

Д. В. Ченур, І. Д. Туряниця

ВПЛИВ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛЕВИХ ГРАТОК НА ШИРИНУ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ДЕЯКИХ ЙОДИДІВ

Добре відомо, що дослідження впливу температури і тиску на оптичні та фотоелектричні властивості напівпровідників дають дуже цінну інформацію про структуру їхніх енергетичних зон. Вони допомагають краще зрозуміти властивості цих речовин при звичайних нормальних умовах.

Більшість праць даного напрямку виконано на напівпровідниках з великою рухливістю носіїв заряду — речовинах, в яких середня довжина вільного пробігу електрона більша кількох міжатомних віддалей.

Напівпровідникові речовини HgI_2 , AsI_3 , BiI_3 , SbI_3 мають малу рухливість носіїв заряду. Їх провідність, мабуть, здійснюється шляхом переходів електронів із даного положення в сусіднє. Тому комплексне дослідження впливу температури і тиску на оптичні і фотоелектричні властивості цих речовин має безперечну цінність.

Виконані нами дослідження оптичних властивостей перелічених вище речовин в широкому температурному інтервалі [1] показали, що із підвищенням температури довгохвильовий край головної смуги поглинання зміщується в область більших довжин хвиль. При цьому ця залежність є майже лінійною і вона може бути описана за допомогою співвідношення

$$E_g = E_{g0} + \beta T,$$

де E_{g0} — значення ширини забороненої зони, екстраповане до температури абсолютного нуля; β — температурний коефіцієнт її зміни; T — абсолютна температура.

Відповідні, експериментально визначені значення цих величин, що наведені в табл. 1, добре узгоджуються із даними інших авторів [2, 3].

У температурній залежності ширини забороненої зони двоїдистої ртуті в області 128°C спостерігається аномалія, що проявляється в стрибкоподібній зміні ширини забороненої зони на 0,3 еВ. Причина цього явища полягає в тому, що при даній температурі спостерігається перехід червоної тетрагональної модифікації в жовту орторомбічну. При дальшому зростанні температури знову спостерігається монотонне зменшення ширини забороненої зони, але з іншим коефіцієнтом, характерним для жовтої модифікації.

При охолодженні кристалів HgI_2 край смуги поглинання зміщується в область коротких довжин хвиль, і картина оптичних переходів ускладнюється утворенням серій екситонних станів. Вони приводять до появи тонкої структури довгохвильового краю головної смуги поглинання [4, 5].

При дослідженні кристалів SbI_3 і BiI_3 Б. Евансом [3, 6] та нами були виявлені дві серії екситонних смуг поглинання. Справа в тому, що валентна зона триїодидів складається із 5 p орбіт йоду і може бути розщеплена спіно-орбітальною взаємодією на дві підзони ($J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$). Такі припущення підтвердили виконані нами дослідження фотоелектричної роботи виходу. Тоді дві серії екситонних смуг поглинання будуть відповідати переходам із цих підзон на екситонні рівні. Енергетична віддаль між двома смугами, що відповідає відповідним переходам валентна зона — перший екситонний рівень ($1n=1$), дорівнює для SbI_3 — 0,50 еВ, а для BiI_3 — 0,36 еВ.

Досліди показали, що температурні коефіцієнти зміщення максимумів екситонних смуг поглинання мало відрізняються від відповідних коефіцієнтів ширин заборонених зон, визначених за положенням довгохвильового краю головних смуг поглинання. Звертає на себе увагу й той факт, що значення температурних коефіцієнтів зміни ширини забороненої зони для HgI_2 , AsI_3 , SbI_3 значно більше, ніж для германію, кремнію, сірчаного кадмію та деяких інших напівпровідників.

Температурну залежність зміни ширини забороненої

зони можна описати в загальному вигляді за допомогою співвідношення

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_v - \frac{c}{\chi} \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T,$$

де c — термічний коефіцієнт об'ємного розширення, а χ — стисливість речовини.

Т а б л и ц я

Досліджувані речовини	Різні коефіцієнти зміни ширини забороненої зони			$E_{g0}, \text{ев}$
	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \cdot 10^4$ $\frac{\text{ев}}{\text{град}}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \cdot 10^4$ $\frac{\text{ев}}{\text{град}}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T \cdot 10^6$ $\frac{\text{ев}}{\text{атм}}$	
HgI ₂ (червона)	14,0	13,0	9,0	2,56
AsI ₂	8,2	—	—	2,54
SbI ₃	9,0	7,0	19,0	2,49
BiI ₃	3,5	3,0	5,6	2,03

Дослідження залежності оптичних властивостей від тиску дозволяють перш за все визначити ту частину температурного коефіцієнта, яка обумовлена тільки розширенням ґраток, і таким чином відділити її від додаткового вкладу, який є власне температурним ефектом. При цьому слід враховувати і ту обставину, що значення теплового розширення кристала в зміні ширини забороненої зони здебільшого менше зміни ширини енергетичних рівнів за рахунок коливань ґраток і становить до 20% всієї її зміни.

Раніше виконані дослідження [7, 8] залежності ширини забороненої зони від тиску показали, що при збільшенні тиску вона зменшується. Для SbI₃ ця залежність носить нелінійний характер, що, мабуть, обумовлено наявністю фазового переходу, викликаного впливом тиску.

Досліди показали [8], що швидкості зміщення максимумів фотоструму, що відповідають термічній дисоціації екситонів при переходах із двох валентних підзон, для SbI_3 практично не відрізняються.

Оцінка величини відношення $\frac{C}{\alpha}$ показала, що для досліджених нами речовин воно приблизно дорівнює 10. Тоді одержані нами результати дають можливість оцінити вплив теплового розширення кристала на зміну ширини забороненої зони. Значення $\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_v$, наведені в таблиці, дають нам можливість зробити висновок, що зміна ширин зображених зон для кристалів HgI_2 , SbI_3 , BiI_3 при зміні температури обумовлена головним чином зміною спектра теплових коливань ґраток. Наш висновок добре погоджується з даними про невелику рухливість носіїв заряду в цих кристалах, про що більш детально буде повідомлено додатково.

ЛІТЕРАТУРА

1. І. Д. Туряниця, Д. В. Чепур, УФЖ, 12, 503, 1967.
2. R. N. Vibe, Phys Rev., 10 703, 1957.
3. V. L. Evans, Proc. Roy. Soc. A286, 136, 1963.
4. Е. Ф. Гросс і А. А. Каплянський, ЖТФ, 25, 12, 1955.
5. Д. В. Чепур, РІЕ, 2, 3, 1957.
6. V. L. Evans, Proc. Roy. Soc. A289, 275, 1966.
7. К. Гулямов, Н. О. Тихомірова, І. Д. Туряниця, В. М. Фрідкін, ФТТ, 7, 2723, 1965.
8. К. Гулямов, Н. О. Тихомірова, І. Д. Туряниця, В. М. Фрідкін, ФТТ, 8, 2084, 1966.