

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКОГЕРМАНАТА НАТРИЯ
МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЯ

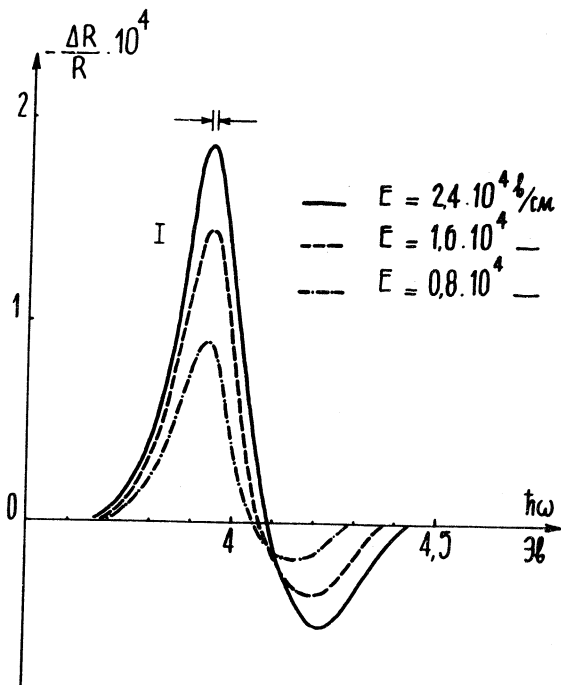
В. С. Вавилов, В. Б. Стопачинский, Фан ба Ня

Среди щелочных германатов представляет интерес цинкогерманат натрия ($\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$). Кристаллическая решетка этого соединения построена из тетраэдров, образованных атомами кислорода, внутри которых находятся атомы Zn, Ge и половина атомов Na (Na_I^+). Остальные атомы Na находятся внутри неправильных октаэдров, также образованных атомами кислорода (Na_II^+) /1/. Кристаллы цинкогерманата натрия, активированные марганцем, обладают яркой фото-, трибо-, рентгено- и электролюминесценцией /2/. Нами были проведены измерения электроотражения и электропоглощения в кристаллах $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$, активированных Mn из MnO_2 и без Mn, при температуре $77,3^\circ\text{K}$.

I. Край собственного поглощения

Кристаллы $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ относятся к числу широкозонных полупроводников. Ширина запрещенной зоны, определенная в работе /2/, составляет около 3,8 эв. Это значение ориентировочно и нуждается в уточнении. Для более точных измерений ширины запрещенной зоны $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ мы воспользовались методом электроотражения. Отражение света от задней грани образца, которое, как известно /3/, существенно искажает форму спектра, было исключено. Поэтому положение в спектре электроотражения "главного" максимума должно соответствовать краю собственного поглощения. На рис. I приведены спектры электроотражения монокристалла $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ при $77,3^\circ\text{K}$ в зависимости от напряженности электрического поля. С увеличением амплитуды электрического поля "главный" максимум остается на месте, а его сателлит смещается в коротковолновую

сторону. Амплитуда главного максимума растет с полем прибли-
 зительно как $E^{1/3}$, что хорошо согласуется с теорией для пря-
 мых разрешенных переходов /4/. Нам не удалось проверить выпол-
 нение закона смещения спутников $\Delta \sim E^{2/3}$, так как величина



Р и с. I. Спектр электропоглощения в области
 края собственного поглощения.

сигнала была мала. Отметим, что в нашем случае наблюдается толь-
 ко один спутник, что, по-видимому, связано с наличием сильного
 затухания, т.е. с несовершенством исследованных кристаллов. Тем
 не менее, наши эксперименты позволяют довольно точно определить
 ширину запрещенной зоны.

Ширина запрещенной зоны $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$, определяемая по по-
 ложению "главного" максимума спектра электроотражения, равна
 $3,9 \pm 0,02$ эв при $77,3^\circ\text{K}$.

2. Примесные уровни

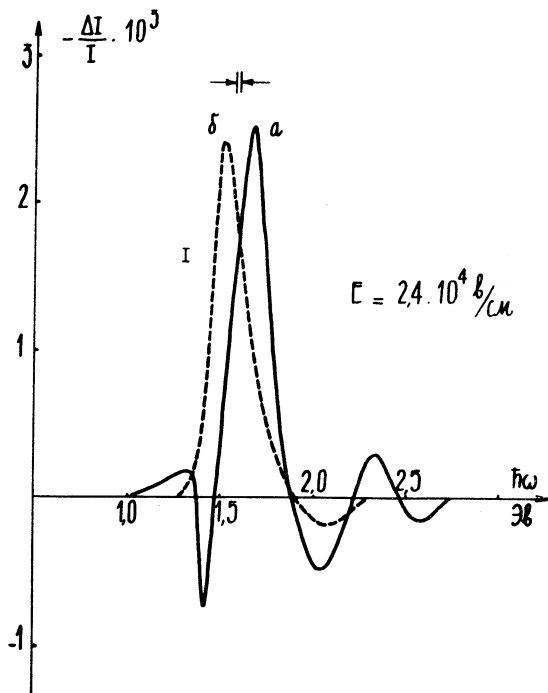
Методом электропоглощения успешно пользовались некоторые авторы для исследования примесных центров, например, в работе /5/. Теоретически этот метод рассматривался в работе /6/.

Исследуемые кристаллы $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ были высокоомные. По знаку термо-э.д.с. они имеют электронную проводимость /7/. Поэтому при температуре $77,3^\circ\text{K}$ уровень Ферми ϵ_F должен лежать довольно глубоко, но в верхней половине запрещенной зоны. Спектры электропоглощения снимались на монохроматорах ДМР и ИКС-12.

В инфракрасной области спектра наблюдается максимум при $\hbar\omega = 1,0$ эв. Он должен быть связан с переходами с уровня $\epsilon_c - 1,00$ эв в зону проводимости. Действительно, если бы этот уровень отстоял от валентной зоны на $1,00$ эв, т.е. был расположен гораздо ниже уровня Ферми, то он был бы полностью заполнен электронами, и мы не могли бы наблюдать переходы на него из валентной зоны. Можно думать, что это донорный уровень, который, как предполагается в работе /7/, играет роль в создании области положительного пространственного заряда в сильном электрическом поле. В видимой области спектра наблюдается максимум с $\hbar\omega = 2,94$ эв. Величина этого максимума не сильно отличается от величины максимума при $\hbar\omega = 1,00$ эв. Мы связывали максимум с $\hbar\omega = 2,94$ с переходами из валентной зоны на тот же уровень $\epsilon_c - 1,00$ эв. Это понятно, потому что в данном случае должно иметь место частичное заполнение этого уровня. В связи с этим можно сказать (с точностью порядка кТ), что уровень Ферми ϵ_F лежит вблизи этого донорного уровня.

В кристаллах $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$, в которые Mn специально не вводился, наблюдаются два пика с $\hbar\omega = 1,43$ эв и $\hbar\omega = 1,67$ эв (рис. 2а). Последний имеет полуширину $\approx 0,2$ эв. Рассуждая аналогично проведенным выше соображениям, мы можем связать его с переходами с уровня $\epsilon_c - 1,67$ эв в зону проводимости. Природа пика с $\hbar\omega = 1,43$ неясна. Отметим, что этот пик всегда имеет обратный знак по сравнению с остальными и что он всегда узкий (полуширина $< 0,1$ эв). Очевидно, существование столь узкого пика с обратным знаком нельзя объяснить в рамках теории, изложенной в работе /6/. По-видимому, он связан с какими-то внутрицентровыми переходами.

В кристаллах, в которые специально вводился Mn из MnO_2 , наблюдается несимметричный пик с $\hbar\omega = 1,52$ эв (рис. 2б). Мы связываем этот максимум с переходами с донорного уровня Mn $\epsilon_c - 1,52$ эв в зону проводимости. Из того факта, что "хвост" этого

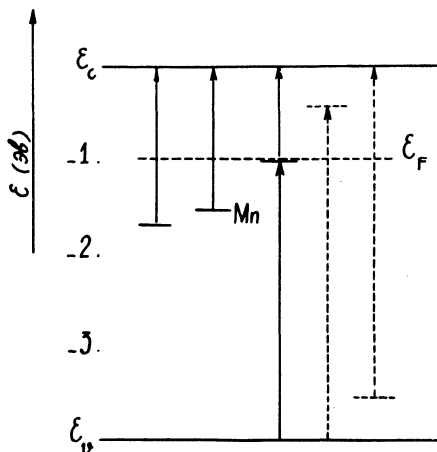


Р и с. 2. Один из спектров электропоглощения в Na_2ZnGeO_4 , а - Mn специально не вводился; б - Mn специально вводился из MnO_2 .

пика наблюдается со стороны больших энергий, можно сказать, что структура этого пика сложна.

В ультрафиолетовой области спектра наблюдается максимум с $\hbar\omega = 3,5$ эв. Его можно связать с переходами с акцепторного уровня $\epsilon_v + 0,44$ эв в зону проводимости, либо из валентной зоны на донорный уровень $\epsilon_c - 0,44$ эв. Акцептором может быть имеющийся в кристаллах Al, если он замещает Ge /7/.

В ультрафиолетовой области иногда наблюдались также максимумы с $\hbar\omega \approx 3,2$ эв и $\hbar\omega \approx 3,7$ эв. С какими именно переходами связаны эти уровни, пока неизвестно.



Р и с. 3. Диаграмма энергетических уровней в $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$.

ϵ_F - предполагаемый уровень Ферми.

Таким образом, введение Mn в $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$ приводит к тому, что уровень $\epsilon_c - 1,67$ эв исчезает ^{*)}, а вместо него появляется уровень $\epsilon_c - 1,52$ эв. Поэтому можно предполагать, что уровень $\epsilon_c - 1,67$ эв связан с вакансиями. Концентрация вакансий достаточно велика, так как они дают большой сигнал в спектре электропоглощения.

На рис. 3 представлена диаграмма энергетических уровней и наблюдаемые переходы в $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$. Пунктирными линиями изображены возможные уровни, дающие переходы с $\hbar\omega \approx 3,50$ эв. Предполагаемые внутрицентровые переходы не показаны.

Авторы выражают искреннюю признательность М. В. Фоку и Е. Л. Львовой за большой интерес к работе, за ценные советы, заме-

^{*)} Исчезает и пик, связанный с внутрицентровыми переходами.

чания и постоянную помощь в выполнении работы, а также Е. Е. Букке и Ву Куангу за большую помощь в работе.

Поступила в редакцию
26 ноября 1971 г.

Л и т е р а т у р а

1. Э. А. Кузьмина, В. В. Илжик, Н. В. Белов. Кристаллография, 13, 976 (1968).
2. К. А. Верховская, И. П. Кузьмина, А. П. Лобачев, В. М. Фрадкин. ФТТ, 10, 1906 (1968).
3. E. Gutsche, H. Lange. Phys. stat. Sol., 22, 229 (1967).
4. D. E. Aspnes. Phys. Rev., 147, 554 (1966).
5. В. С. Иванов, В. Б. Стопачинский, В. А. Чапнин. ФТП, 5, 101 (1971).
6. В. С. Виноградов. Препринт ФИАН № III, 1971 г.
7. М. В. Фок, Е. Ю. Львова. Письма в ЖЭТФ, 13, 346 (1971).