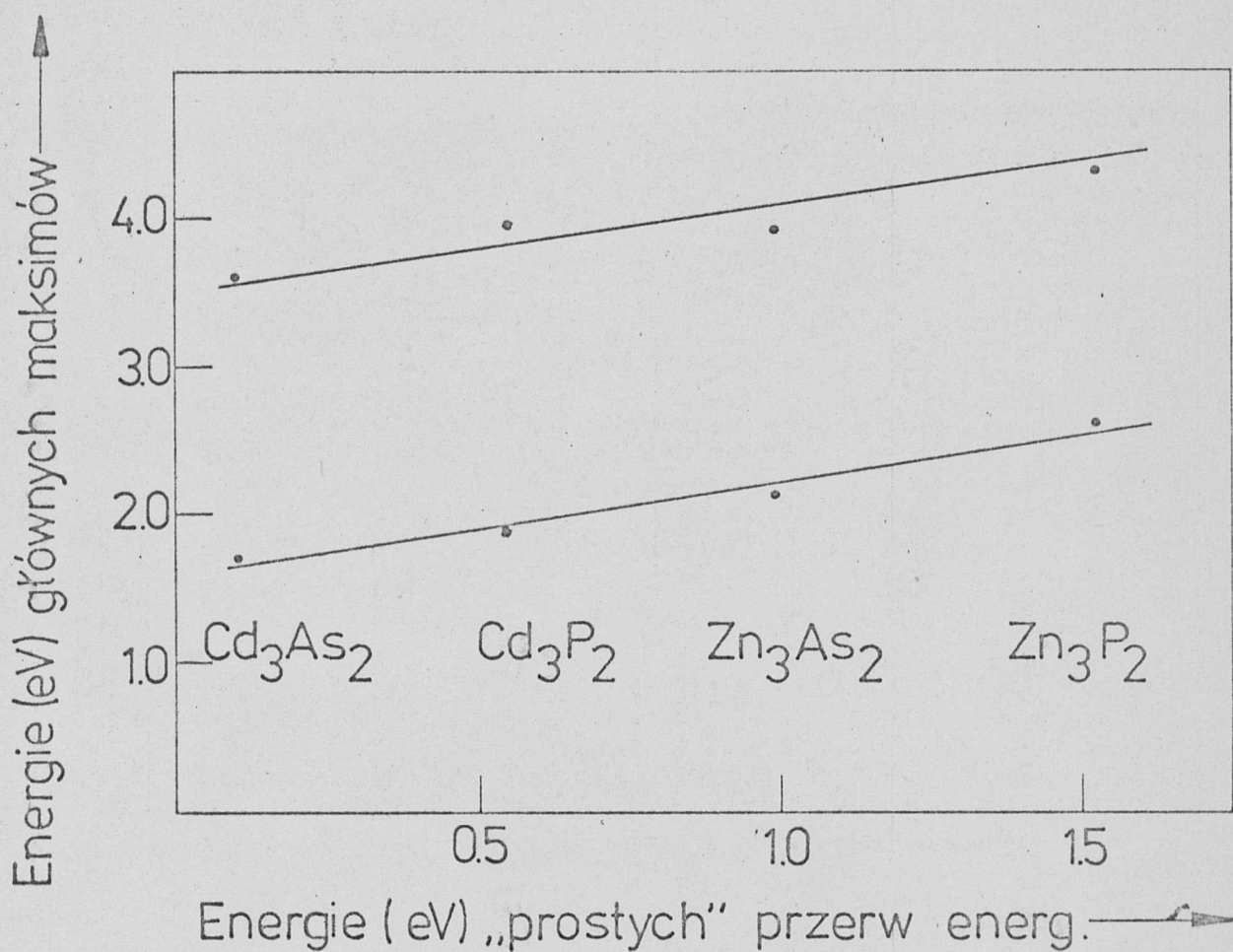
Porównanie przebiegów $R(\hbar\omega)$ dla Zn_3As_2 i Zn_3P_2 pozwala zauważyć pewne podobieństwa między nimi. W badanym zakresie energii obie zależności charakteryzują się występowaniem dwóch wyraźnych maksimów, przy czym pierwsze /odpowiadające mniejszej energii/ dominuje wartością R nad następnym. Prawidłowość taka została również stwierdzona dla Cd_3As_2 i Cd_3P_2 [106]. Można zauważyć również, że ze wzrostem szerokości prostej przerwy energetycznej ulegają zwiększeniu energie odpowiadające tym maksimom. Zachodzi to dla wszystkich czterech związków

typu - $A_3^{II}B_2^V$ - patrz rys.32. Wydaje się więc, że związane są one z podobnymi odpowiadającymi sobie przejściami w strukturach pasmowych. Zgodnie zatem z sugestiami prac [22, 23, 106] przyjmujemy, że główne maksima, ok. 2.1 eV w Zn_3As_2 i 2.6 eV w Zn_3P_2 związane są z przejściami w punkcie L , $L'_3 \rightarrow L_1$ i wzdłuż linii Λ , $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$. Niestety, w obu przypadkach zgodność danych doświadczalnych z teoretycznymi [13] jest niewystarczająca. Dla Zn_3As_2 energię tego przejścia określono teoretycznie [13] na 2.6 eV a w Zn_3P_2 na 3.2 eV. Rozszczepienie głównego maksimum w Zn_3As_2 na dwa 1.96 eV i 2.12 eV autorzy pracy [23] wiążą z rozszczepieniem spin-orbitalnym pasma walencyjnego. Drugie wyraźne maksimum, ok. 3.9 eV w Zn_3As_2 i 4.3 w Zn_3P_2 w analogii do Cd_3As_2 i Cd_3P_2 [106] wiążemy z przejściami $X'_5 \rightarrow X_3$. Obliczenia Lin-Chung dają 3.8 eV dla Zn_3As_2 i 4.3 w Zn_3P_2 a więc stosunkowo dobrą zgodność z eksperymentem. Próbę dopasowania uzyskanych w niniejszej pracy energii przejść do rezultatów Lin-Chung przedstawiają tabele XIV i XV.

Tabela XIV

Energie przejść optycznych w Zn_3As_2 uzyskane z pomiarów odbicia.

Energia /weV/ wg RA-2	Energia /weV/ wg [13]	Typ przejścia
1.40	1.65	$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$
1.96	2.6 /?/	$L'_3 \rightarrow L_1$
2.12		$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$
2.98	3.2	$\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$
3.91	3.8	$X'_5 \rightarrow X_3$
4.62	4.9	$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma'_{25}$



Rys.32. Związek pomiędzy energiami głównych maksimów w odbiciu i wartościami "prostych" przerw energetycznych dla związków $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$. /Dane o E_g w Cd_3P_2 z pracy [107] , a w Cd_3As_2 z pracy [108]/.

Tabela XV

Energie przejść optycznych w Zn_3P_2 uzyskane z pomiarów odbicia.

Energia /weV/ wg RP-1	Energia /weV/ wg [13]	Typ przejścia
1.51	1.9	$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$
1.85	2.0	$\Gamma_{15} \rightarrow X_1$
2.40		$L'_3 \rightarrow L_1$
2.54	3.2 /?/	$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$
2.61		/?/
3.21	/?/	
4.16	3.9	$X'_5 \rightarrow X_1$
4.30	4.3	$X'_5 \rightarrow X_3$
4.48	-	/?/

Z przedstawionych wyżej zestawień widać wyraźnie, że przybliżony model Lin-Chung praktycznie rzecz biorąc nie tłumaczy stwierdzonych eksperymentalnie przejść optycznych. Bez znajomości teoretycznego modelu pasmowego opartego na mniej przybliżonych rachunkach, dokładniejsza interpretacja otrzymanych rezultatów nie wydaje się aktualnie możliwa.

6. WNIOSKI KOŃCOWE

W przedstawionej pracy omówiono wyniki pomiarów spektralnych zależności współczynników absorpcji kilkunastu monokrystalicznych próbek Zn_3As_2 i Zn_3P_2 , w obszarach absorpcji podstawowej i w zakresie temperatur 5 - 300 K. Są to pierwsze tego typu pomiary dla tych związków w tak szerokim zakresie temperatur oraz wartości współczynników absorpcji.

Uzyskane wyniki doświadczalne zinterpretowano wstępnie w oparciu o najprostszy model struktury pasmowej półprzewodnika. Postępowanie takie wydawało się jedynym możliwym do przyjęcia, bowiem teoretyczny model obliczony przez Lin-Chung [13] daje silne, nawet jakościowe rozbieżności z rezultatami badań eksperymentalnych.

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że Zn_3As_2 charakteryzuje się prostą przerwą energetyczną o wartości 0.99 eV w 300 K, 1.09 eV w 80 K i 1.11 eV w 5 K. Poniżej krawędzi absorpcji podstawowej zaobserwowano przejścia do ogonów gęstości stanów w paśmie przewodnictwa. Interpretację zależności $\alpha / \hbar\omega$ utrudniała znaczna absorpcja na swobodnych nośnikach.

W zakresie $\hbar\omega < 0.8$ eV stwierdzono dobrą zgodność przebiegu

$$\alpha / \hbar\omega / \text{ z zależnością teoretyczną } \alpha = a\lambda^2 + b.$$

Jak pokazano w rozdziale 5.2., w Zn_3P_2 minimalna przerwa energetyczna jest skośna i wynosi 1.31 eV w 300 K oraz 1.335 w 80 i 5 K. Proste przejścia rozpoczynają się przy energiach 1.505 eV w 300 K, 1.645 eV w 80 K i 1.685 eV w 5 K.

W trakcie pomiarów odbicia uzyskano nieco bogatszą strukturę widma w porównaniu z danymi literaturowymi [22, 23].

W Zn_3As_2 stwierdzono dodatkowo obecność niskoenergetycznego przejścia o energii ok. 1.4 eV. W Zn_3P_2 zaobserwowano dodatkowo obok niskoenergetycznego przejścia dla $\hbar\omega \cong 1.51$ eV /zinterpretowanego jako prosta przerwa energetyczna/, przejścia o energiach ok. 2.4 eV i 2.6 eV. Szczegółowa interpretacja rezultatów pomiarów odbicia /podobnie jak absorpcji/ okazała się niemożliwa w oparciu o model Lin-Chung [13]. Potrzeba chwili staje się więc przeprowadzenie teoretycznych obliczeń struktury pasmowej bazujących na realnych symetriach tych kryształów. Jeśli chodzi o badania eksperymentalne to wydaje się koniecznym dokonanie analogicznych, do przedstawionych w niniejszej pracy, pomiarów dla zorientowanych próbek w świetle spolaryzowanym. Kontynuować należałoby również badania transportowe w niskich temperaturach w celu lepszego poznania właściwości tych związków.

LITERATURA

1. Żdanowicz W. rozdział w pracy zbiorowej pt: "Fizykochemia Ciała Stałego" PWN, Warszawa (1967).
2. Żdanowicz W. Postępy Fizyki 26, 613 (1975).
3. Żdanowicz W., Żdanowicz L., Annu.Mater.Sci. 5, 301 (1975).
4. Nasledov D.N., Schevchenko V.Ya., Phys.Stat.Sol. (a) 15, 9 (1973).
5. Żdanowicz L., "Wpływ warunków otrzymywania cienkich warstw arsenku kadmu na ich strukturę i własności fizyczne" PWN, Warszawa (1977).
6. Zubina G.A., Toropcev V.P., Toropcev Ju.P., Ščukin O.S., Neorg.Mater. 13, 355 (1977).
7. Radautcan S.I., Arušanov E.K., Naterpov A.N., Čujko G.P., "Arsenid i Fosfid Kadmija" Sztinca, Kiszyniów (1976).
8. Ito T., Wada M., Iwami M., Kawabe K., J.Phys.Soc.Jap. 43, 1672 (1977).
9. Nakamura M., Iwami M., Kawabe K., J.Appl.Phys. 12, 1649 (1973).
10. Arušanov E.K., Korotkov V.A., Markus M.M., Čujko G.P., "Poluprovodnikovyje Materialy i ich Primenenije", Sztinca, Kiszyniów (1976).
11. Pawlikowski J.M., Mirowska N., Królicki F., Infrared Physics 18, 343 (1978).
12. Catalano A., Dalal V., Fagen E.A., Hall R.B., Masi J.V., Meakin J.D., Warfield G., Barnett A.M., Proceedings of the Internat.Conf. on Photovoltaic Solar Energy, Luxemburg 1977, ed. by D.Reidel Publish.Co. Dordrecht and Boston (1978) p. 644-653.

13. Lin-Chung P.J., Phys.Rev. 188, 1272 (1969), Phys.Stat.Sol. (b) 47, 33 (1971).
14. Turner W.J., Fischler A.S., Reese W.E., Phys.Rev. 121, 759 (1961).
15. Żdanowicz W., Pawlikowski J.M., Acta Phys.Polon. A38, 11 (1970).
16. Pawlikowski J.M., Borkowska T., Optica Appl., 4, 31 (1974).
17. Silvey G.A., J.Appl.Phys. 29, 226 (1958).
18. Silvey G.A., Lyons V.J., Silvestri U.J., J.Electrochem. Sol. 108, 653 (1961).
19. Wagner R.J., Palik E.D., Swiggard E.M., J.Phys.Chem.Sol. Suppl. 1, 471 (1971).
20. Rogers L.M., Jenkins R.M., Crocker A.J., J.Phys.D 4, 793 (1971).
21. Aubin M.J., Cloutier J.P., Canad.J.Phys. 53, 1642 (1975).
22. Sobolev V.V., Syrbu N.N., Phys.Stat.Sol.(b) 64, 423 (1974).
23. Sobolev V.V., Syrbu N.N., Zjubina G.A., Ugaj J.A., Fiz. i Techn.Poluprov. 5, 327 (1971).
24. Kisiel A., Pawlikowski J.M., Zimnal M., - Materiały I Ogólnopolskiego Sympozjum Fizyki Cienkich Warstw - - Szczyrk 1973, PWN, Warszawa (1975), str.200 .
25. Landau L.D., Lifszyc E.M., "Elektrodynamika Ośrodków Ciągłych", PWN, Warszawa (1960).
26. Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B., "Semiconductor Opto-Electronics" Butterworth and Co. Publishers Ltd. (1973).
27. Greenaway D.L., Harbecke G., "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors" Pergamon Press, Oxford (1968).

28. Uchanov Ju.J., "Opticzeskije Svojstva Poluprovodnikov", Nauka, Moskva (1977).
29. Jahoda F., Phys.Rev. 107, 1261 (1957).
30. Bassani F., "Band Structure and Interband Transitions", Proc.Internat.School of Physics, Academic Press, N.York (1966).
31. Van Hove L., Phys.Rev. 89, 1189 (1953).
32. Philips J.G., Solid State Phys. 18, 55 (1966).
33. Kisiel A., Postępy Fizyki 24, 35 (1973).
34. Smith R.A. "Wave Mechanics of Crystalline Solids", ed.Chapman and Hall LTD, Oxford (1969).
35. Seeger K. "Semiconductor Physics", Springer - Verlag , Wien, N.York (1973).
36. Hansen M., Anderko K., "Constitution of Binary Alloys", Mc. Graw-Hill, N.York (1958).
37. Ščukariev S.A., Grosman G., Morozova M.T., Žurn.Obščej. Chim. 25, 4 (1955).
38. Arija S.M., Morozowa M.P., Huan-Cei-Tao., Wolf E., Žurn.Obščej.Chim. 27, 203 (1957).
39. Sirota N.N., Smolyarenko E.M., "Chemical Bonds in Semiconductors and Thermodynamics", Consult.Bureau, N.York (1968).
40. Demidenko A.F., Danilenko G.N., Danilenko V.E., Lazariiev V.B. Šewčenko V.Ja., Marenkin S.F., Kozlov S.E., Neorg.Mater. 13, 214 (1977).
41. Stackelberg M.V., Paulus P., Z.Physik Chem. 28B, 427 (1935).
42. Cole H., Chambers F.W., Dunn M., Acta Crystal.2, 685 (1956).

43. Trzebiatowski W., Żdanowicz W., Łukaszewicz K., Węglowski St., Królicki F., XX Intern.Congr.Pure Appl.Chem., Moskwa (1965).
44. Żdanowicz W., Łukaszewicz K., Trzebiatowski W., Bull Acad. Polon. Sci.ser.sci.chim. 12, 169 (1964).
45. Węglowski St., Łukaszewicz K., Bull.Acad.Polon.Sci.ser.sci.chim. 16, 177 (1968).
46. Pietraszko A., Łukaszewicz K., Phys.Stat.Sol.(a) 18, 723 (1973).
47. Pietraszko A., Łukaszewicz K., Bull.Acad.Polon.Sci.ser.sci.chim. 24, 459 (1976).
48. Steigman G.A., Goodyear J., Acta Cryst. B24, 1062 (1968).
49. Adhyapak S.V., Nigavekar A.S., J.Phys.Chem.Sol. 39, 171 (1978).
50. Żdanowicz W., Acta Phys.Polon. 20, 647 (1961).
51. Żdanowicz W., Trumpowski B., Acta Phys.Polon. 26, 1205 (1964).
52. Pigoń K., Bull.Acad.Polon.Sci.ser.sci.chim. 9, 751 (1961).
53. Pigoń K., Bull.Acad.Polon.Sci.ser.sci.chim. 9, 761 (1961).
54. Masumoto K., Isomura S., Goto W., Trans. Nat.Res.Inst. Metals 10, 1 (1968).
55. Masumoto K., Isomura S., Goto W., J.Japan.Inst.Metals. 31, 594 (1967).
56. Trzebiatowski W., Pigoń K., Różyczka J., Bull.Acad.Polon.Sci.ser.sci.chim. 8, 197 (1960).
57. Cisowski J., Żdanowicz W., Phys.Stat.Sol.(a) 19, 741 (1973).
58. Cisowski J., Żdanowicz W. Phys.Stat.Sol.(a) 41, K59 (1977).
59. Pawlikowski J.M., Becla P., Acta Phys.Polon. A 47, 721 (1975).
60. Iwami M., Fujishima K., Kawabe K., J.Phys.Soc.Japan. 35, 1261 (1973).

61. Iwami M., Fujishima K., Kawabe K., J.Phys.Soc.Japan 41, 521 (1976).
62. Pawlikowski J.M., Kochan B., Becla P., Acta Phys.Polon. A45, 803 (1974).
63. Pawlikowski J.M., Kochan B., Dubowski J., Materials Science 2, 15 (1976).
64. Dubowski J., Kochan B., Pawlikowski J.M., Materials Science 2, 87 (1976).
65. Pawlikowski J.M., Majchrowska E., Kochan B., Optica Appl. 7, 63 (1977).
66. Iwami M., Yoshida M., Kawabe K., Jap.J.Appl.Phys. 11, 1861 (1972).
67. Sirota N.N., Antuchov A.M., Smolarenko E.M., Neorg.Mater. 13, 358 (1977).
68. Pistorius C.W.F.T., Clark J.R., Kruger G.J., Kunze O.A., High Temperatures-High Pressures 2, 471 (1977).
69. Lagrenaudie J., J.Chim.Phys. 150, 545 (1953).
70. Lagrenaudie J., J.Phys.Radium 16, 234 (1955).
71. Juza R., Bär K., Z.anorg.allg.Chem. 283, 230 (1956).
72. Żdanowicz W., Henkie Z., Bull.Acad.Sci.ser.sci.chim. 12, 729 (1964).
73. Šewčenko V.Ja., Babarina L.P., Kozlov S.E., Lazarev V.B., Neorg.Mater. 11, 1719 (1975).
74. Radaucan S.J., Syrbu N.N., Nebola J.J., Vlădina V.J., Fiz.Tw.Tela 19, 2203 (1977).
75. Kurbatov L.N., Diročka A.J., Sinicyn E.V., Lazarev V.B., Šewčenko V.Ja., Kozlov S.E., Kvantovaja Elektronika 3, 316 (1976).

76. Müller A., Cleman C., Elvød U., Munz P., Hönigschmid J.,
Bucher E., Proc. 14 Internat. Conference Phys. Semiconductors,
Edinburg (1978).
77. Pawlikowski J.M., Mirowska N., Becla P., Królicki F.,
Solid-State Electron., w druku
78. Radaucan S.J., Syrbu N.N., Volodina V.J., Kiosev V.K.,
Dokl.A.N., ZSRR 227, 830 (1976).
79. Volodina W.J., Radaucan S.J., Kadygrob W.J., Syrbu N.N.,
Fiz.Tech.Poluprov. 11, 609 (1977).
80. Tajabor N., Lovett D.R., Phys.Stat.Sol.(a) 34, K191 (1976).
81. Philipp H., Ehrenreich H., - "Ultraviolet Optical Properties"
w Semiconductors and Semimetals" ed. R.K.Willardson.,
A.C.Beer., Academic Press, New York 3, 93 (1967).
82. Tauc J. - "Optical Properties of Semiconductors in the
Visible and Ultraviolet Ranges", Progress in Semiconductors
2, 87 (1965).
83. Brown H.M., Brodie D.E., Canad.J.Phys. 50, 2502 (1972).
84. Bennelt H.E., Koehler W.F., J.Opt.Soc.Am. 50, 1 (1960).
85. Vos.K., Krusemeyes H.J., J.Phys.C 10, 3893 (1977).
86. Gałazka R.R., Kisiel A., Phys.Stat.Sol. 34, 63 (1969).
87. Kisiel A., Pukowska B., Acta Phys.Polon. A45, 923 (1974).
88. Pawlikowski J.M., Barycka I., Drajewicz B. Optica Appl.
6, 53 (1976).
89. Misiewicz J., Becla P., Jankowska E., Raport Inst.Fiz.
Politechniki Wrocławskiej 308/78 - niepublikowany.
90. Becla P., Raport Inst.Fiz.Pol.Wrocł. nr 310/78,
niepublikowany.
91. Zawadzki W., Adv.Phys. 23, 435 (1974).

92. Pankove J. - "Zjawiska Optyczne w Półprzewodnikach" WN-T Warszawa (1974).
93. Caron L.G., Aubin M.J., Jay-Gerin J-P, Solid State Commun. 23, 493 (1977).
94. Dow J.D., Redfield D., Phys.Rev. B 5, 594 (1972).
95. Davydov A.S., Phys.Stat.Sol. 27, 51 (1968).
96. Urbach F., Phys.Rev. 92, 1324 (1953).
97. Pankove J.I., J.Luminescence 7, 114 (1973).
98. Nguyen The Khoi., Gaj J.A.Phys.Stat.Sol.(b) 83, K133 (1977).
99. Mushinskij V.P., Palaki L.I., Chebotaru V.V., Phys.Stat. Sol.(b) 83, K149 (1977).
100. Cardona M. - "Optical Absorption above the Fundamental Edge" w "Semiconductors and Semimetals", ed.R.K.Willardson., A.C.Beer, Academic Press, New York 3, 125 (1967).
101. Sturge M.D., Phys.Rev. 127, 768 (1967).
102. Grimmeiss H., Dowgiałko-Plenkiewicz B., Królicki F., Plenkiewicz P., Komunikat Instytutu Fizyki Pol.Wroc. nr 438/77 - niepublikowany.
103. Misiewicz J., Mirowska N., Królicki F., Optica Appl., 8, 97 (1978).
104. Plenkiewicz P., Dowgiałko-Plenkiewicz B., Phys.Stat.Sol.(b) 87, 309 (1978), 91, (1979) - w druku.
105. Becla P., Gumienny Zb., Misiewicz J., Optica Appl. 9, (1979) - w druku.
106. Zivitz M., Stevenson J.R., Phys.Rev. B 10, 2457 (1974).
107. Blom F.A.P., Burg J.W., J.Phys.Chem.Sol. 38, 19 (1977).
108. Blom F.A.P., Gelten M.J., Proc.III Internat.Conf.of Narrow Gap Semiconductors, Warszawa 1977, PWN Warszawa (1978) str. 257.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	* N *									
										Ø 7 Ø 6
	Rozracz. dr.	Zakończ. dr.	Opubl. dr.		Instytut			Nr tematu		
	Ø 5 7 6				I Ø 9					
Nr zlecenia		Nr archiwalny								
		I Ø 9 / P- Ø 1 1 / 7 9 *								
Symbol UKD.										79:Inst.Fiz. PWr MNSzWT
										pol.

Opis bibliograficzny.

Misiewicz Jan

Optyczne badania struktury pasmowej

Zn_3As_2 i Zn_3P_2

Raporty Inst.Fiz.PWr 1979 ser.P nr 11

108 s. 32 rys. 14 tabl. bibliogr.108 poz.
/maszyn.powiel./.

Rozprawa doktorska

Politechnika Wrocławska, Instytut Fizyki,
Wrocław

Promotor: doc.dr hab. Janusz Marek
Pawlikowski

Charakter pracy:
Materiały odpłatne:

Rozpowszechnianie:
Na prawach rękopisu

Analiza dokumentacyjna

<D

Zbadano widma absorpcji Zn_3As_2 i Zn_3P_2 w pobliżu krawędzi absorpcji podstawowej w temperaturach 300 K, 80 K i 5 K. Przeprowadzono analizę mechanizmów absorpcji oraz zaproponowano mechanizmy przejść optycznych. Określono /przez dopasowanie/ wartości przerw energetycznych w 300 K, 80 K i 5 K: 0,99 elektronowoltów, 1,09 elektronowoltów i 1,11 elektronowoltów w Zn_3As_2 i 1,31 elektronowoltów, 1,335 elektronowoltów, i 1,335 elektronowoltów /przerwa skośna/ oraz 1,505 elektronowoltów, 1,645 elektronowoltów i 1,685 /przerwa prosta/ w Zn_3P_2 . W zakresie energii 1-5 elektronowoltów zbadano widma odbicia od Zn_3As_2 i Zn_3P_2 w 300 K oraz określono energie przejść optycznych poza punktem gamma. Na podstawie wyników pomiarów zaproponowano wstępne modele struktur energetycznych Zn_3P_2 i Zn_3As_2 w pobliżu punktu gamma

Imię i Nazwisko autora analizy

Jan Misiewicz

Słowa kluczowe

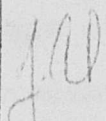
<S

półprzewodniki AIIIV, własności optyczne,
struktura pasmowa

**0480*00*_____

<A_____*B_____*C_____*D_____

*E_____*F_____*G_____*H_____

Tylko PRL	CINTE	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań	Potwierdzenie przyjęcia poprawki	Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji
nie	tak	tak				
Wpisać TAK lub NIE						

ERRATA

		<u>jest</u>	<u>ma być</u>
str. 9	w. 4 g	jedanie	jedynie
25	w. 9 g	pracy	prace
25	w. 10 g	wahały	wahają
25	w. 13 g	wynosiła	wynosi
29	w. 4 g	wynosiły	wynoszą
42	w. 14 g	pod	po
59	w. 7 d /wzór /41/	C_1C_1	C_1
89	w. 13 g	104	102

ponadto

str. 39 brakująca część podpisu pod rysunkiem brzmi:
/linie ciągłe przedstawiają wynik dopasowania/.

str. 66 brakująca część podpisu pod rysunkiem brzmi: przerwy
energetycznej.

Str. 22 $ZnAs_2$ e Zn_2As_2