

УДК 535. 343.2

І.І. Пацкун

## Дослідження домішкової і зонної структури GaP методами лазерної спектроскопії

*Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова  
вул. Пирогова, 9, м. Київ-30, Україна*

В GaP встановлені глибини залягання енергетичних рівнів домішкових центрів в забороненій зоні і визначені глибини залягання у V- і С-зонах критичних точок першого роду. Побудована схема оптичних переходів, критичних точок першого роду і енергетичних рівнів в забороненій зоні домішкових центрів.

**Ключові слова:** домішкові центри, зонна структура, лазерна спектроскопія.

*Стаття поступила до редакції 7.03.2001; прийнята до друку 26.09.2002*

Дослідження фосфіду галію GaP продовжує розширюватись у зв'язку з новими науковими і технічними напрямками розвитку. Цей матеріал перспективний для широкого його використання як люмінесцентного джерела світла. Електролюмінісцентні діоди, створені на основі р-п переходів в GaP, мають відносно великий квантовий вихід випромінювання в червоній (до 7 %) і зеленій (до 0,3 %) областях спектру, який являється максимальним серед інших напівпровідникових діодів у видимій області. Виявилось, що GaP можливо використовувати в електролюмінісцентних панелях різних електронних приладів, в оптико – електронних схемах передачі інформації. Крім того, виникла можливість застосування GaP в лазерній техніці для модуляції і перетворення світла.

Однак ряд важливих наукових і технічних задач ще не розв'язано. Деякі фізичні моделі і кількісні дані вимагають перегляду і уточнення. Зокрема це стосується залежності енергії в електронному спектрі від квазіімпульсу, від якої залежить в тій чи іншій мірі більшість властивостей напівпровідникових кристалів. Причому, область частот поблизу краю основного поглинання являється найбільш важливим для одержання кількісних відомостей про структуру енергетичних зон біля абсолютних екстремумів. Суттєво також властивості напівпровідників залежать і від їх домішкової структури. Тому дослідження зонної і домішкової енергетичної структури GaP методами лазерної спектроскопії являється актуальним.

Найбільший інтерес для дослідження структури енергетичних зон представляють собою критичні точки зони Бріллюена першого роду, в яких швидкості електронів дорівнюють нулю. Відповідні сингулярності густини станів і коефіцієнта поглинання називаються сингулярностями Ван-Хова.

Існуючі експериментальні методи дослідження

зонної і домішкової енергетичної структури мають ряд суттєвих недоліків. Ними являються низька чутливість і роздільна здатність (спектри пропускання, фотопровідності, термостимульованої провідності, відбивання), або обмеженість застосування і технічна складність здійснення (люмінесценція – низькі температури (Т) і обмеженість випромінюючих переходів; ємнісна спектроскопія – широкий інтервал Т, який змінює стан зразку і приводить до незворотних змін, а також вимагає спеціальної підготовки зразків). Крім цього, спектри відбивання і поглинання, які широко застосовуються в теперішній час для дослідження зонної структури, зустрічають не тільки дуже великі технічні складності, але і дають результати, які взагалі кажучи, не співпадають по шкалі частот з особливими точками функції густини станів і між ними поки не встановлено простих кореляцій. Всіх цих недоліків позбавлена розроблена нами методика дослідження зонної і домішкової енергетичної структури напівпровідників, в якій використовуються інтенсивні короткотривалі лазерні імпульси і домішково-зонне поглинання. Ця методика засвідчує, що лазерна спектроскопія дає можливість одержати інформацію не тільки про нелінійні оптичні властивості речовини, але і відкриває принципово нові можливості одержання даних, які являються традиційним предметом лінійної спектроскопії. Суть цієї методики дослідження зонної структури полягає в тому, що перехід локалізованого електрону можливий в ті вільні стани регулярної кристалічної решітки, в яких він буде володіти значеннями імпульсу, які лежать в інтервалі  $-\Delta p \leq p \leq \Delta p$ , де  $\Delta p$  визначається співвідношенням Гейзенберга. Тому сильно локалізований електрон на глибокому, дефектному центрі, може бути збуджений в будь-яку точку зони Бріллюена.

В результаті цього, особливості спектрів домішково-зонного поглинання будуть визначатись особливостями густини станів електронів в зонах.

Вимірювання проводились на описаній в роботі [1] установці. Вимірювалась зміна коефіцієнта поглинання  $\Delta K(\omega_2, t)$  пробної (зондуючої) хвилі з енергією квантів  $\hbar\omega_2$  під впливом квантів  $\hbar\omega_1$  хвилі накачування. Для експериментального визначення  $\Delta K(\omega_2, t)$  використовувалась формула [2]:  $\Delta K(\omega_2, t) = (-1/z\mu)(\Delta N(\omega_2, t)/N_0(\omega_2))$ , де  $N_0(\omega_2)$  – зумовлене зондуючим світлом відхилення електронного променя на екрані осцилографа від положення нульового рівня при  $t_0 = 0$ ,  $\Delta N(\omega_2, t)$  – зумовлене лазерним імпульсом відхилення електронного

променя від рівня  $N_0(\omega_2)$  при  $t > 0$ ,  $\mu$  – відношення коефіцієнтів підсилення каналів проходження відповідних  $\Delta N(\omega_2, t)$  і  $N_0(\omega_2)$  електричних сигналів,  $z$  – товщина зразків, через які проходять зондуючий і лазерний пучки. Поріг чутливості становив  $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , що забезпечувало реєстрацію домішково-зонних вимушених переходів носіїв заряду навіть при незначних концентраціях домішкових центрів.

У випадку присутності в забороненій зоні одного глибокого домішкового рівня енергії  $f$ , згідно [1], зміна домішково-зонного однофотонного поглинання зондуючого світла  $\omega_2$ , у випадку рівнобедреного трикутного лазерного імпульсу з напівшириною  $\tau_\Lambda$ , визначається за формулою:

$$\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t_1) \approx (G_v(\omega_2) - G_c(\omega_2)) \cdot \left[ \rho_f(0) - \frac{\sigma'_{vf}}{\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}} \right] \times \left\{ 1 - \exp\left( -\frac{\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}}{\hbar\omega_1} I_1 \cdot \tau_\Lambda \right) \right\} \quad (1)$$

де  $t_1$  – час висвічування лазерного імпульсу,  $G_v(\omega_2)$  і  $G_c(\omega_2)$  – густини станів в точках  $v$  і  $c$  – зон, які знаходяться від домішкового рівня  $f$  на відстані  $\hbar\omega_2$ ,  $\rho_f(0)$  – рівноважна заселеність  $f$ - рівня в початковий момент висвічування лазерного імпульсу ( $t_0=0$ ),  $\sigma'$  – перерізи поглинання лазерного випромінювання на вказаних переходах,  $I_1$  – інтенсивність лазерного імпульсу в його максимумі. Із (1) видно, що при наявності одного домішкового рівня  $f$  інтенсивнісні залежності у всіх точках  $\hbar\omega_2$  характеризуватимуться однаковими експоненціальними множниками, а структура спектрів  $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t_1) = \varphi(I_1)$  виражатиме структуру спектрів густини станів  $G_v(\omega_2)$  і  $G_c(\omega_2)$ , взятих з протилежними знаками. В цьому випадку, згідно [3], особливі точки  $M_0$ -типу густини стану відповідатимуть сходинки в короткохвильову область, а точки  $M_3$ -типу – сходинки в довгохвильову область. Положення початку сходинок на спектрі  $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t_1) = \varphi(I_1)$  відповідає енергетичній відстані особливостей Ван – Хова від домішкового рівня  $f$ . Причому довгохвильовий спектр відповідатиме глибини залягання глибокого домішкового рівня  $f$  в забороненій зоні. У випадку наявності домішково – зонного поглинання на декількох глибоких домішкових центрах матимемо спектр, який виявляється суперпозицією пов'язаних з окремими центрами спектрів. В цьому випадку інтенсивнісні залежності будуть сумою різних експоненціальних залежностей.

Експерименти проводились при кімнатній температурі на зразках GaP, які вирощувались із розчину – розплаву в Ga при очищених газах і вихідних компонентах, із застосуванням тиглів і трубок із синтетичного корунду. Досліджувані зразки мали товщину  $z = 2,8 \text{ мм}$ . Тривалість висвічування імпульсів не-

одимового лазера ( $\hbar\omega_1 = 1,17 \text{ eV}$ )  $t_1 = 31 \text{ нс}$ , а напівширина -  $\tau_\Lambda = 15 \text{ нс}$ . Джерелом зондуючого світла являлась імпульсна ксенонова лампа з тривалістю висвічування  $t_2 = 150 \text{ мкс}$ .

На рис. 1а приведені осцилограми  $\Delta N(\omega_2, t)$ , отримані в точках  $\hbar\omega_2 = 1,35 \text{ eV}$  (1) і  $2,10 \text{ eV}$  (2) при  $I_1 = 10 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ , де  $\mathbf{q}_1$  і  $\mathbf{q}_2$  – хвильові вектори,  $\mathbf{e}_1$  і  $\mathbf{e}_2$  – вектори лінійної поляризації пучків  $\omega_1$  і  $\omega_2$ ,  $\mathbf{c}$  – вектор оптичної вісі кристала. Вимірювання  $\Delta N(\omega_2, t)$  і  $N_0(\omega_2)$  проводилась в інтервалі  $\hbar\omega_2 \in [1,25 \text{ eV}; 2,26 \text{ eV}]$  з кроком  $0,005\text{-}0,02 \text{ eV}$ . В цьому інтервалі при  $t = 35 \text{ нс}$  були одержані інтенсивнісні залежності в точках  $\hbar\omega_2$  на відстанях  $0,01\text{-}0,05 \text{ eV}$ . Одна із таких залежностей в точці  $\hbar\omega_2 = 1,77 \text{ eV}$  (1), приведена на рис. 1б. Використовуючи значення  $\Delta N(\omega_2, t)$  при  $t = 35 \text{ нс}$ , була одержана спектральна залежність  $\Delta K(\omega_2, t)$  (1). Розклавши інтенсивнісні залежності на прості експоненціальні складові  $a, b, d, e$  (рис.1б), ми побудували відповідні цим складовим інтенсивнісні складові  $a, b, d, e$ . Спектральна залежність  $\Delta K(\omega_2, t)$  1 і її складові  $a, b, d, e$  приведені на рис.1в. Експериментальні точки – результат усереднення десятків вимірювань. Довірчі інтервали відповідають довірчій імовірності 0,8.

Із аналізу структури спектральних залежностей  $a, b, d, e$  були визначені глибини залягання в зонах особливостей Ван – Хова і їх тип, а також глибини залягання виявлених глибоких домішкових рівнів в забороненій зоні. Причому, при визначенні глибин домішкових рівнів використовувалось відоме значення спін – орбітального розщеплення валентної зони ( $0,10 \text{ eV}$ ). Ці результати приведені в таблиці 1. Із співставлення одержаних особливостей густини станів в

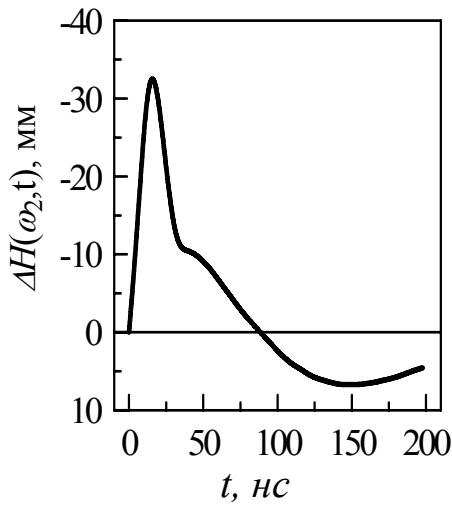


Рис. 1а. Осцилограма  $\Delta H(\omega_2, t)$  в точці  $\hbar\omega_2=1,66$  еВ при  $I_l=10$  МВт·см<sup>-2</sup>,

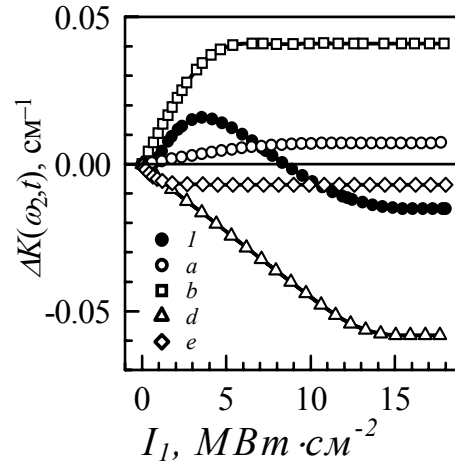


Рис. 1б. Інтенсивнісна залежність  $\Delta K(\omega_2, t)=f(I_l)$  (1) у точці  $\hbar\omega_2=1,80$  еВ при  $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ ;  $t=35$  нс.  $a, b, d, e$  – складові інтенсивнісної залежності.

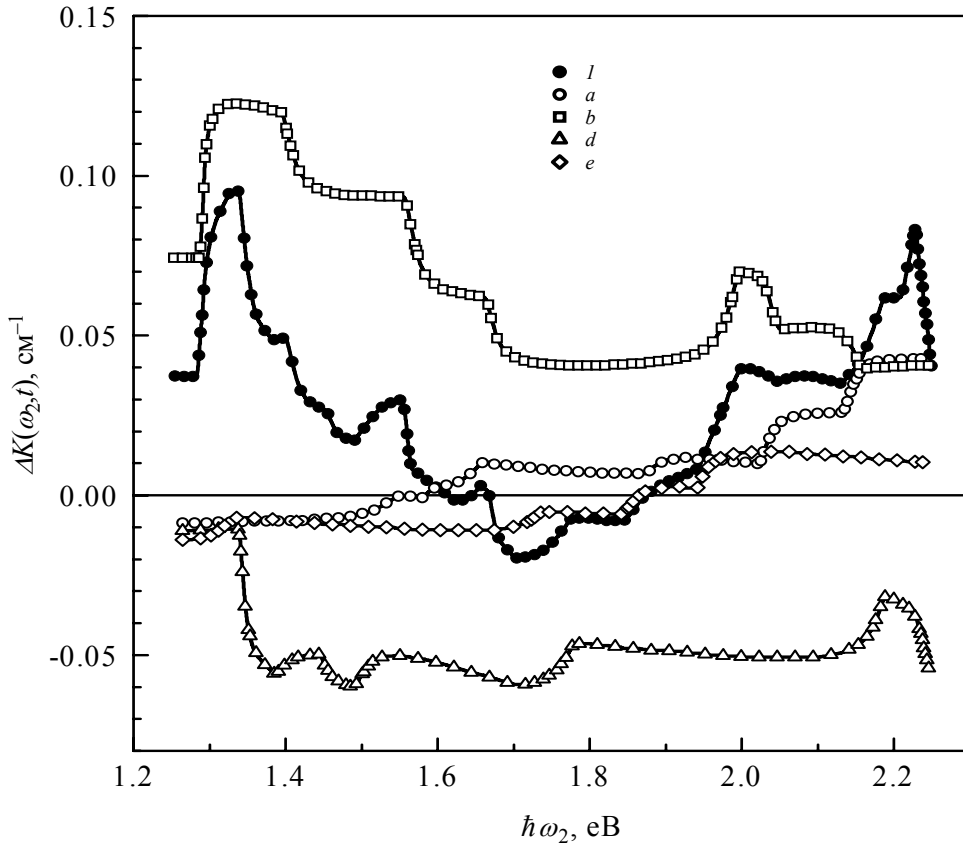


Рис. 1в. Спектральна залежність  $\Delta K(\omega_2, t)=\varphi(\hbar\omega_2)$ , отримана при  $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ ;  $I_l=10$  МВт·см<sup>-2</sup> і  $t=35$  нс.  $a, b, d, e$  – складові спектральної залежності.

зонах з приведеною в [4] зонною структурою GaP, було визначено точки і вісі симетрії зони Бріллюена, яким належать особливості Ван-Хова.

Із (1) ми одержуємо формулу для визначення перерізів поглинання лазерного світла на домішково – зонних переходах [1]:

$\sigma_{vf}' + \sigma_{fc}' = (2,5/I_1^{\text{макс.зг.}}) \cdot 10^{-17}$ , де  $I_1^{\text{макс.зг.}}$  – інтенсивність лазерних імпульсів, при якій експоненціальна інтенсивнісна залежність  $f$  має максимальний згин.

Із таблиці 1 видно, що  $\sigma'_{ac} = \sigma'_{vb} = \sigma'_{vd} = \sigma'_v = 0$ . Згідно приведеним на рис.1б інтенсивнісним за-

Таблиця 1

Енергетична зона	Точки відліку глибин залягання особливостей Ван-Хова і домішкових рівнів	Глибини залягання особливостей Ван-Хова і домішкових рівнів, еВ	Типи особливостей і позначення домішкових рівнів	Позначення точок і осей симетрії зони Бриллюена, яким належать особливості (згідно [4])
Зона провідності	Дно зони провідності	1,30	M <sub>3</sub>	Δ
		0,89	M <sub>3</sub>	Λ
		0,56	M <sub>0</sub>	L <sub>6</sub>
		0,45	M <sub>0</sub>	Γ <sub>6</sub>
		0,29	M <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>
Заборонена зона		0,00	M <sub>0</sub>	X <sub>6</sub>
		-0,44	e	
		-0,89	d	
		-1,11	b	
		-1,58	a	
Валентна зона	Вершина валентної зони	1,85	e	
		1,39	d	
		1,19	b	
		0,69	a	
Валентна зона	Вершина валентної зони	0,00	M <sub>0</sub>	Γ <sub>8</sub>
		0,10	M <sub>0</sub>	Γ <sub>7</sub>
		0,86	M <sub>3</sub>	L <sub>4,5</sub>
		0,97	M <sub>3</sub>	L <sub>6</sub>

лежностям,  $I_1^{\text{макс.зг}}$  для a, b, d, e – центрів приблизно дорівнює 8,0; 4,0; 14,0 і 0,7 МВт·см<sup>-2</sup>. Їм відповідають

значення:  $\sigma'_{va} = 0,31 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ;  $\sigma'_{bc} = 0,62 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ ;  $\sigma'_{dc} = 1,79 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ ;  $\sigma'_{ec} = 0,36 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

- [1] Пацкун І.І. Амплитудная модуляционная спектроскопия нерезонансного и резонансного двухфотонного поглощения в ZnP<sub>2</sub> // *Квантовая электроника: Наукова думка*, **45**, с. 3-30 (1993).
- [2] Пацкун І.І., Рибалко А.В. Амплітудна лазерно-модуляційна спектроскопія ZnSiP<sub>2</sub> // *УФЖ* **8**, с.916-920 (1998).
- [3] Бассани Ф., Пастори Парравичини Дж. *Електронные состояния и оптические переходы в твердых телах*. М.: Наука, 1982.-391 с.
- [4] Юнович А.Э. *Излучательная рекомбинация и оптические свойства фосфида галлия* // Излучательная рекомбинация в полупроводниках. М.: Наука, 1972. с. 224-304.

I.I. Patskun

## Research of Impurity and Band Structure by Laser Spectroscopy Methods

*M.P. Dragomanov National Pedagogical University  
9, Pyrogova Str., Kyiv-30, Ukraine*

In GaP, depths of occurrence of energy levels of impurity centres, as well as depths of occurrence of critical points of the first order in V- and C-bands, are defined. A scheme of optical transitions, critical points of the first order and energy levels of impurity centres in the energy gap of the crystal has been charted.