

УДК 535. 343.2

І.І. Пацкун, А.В. Рибалко

Дослідження домішкової і зонної енергетичної структури $ZnGeP_2$ тетрагональної модифікації

*Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова,
вул. Пирогова, 9, Київ, 01030, тел. 221-99-36*

Досліджено домішкову і зонну енергетичні структури кристалів $ZnGeP_2$ тетрагональної модифікації. Отримано, що положення довгохвильового краю 0,88 eV відповідає відстані від валентної зони, а довгохвильовий край 0,96 eV – відстані b-рівня від дна зони провідності. Визначено положення сингулярностей Ван-Хова і їх тип у валентній зоні і в зоні провідності.

Ключові слова: зонна структура, домішкова структура, спектроскопія, газофазний синтез, сингулярності Ван-Хова.

Стаття постуила до редакції 15.02.2001; прийнята до друку 3.03.2002

Дослідження напівпровідникових кристалів $ZnGeP_2$ тетрагональної модифікації показали, що вони володіють рядом фізичних властивостей, які зумовлюють можливість їх використання в техніці [1]. Однак, для встановлення реальної можливості практичного застосування напівпровідника необхідні детальні дослідження його фізико-хімічних і фізичних властивостей. Переважна більшість фізичних властивостей кристалів в тій чи іншій мірі залежить від їх зонної і домішкової енергетичної структури. Тому дослідження зонної і домішкової енергетичної структури $ZnGeP_2$ тетрагональної сингонії, є актуальною задачею.

З теоретичних розрахунків отримуємо тільки якісну картину зонної структури, тоді як для визначення параметрів станів зонної і домішкової структури необхідні експериментальні дослідження. Але експериментальне визначення критичних точок традиційними методами за спектрами відбивання і поглинання зустрічає багато нерозв'язаних проблем. Особливі точки спектрів відбивання і поглинання, взагалі кажучи, не співпадають по шкалі частот з особливими точками функції густини станів, і між спектрами оптичних констант і густиною станів поки не встановлено простих кореляцій. Визначення констант із спектрів відбивання ускладнюються як сильною залежністю результатів вимірювань від якості обробки і стану відбиваючої поверхні, так і громіздкістю методики експерименту. Використання спектрів поглинання також зустрічає великі труднощі. В області $h\omega > E_g$ для прямих переходів величина поглинання досягає 10^6 см^{-1} і для вимірювання необхідні зразки товщиною в доли мікрон. В той же час, як при $h\omega \approx E_g$ поглинання різко зменшується до одиниць обернених сантиметрів, тому необхідний набір різної товщини зразків від долей мікронів до сантиметра.

В даній роботі дослідження зонної і домішкової

структури $ZnGeP_2$ проводились на створеній нами установці нелінійної спектроскопії напівпровідників, описаній в роботі [2]. В цих дослідженнях згадані вище недоліки спектроскопії відбивання і пропускання відсутні. В них використовуються оптичні переходи електронів і дірок між глибокими станами в забороненій зоні домішкових центрів і станами у валентній зоні і зоні провідності. Поглинання світла на таких переходах незначне, але завдяки високій чутливості установки, домішкове поглинання світла легко спостерігається аж до модульованої лазерним імпульсом зміни коефіцієнта поглинання зондуючого світла $0,002 \text{ см}^{-1}$.

Досліджувані кристали вирощувались методом газофазного синтезу із вихідних компонентів з використанням йоду як транспортуючого агента. Ідентифікація проводилась за допомогою рентгенографічного аналізу. Дебаєграми відповідали структурі халькопіриту. Вони мали діркову провідність. Тип провідності встановлювався методом ефекту Холла. Ширина забороненої зони при кімнатній температурі становила 2,02 eV.

Експерименти проводились при кімнатній температурі. Проводились вимірювання зміни коефіцієнта поглинання пробної світлової хвилі $\Delta K(\omega_2, t)$ з частотою ω_2 , яка була зумовлена дією гігантського імпульсу неодимового лазера з енергією квантів $h\omega_1 = 1,17 \text{ eV}$. Джерелом зондуючого світла являлась ксенонова лампа ИФК-200, а джерелом світла накачки – неодимовий лазер ЛТИПЧ на алюмоітрієвому гранаті з модульованою добротністю. Тривалість висвічування лазерного імпульсу $t_1 = 31 \text{ нс}$, а ксенонової лампи: $t_2 = 150 \text{ мкс}$. Пучки розповсюджувались в одному напрямку вздовж оптичної осі кристалів. Експериментально визначалось відхилення електронного променя на екрані осцилографа

$H_0(\omega_2)$, зумовлене зондуючим світлом з частотою ω_2 , в початковий момент висвічування лазерного імпульсу і відхилення електронного променя на екрані осцилографа $\Delta H(\omega_2, t)$ від рівня $H_0(\omega_2)$ внаслідок дії на область кристала, через яке проходило зондує світло, лазерного імпульсу.

Для розрахунків $\Delta K(\omega_2, t)$ використовувалась

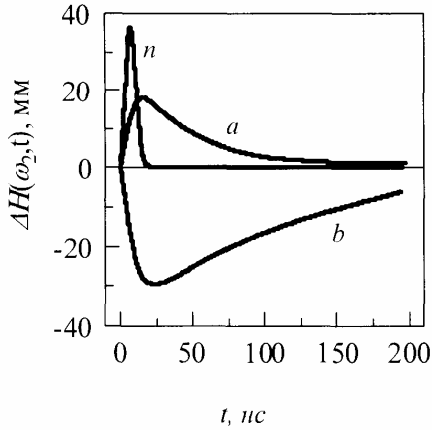


Рис. 1 а. Осцилограма $\Delta H(\omega_2, t)$, отримана при $\hbar\omega_2 = 1,52$ еВ у випадку відсутності підсвічування. $I_1 = 12,5$ МВт·см⁻². $q_1 \parallel q_2 \parallel c \perp e_1 \parallel e_2$. a, b – складові залежності.

формула [3]: $\Delta K(\omega_2, t) = (-1/z\mu)(\Delta H(\omega_2, t)/H_0(\omega_2))$, де $z = 0,25$ мм товщина зразків, через які проходять пучки ω_1 і ω_2 , μ – відношення коефіцієнтів підсилення каналів проходження відповідних $\Delta H(\omega_2, t)$ і $H_0(\omega_2)$ електричних сигналів.

На рис. 1 а приведена осцилограма $\Delta H(\omega_2, t)$, отримана нами при $q_1 \parallel q_2 \parallel c \perp e_1 \parallel e_2$, де q_1 і q_2 – хвильові вектори, e_1 і e_2 – вектори лінійної поляризації пучків ω_1 і ω_2 , c – вектор оптичної осі кристала. За величинами значень $H_0(\omega_2)$ і $\Delta H(\omega_2, t)$ при $t = 35$ нс були визначені $\Delta K(\omega_2, t)$. Оскільки тривалість висвічування лазера $t_1 = 31$ нс, то в значенні $\Delta K(\omega_2, t)$ в момент часу $t = 35$ нс відсутній вклад двофотонного поглинання, яке існує тільки при наявності лазерного випромінювання. Ми отримали інтенсивнісні $\Delta K(\omega_2, t) = f(I_1)$ і спектральні $\Delta K(\omega_2, t) = \varphi(I_1)$ залежності $\Delta K(\omega_2, t)$, де I_1 – інтенсивність лазерного імпульсу в його максимумі. Вимірювання інтенсивнісних залежностей проводилося при значеннях $\hbar\omega_2$ від 1,03 еВ до 2,01 еВ через інтервали 0,01-0,05 еВ. Деякі з отриманих інтенсивнісних залежностей приведені на рис. 1 б. Використовуючи значення

$\Delta K(\omega_2, t)$ інтенсивнісних залежностей, а також провівши додаткові вимірювання в ділянках, де були відсутні інтенсивнісні залежності, були одержані приведена на рис. 1 в спектральна залежність $\Delta K(\omega_2, t)$. Спектр відповідає $I_1 = 10$ МВт·см⁻². Кожна експериментальна точка – результат усереднення десятків експериментів.

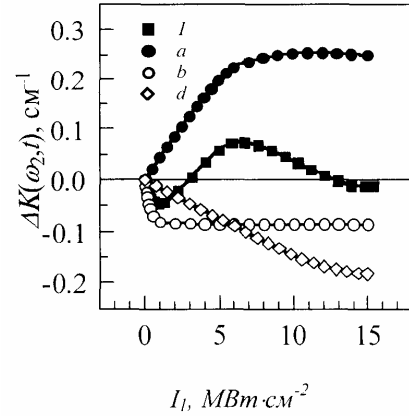


Рис. 1 б. Інтенсивна залежність $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t) = f(I_1)$ у точці $\hbar\omega_2 = 1,35$ еВ при $q_1 \parallel q_2 \parallel c \perp e_1 \parallel e_2$; $t = 35$ нс і підсвічуванні спектрами I і II, що мають інтенсивності, при яких відбувається інверсія знаків $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t)$ і $\Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t)$. a, b, d – складові залежності.

Довірчі інтервали відповідають довірчій імовірності 0,8.

Залежності інтенсивності розкладаються по всьому спектру вимірювань на три прості експоненціальні складові, максимальні згини яких відповідають енергіям лазерного випромінювання $I_1^{(м.3)} = 13$ МВт·см⁻² (а), 5,5 МВт·см⁻² (б) і 0,5 МВт·см⁻² (д). Причому, при $\hbar\omega_2 = 1,52$ еВ відсутня складова d, а при $\hbar\omega_2 = 1,89$ еВ відсутня складова b. Цим складовим інтенсивнісних залежностей відповідають складові a, b, d спектральних залежностей (рис. 1 в).

Складові a, b, d зумовлені вимушеними оптичними переходами електронів і дірок між глибокими локальними домішковими станами в забороненій зоні і станами у валентній і зоні провідності. У випадку наявності таких локальних станів f з концентрацією N_f , користуючись формалізмом матриці густини, одержуємо обумовлену зміною заселеності глибоких центрів f, резонансну лінійну сприйнятливість на частоті ω_2 :

$$\Delta \chi_f^{(1)}(\omega_2, t) = \frac{N_f}{\hbar} \left(\frac{|\langle c | e \vec{r} | f \rangle|^2}{\omega_2 - \omega_{cf} + i\Gamma_{cf}} - \frac{|\langle a | e \vec{r} | v \rangle|^2}{\omega_2 - \omega_{fv} + i\Gamma_{fv}} \right) \cdot \Delta \rho_{ff}(t) \quad (1)$$

де $\Delta \rho_{ff}(t)$ – зміна заселеностей станів $|f\rangle$.

Якщо в період дії лазерного випромінювання

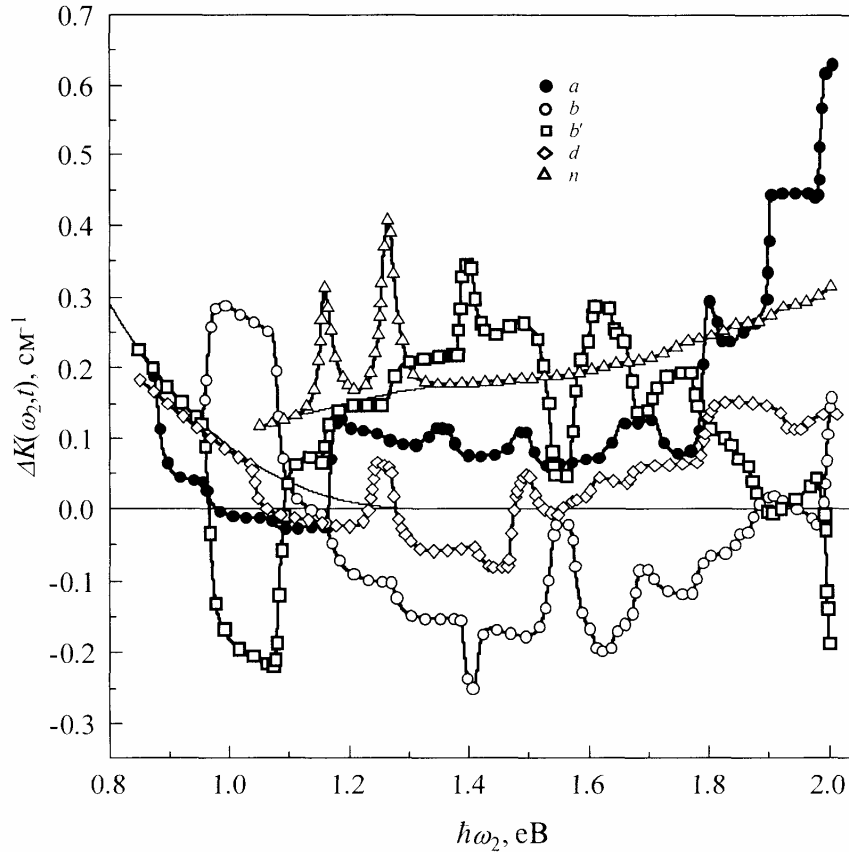


Рис. 1 в. Спектральні залежності $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t)$, $f = a, b, d$, отримані при $q_1 \| q_2 \| c \perp e_1 \| e_2$; $I_1 = 12,5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Спектр d був отриманий при $t = 35 \text{ нс}$ і $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t) = \Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t) = 0$, а спектр b – при $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t) = 0$. Для одержання спектра b' використовувалися складові $\Delta K_{b'}^{(1)}(\omega_2, t = 35 \text{ нс})$ інтенсивних залежностей, у яких за допомогою підсвічування $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t) = 0$, $\Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t)$ змінював знак на протилежний.

воно являється визначальним у зміні заселеності f – центрів, то $\Delta \rho_{ff}(t) = \rho_{ff}(t) - \rho_{ff}(0)$ визначається за формулою [2]:

$$\Delta \rho_{ff}(t) = \left(\frac{\sigma'_{vf}}{\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}} - \rho_{ff}(0) \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}}{\hbar \omega_1} \int_0^t I(\omega_1, t) dt \right) \right], \quad (2)$$

де σ' – перерізи поглинання квантів лазерного випромінювання на вказаних переходах, $I(\omega_1, t)$ – інтенсивність лазерного випромінювання в момент часу t , $\rho_{ff}(0)$ – рівноважна заселеність f -центрів в момент часу $t_0 = 0$. З огляду на те, що ширина приблизно рівнобедреного лазерного імпульсу $t_\lambda = 15 \text{ нс}$, інтеграл у (2) у випадку вимірювань $\Delta K(\omega_2, t)$ при $t = 35 \text{ нс}$ буде дорівнювати $I_1 \cdot \tau_\lambda$. Цій зміні сприйнятливості відповідає зміна коефіцієнта однофотонного домішкового поглинання зондувальної хвилі: $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t) = 4\pi \frac{\omega_2}{n_2 c} \langle \text{Im} \Delta \chi_f^{(1)}(\omega_2, t) \rangle$.

Отже, інтенсивнісна залежність домішкового поглинання центрами f $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t)$

експоненціально залежить від інтенсивності накачки I_1 . Спектральні структури цих складових визначаються спектральними залежностями густини станів електронів у валентній зоні $G_v(\omega_2)$ і зоні провідності $G_c(\omega_2)$. Особливості густини станів M_0 -типу на складових спектрах, зв'язані з переходами між глибокими центрами і зонами v і c , будуть проявлятися у вигляді сходинки в короткохвильову область, а особливості M_3 -типу – у вигляді сходинки в довгохвильову область [3].

Характер кінетики $\Delta N(\omega_2, t)$ інтенсивнісних і спектральних залежностей $\Delta K(\omega_2, t)$ залежав від інтенсивності і спектрального складу підсвічування. Джерелом підсвічування була потужна ксенонна лампа, світло від якої спочатку пропускалось через спеціально розроблений

монохроматор, а потім направлялось в область перекриття зондуєчого і лазерного пучків в кристалі. Зі збільшенням інтенсивності підсвічування, яке містило кванти світла $\hbar\omega_3$ від 1,68 еВ до 1,80 еВ (I) внесок в $\Delta K(\omega_2, t)$ складової а зменшувався до нуля, а потім, змінивши свою полярність, збільшувався. Аналогічно поведилась і $\Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t)$ -складова при підсвічуванні спектром, який містив кванти $\hbar\omega_3$ від 1,17 еВ до 1,30 еВ (II). Такі залежності від підсвічування дали можливість по черзі і одночасно виключати з кінетики, інтенсивнісних і спектральних залежностей складові а і b.

Інверсія знаків $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t)$ і $\Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t)$ можлива тільки внаслідок попереднього перезарядження підсвічування глибоких центрів. Приведена на рис. 1 а кінетика $\Delta N(\omega_2, t)$ також розкладена на складові а, b.

Положення початку сходинок на спектрі $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t) = \varphi(\hbar, \omega_2)$ відповідає енергетичній відстані особливих точок від домішкового рівня f. Тому характерні для M_0 і M_3 -точок сходинок, які проявлялись на спектрах а, b, d були використані

для визначення типу і енергетичного положення сингулярностей Ван-Хова, а також глибини залягання домішкових рівнів енергій електронів у забороненій зоні. Енергетичні положення сингулярностей Ван-Хова визначаються однозначно, якщо відоме енергетичне положення хоча б одного глибокого домішкового рівня енергії в забороненій зоні. Однак, енергетичне положення а, b, d-рівнів нам було невідоме. Тому для визначення енергетичного положення цих рівнів були проведені вимірювання $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t)$ в довгохвильовій області з метою виявлення довгохвильових країв спектрів f. Ці вимірювання були проведені в області $\hbar\omega_2$ від 0,85 еВ до 1,05 еВ. Було виявлено, що положення довгохвильових країв спектрів а і b відповідають $\hbar\omega_2 = 0,88$ і 0,96 еВ. Для визначення того, від яких зон знаходяться на відстанях 0,88 і 0,96 еВ домішкові рівні а і b, досліджувався вплив на $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t)$ і $\Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t)$ температури зразків. Було виявлено, що при зниженні температури в умовах підсвічування коефіцієнти $\Delta K_a^{(1)}(\omega_2, t)$ і $\Delta K_b^{(1)}(\omega_2, t)$ в області 0,88 і 0,96 еВ по

Таблиця 1

Характеристики критичних точок і домішкових станів

Зона	Точки відліку глибини залягання критичних точок і домішкових станів	Глибини залягання критичних точок і домішкових станів, еВ	Типи критичних точок і позначення домішкових станів	Позначення точок і осей симетрії зони Бріллоена, яким належать критичні точки
Зона провідності	Дно зони провідності	1,01	M_3	Σ
		0,90	M_0	$\sim\Gamma$
		0,81	M_0	$\sim\Gamma$
		0,67	M_0	X
		0,65	M_3	Λ
		0,45	M_0	Z
		0,00	M_0	$\sim\Gamma$
Заборонена зона		-0,59	d	
		-0,96	b	
		-1,17	a	
		1,47	d	
		1,08	b	
		0,88	a	
Валентна зона	Вершина валентної зони	0,00	M_0	$\sim\Gamma$
		-0,08	M_0	$\sim\Gamma$
		-0,19	M_0	$\sim\Gamma$
		-0,29	M_0	X
		-0,46	M_3	Λ
		-0,49	M_0	Λ
		-0,60	M_3	X-A
		-0,62	M_0	Σ
		-0,77	M_3	Σ
		-0,82	M_0	Σ
		-0,92	M_3	Σ
-1,03	M_3	Σ		
-1,09	M_0	Σ		

абсолютному значенні збільшувалися. Це можна пояснити тим, що зниження температури в зразках р-типу приводить до зниження рівнів заселеності глибоких а і b центрів: $\rho_{aa}(0)$ і $\rho_{bb}(0)$ і тим самим до збільшення $\Delta\rho_{aa}(0)$ і $\Delta\rho_{bb}(0)$ у (2). Тому положення довгохвильового краю 0,88 eV відповідає відстані від валентної зони, а довгохвильовий край 0,96 eV – відстані b-рівня від дна зони провідності. Знаючи положення а і b-рівнів, ми визначили положення сингулярностей Ван-Хова і їх тип у валентній зоні і в зоні провідності. Ці результати приведені в таблиці 1. Положення рівня d у забороненій зоні визначено шляхом співставлення спектру d зі спектрами а і b.

Якщо графік виразу у квадратних дужках

формули (2)

$$\delta(t_1) = 1 - \exp\left\{-\left(\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}\right) \cdot 0,8 \cdot 10^{17} \text{ МВт}^{-1} \cdot I_1 \left(\text{МВт} \cdot \text{см}^{-2}\right)\right\}$$

має максимальний згин при $I_1^{\text{макс.зг.}}$ то з цього виразу одержуємо: $\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc} = \left(2,5 / I_1^{\text{макс.зг.}}\right) \cdot 10^{-17}$.

Для d-центрів $\sigma'_{vd} = 0$ тому що $\hbar\omega_1 = 1,17$ eV, а $E_g - E_d = 1,47$ eV. Оскільки відповідні домішковим центрам a,b, d $I_1^{\text{макс.зг.}}$ дорівнює 13; 5,5 і 0,5 МВт·см⁻², то одержуємо $\sigma'_{va} + \sigma'_{va} = 0,19 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$; $\sigma'_{vb} + \sigma'_{bc} = 0,45 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$; $\sigma'_{va} + \sigma'_{va} = 0,19 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

- [1] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Перспективи практического применения полупроводников $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}^5_2$ // *ФТП*, **12**(2), сс. 209-233 (1978).
- [2] И.И. Пацкун. Амплитудная модуляционная спектроскопия нерезонансного и резонансного двухфотонного поглощения в ZnP_2 // *Квантовая электроника: Научная думка*, **45**, сс. 3-30 (1993).
- [3] І.І. Пацкун, А.В. Рибалко. Амплітудна лазерно-модуляційна спектроскопія ZnSiP_2 // *УФЖ*, **8**, сс. 916-920 (1998).

I.I. Patskun, A.V. Rybalko

Investigation of Doped and Energy Structure of ZnGeP_2 of the Tetragonal Modification

*M.P. Dragomanov National Pedagogical University,
9, Pyrygova Str., Kyiv, 01030, tel. 221-99-36*

Are investigated impurity and band power structures of crystals ZnGe_2 of tetragonal modification. Is obtained, that the position of a long wavelength edge 0,88 eV answers a distance from valence band, and long wavelength near 0,96 eV – distance of a b-level from bottom of conductivity band. The positions of singularities Van-Khove and their type in valence band and in conductivity band are determined.