

ФОНОННЫЙ СПЕКТР НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ A^2B^6

Л. К. Водопьянов, Б. С. Умаров

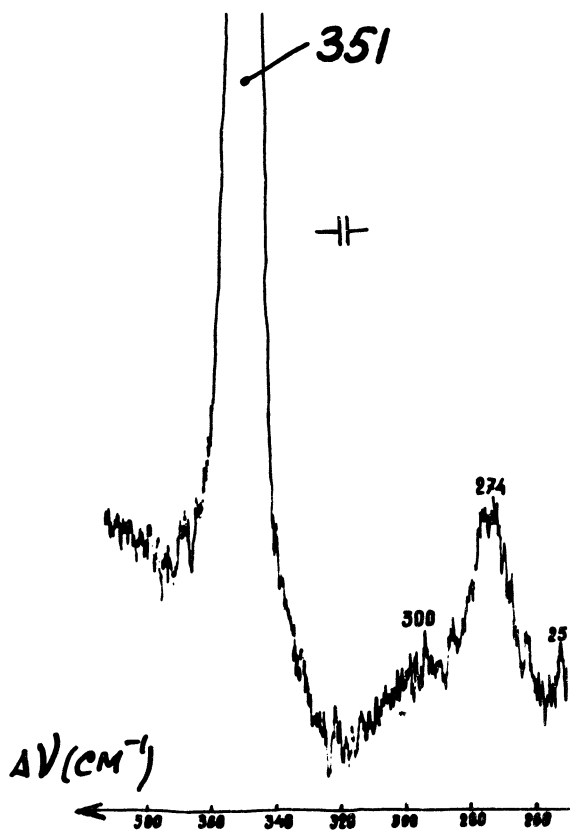
Знание фононного спектра полупроводниковых кристаллов необходимо для понимания физики важнейших процессов, происходящих в полупроводниках, таких как рассеяние носителей тока, лазерное излучение с участием фононов и т.д. Однако, в случае полупроводниковых соединений группы A^2B^6 такой мощный метод исследования фононного спектра кристаллов, как рассеяние холодных нейтронов не может быть использован. Это объясняется тем, что многие элементы, входящие в состав этих соединений (Cd, S), имеют большое эффективное сечение захвата медленных нейтронов. Следовательно, для полупроводников группы A^2B^6 остаются только оптические методы.

В данной работе для экспериментального определения частот оптических колебаний кристаллов в центре зоны Бриллюэна использован метод комбинационного рассеяния (КР) света первого порядка. Объектом исследования служили чистые монокристаллы CdS , ZnS и смешанные кристаллы на их основе — $Cd_xZn_{1-x}S$. Нами измерялись только стоксовы компоненты КР. Сечение КР для исследуемых полупроводниковых кристаллов весьма мало $\sim 10^{-28} - 10^{-30} \text{ см}^2$. Кроме того, для определения природы линий КР необходимо проводить измерения с поляризацией возбуждающего и рассеянного света, что приводит к значительному уменьшению сигналов КР. Поэтому требования к экспериментальной установке должны быть очень высокими.

Источником возбуждающего излучения служил лазер на ионизованном аргоне. Лазерные источники света выгодно отличаются от классических (например, ртутная лампа) большей мощностью излучения, направленностью, более высокой степенью монохроматичности, а также большим набором частот возбуждающих линий. Для возбуждения спектров КР нами использовалась мощная линия генерации с длиной волны 5145 \AA , так как исследуемые кристаллы прозрачны именно для этой линии. Ширина запрещенной зоны кристаллов CdS , ZnS и смешанных кристаллов на их основе изменялась от 2,4 эв до 3,6 эв, тогда как энергия фотона линии 5145 \AA составляет 2,43 эв.

Построенный нами лазер имел суммарную выходную мощность ~ 2 вт при большом сроке службы разрядной трубки. Схема регистрации спектров КР на переменном токе была следующей: модулированный с частотой 325 гц свет от лазера попадал на образец, который имел вид кубика со стороной 5 мм. Рассеянный свет наблюдался под углом 90° к падающему. С помощью линзы свет фокусировался на входную щель двойного монохроматора на дифракционных решетках от спектрометра ДФС-12. Непосредственно на выходе монохроматора ставился малошумящий фотоумножитель ФЭУ-79. Сигнал с фотоумножителя после усиления узкополосным усилителем подавался на синхронный детектор и записывался самописцем ЭПП-09.

Первые эксперименты по исследованию спектров КР проводились нами на монокристаллах ZnS гексагональной модификации при комнатной температуре (рис. 1). Мы обнаружили три четко разрешенных на фоне шумов линии КР, отстоящих от частоты возбуждающей линии на 351 , 300 и 274 см^{-1} , причем первая линия имела гораздо большую интенсивность, чем две остальные. Эти линии были идентифицированы ранее в работах по отражению света в далекой ИК области² и по оптическому поглощению на тонких пленках³; они принадлежат к фундаментальным частотам колебаний решет-

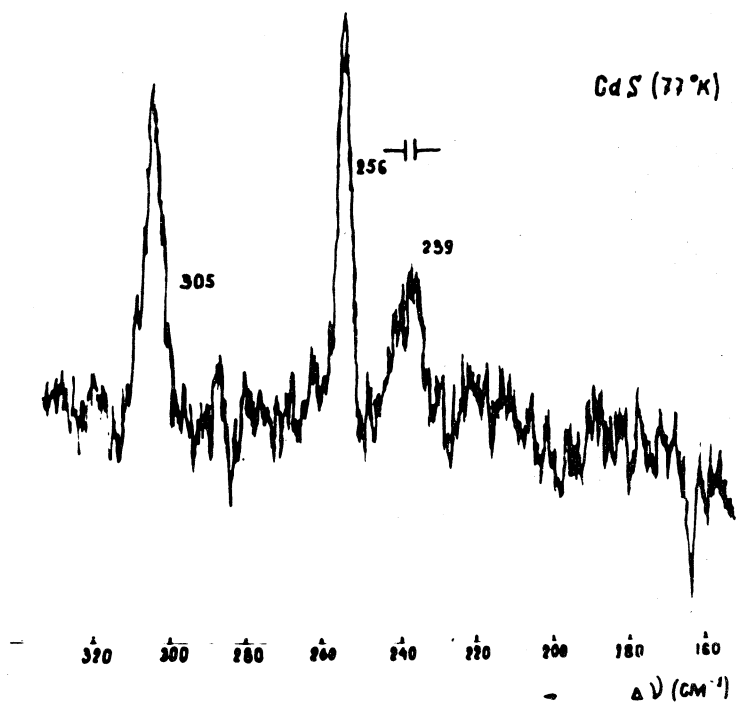


Р и с. 1. Спектр КР чистого ZnS , снятый при комнатной температуре. По оси абсцисс отложены сдвиги частоты относительно возбуждающей линии, по оси ординат - интенсивность в относительных единицах.

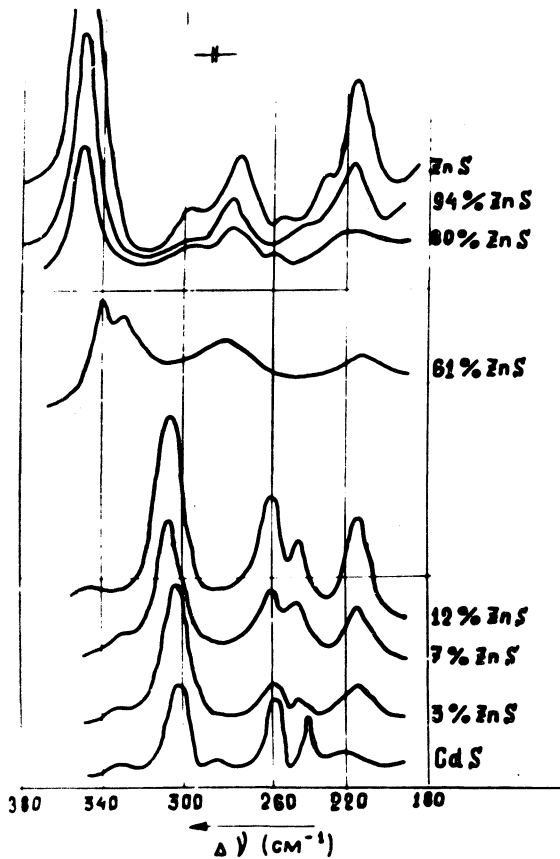
ки ZnS . Линия 351 см^{-1} соответствует частоте продольных оптических колебаний (LO), линия 274 см^{-1} — поперечных (TO), частота 300 см^{-1} отсутствует в ИК поглощении и соответствует неполярным колебаниям типа E_2 ,⁴ активным только в КР. Преобладание интенсивности LO линии над интенсивностью TO линии объясняется наличием дальнедействующего кулоновского взаимодействия в случае продольных колебаний и отсутствием его в случае поперечных.

Измерение спектров КР монокристаллов CdS было сопряжено с известными экспериментальными трудностями. Дело в том, что ширина запрещенной зоны CdS при комнатной температуре ($2,40\text{ эв}$) меньше энергии возбуждающего фотона ($2,48\text{ эв}$), вследствие чего образец непрозрачен для лазерного излучения. Поглощение света происходит в тонком приповерхностном слое, и в процессе КР участвует очень малый эффективный объем кристалла. Для увеличения ширины запрещенной зоны мы погружали образец CdS в жидкий азот и он становился прозрачным. Но из-за дополнительного рассеяния света в азоте и отражений в двойных окнах криостата сигнал КР значительно ослаблялся. При понижении температуры усиливалась также интенсивность люминесценции в интересующем нас интервале спектра. Поэтому нам пришлось отбирать особо чистые кристаллы CdS с пониженным уровнем люминесценции. Спектр КР кристалла CdS , снятый при $77^\circ K$, представлен на рис. 2. Линии 505 и 239 см^{-1} относятся соответственно к продольным и поперечным оптическим фононам. Частоты этих фононов хорошо совпадают со значениями, полученными другими методами⁵. Линия 256 см^{-1} так же, как и в случае ZnS , относится к колебаниям типа E_2 .

Далее мы измеряли спектры КР смешанных кристаллов $Cd_xZn_{1-x}S$ при изменении состава от чистого ZnS до чистого CdS . Соответствующие спектры представлены на рис. 3. Как мы видим из рисунка, частоты фундаментальных колебаний с изменением со-



Р и с. 2. Спектр КР чистого CdS при 77°K. Обозначения те же, что и на рис. 1.



Р и с. 3. Спектры КР при различных соотношениях компонентов для смешанного кристалла системы $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Верхняя и нижняя кривые относятся к чистым ZnS и CdS соответственно.

става плавно меняются от значений $\nu_{\text{TO}} = 239 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{LO}} = 305 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{E}_2} = 256 \text{ см}^{-1}$ для чистого CdS до значений $\nu_{\text{TO}} = 274 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{LO}} = 351 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{E}_2} = 300 \text{ см}^{-1}$ в чистом ZnS. Линия, частота которой для большинства составов лежит примерно при 217 см^{-1} , относится к КР второго порядка. Об этом свидетельствует зависимость интенсивности линий КР от температуры. Температурная зависимость интенсивности стоксовых линий в случае, когда их частоты соответствуют фундаментальным колебаниям, пропорциональна $n+1$ (процесс рассеяния происходит с рождением фонона). Согласно статистике Бозе-Энштейна $n = 1/\exp(h\nu/kT) - 1$, где ν - частота фонона. Интенсивность линии 217 см^{-1} возрастает с температурой значительно быстрее, чем по закону $n+1$ для фундаментальных колебаний.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что смешанные кристаллы на основе CdS и ZnS относятся к однодотовому типу⁶, т.е. при введении в решетку CdS примеси Zn не наблюдается формирования новой решетки, а плавно изменяются свойства исходной решетки.

В заключение выражаем благодарность Сысоеву Л. А. и Саркисову Л. А. за выращивание смешанных кристаллов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$.

Поступила в редакцию
27 июля 1970 г.

Литература

1. В. С. Горелик, М. М. Сушинский. ФТТ, 11, 3340 (1969).
2. M. Balkanski, N. Nusimovici, R. LeToulec. J. Phys. (Paris), 25, 305 (1964).
3. R. Le Toulec. Thèse., Faculté des sciences de Paris, 1969.
4. R. Loudon. Advan. in Phys., 13, 423 (1964).
5. R. Marshall, S. Mitra. Phys. Rev., 134, A1019 (1964)
6. M. Brodsky, C. Lucovsky. Phys. Rev. Lett., 21, 990 (1968).