

Житомирський державний університет імені Івана Франка  
(повне найменування вищого навчального закладу)

фізико-математичний факультет  
(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

кафедра фізики  
(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

**Магістерська робота**

магістр

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: « **Дослідження енергетичного спектра точкових  
дефектів в кристалах  $\text{ZnGeP}_2$**  »

Виконала: студентка VII курсу, групи 72

«8. 04020301 Фізика\*»

(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)

Нагорна А. О.  
(прізвище та ініціали)

Керівник : Грищук В.В  
(прізвище та ініціали)

Рецензент: Москвін П. П.  
(прізвище та ініціали)

Житомир - 2015 року

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд.....	5
1.1. Основні теоретичні уявлення.....	5
1.2. Електричні та фотоелектричні властивості.....	12
1.3. Оптичні властивості кристалів $ZnGeP_2$ .....	17
РОЗДІЛ 2. Поглинання в кристалах дифосфіда цинк-германію.....	22
2.1. Методика експерименту.....	22
2.2. Спектри домішкового поглинання кристалів дифосфід цинк-германія.....	29
2.3. Визначення енергії іонізації і можлива природа деяких глибоких центрів.....	33
РОЗДІЛ 3. Випромінювальна рекомбінація $ZnGeP_2$ .....	39
3.1. Методика експерименту.....	39
3.2. Дія пучка швидких електронів на кристал.....	43
3.3. Спектри випромінювання вихідних і термооброблених кристалів дифосфіда цинку-германію.....	46
ВИСНОВКИ.....	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	51

## ВСТУП

Розвиток мікроелектроніки та оптоелектроніки висуває все більш різноманітні і жорсткі вимоги до властивостей матеріалів які використовуються в промисловості. Порівняно невелика група напівпровідникових сполук, освоєних в даний час промисловістю, не може задовольнити всієї сукупності запитів електроніки твердих тіл. Поряд з широким застосуванням елементарних напівпровідників (германію і кремнію), бінарних сполук типу  $A^2B^6$ ,  $A^3B^5$  і твердих розчинів на їх основі, все частіше звертають на себе увагу і з'єднання більш складного складу, в тому числі  $A^2B^4C_2^5$ . Тому, розширення кола напівпровідникових речовин, які володіють необхідним для практичних цілей набором параметрів, є однією з актуальних задач фізики напівпровідників.

Розглянуті нами сполуки типу  $A^2B^4C_2^5$ , найближчі електронні, хімічні та кристало-хімічні аналоги подвійних сполук  $A^3B^5$ , володіють специфічними властивостями. Ширина забороненої зони в них може або зберігати той же порядок величини, що й у подвійних аналогах, або бути менше. При цьому потрібні сполуки мають більш низьку температуру плавлення [1].

**Актуальність теми.** Практичне застосування напівпровідникового матеріалу неминуче пов'язане з цілеспрямованою зміною властивостей конкретного з'єднання. Оскільки багато властивостей сполук обумовлені структурною недосконалістю кристалів, то досить актуальним є вивчення впливу власних дефектів кристалічної решітки на оптичні властивості досліджуваного матеріалу.

**Об'єктом дослідження** був обраний представник групи сполук  $A^2B^4C_2^5$  - дифосфід цинку-германію.

**Мета роботи.** Дослідити енергетичний спектр дефектів в кристалах  $ZnGeP_2$  оптичними методами, зокрема:

- дослідити локальні рівні, що проявляються в спектрах домішкового поглинання;
- з'ясувати механізми та можливі канали випромінювальної рекомбінації.

**Завдання роботи:**

1. Одержати спектри поглинання кристалів  $ZnGeP_2$ .
2. Визначення енергії іонізації.
3. Дослідити спектри випромінювальної рекомбінації і співставити їх з спектрами поглинання.

**Структура дипломної роботи.** Дипломна робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків, списку використаної літератури. Повний обсяг дипломної роботи складає 54 сторінки, в тому числі 9 рисунків, 4 таблиць.

## РОЗДІЛ 1. КОРОТКІ ВІДОМОСТІ ПРО КРИСТАЛАХ $ZnGeP_2$

Загальні умови утворення потрійних напівпровідникових фаз, розглянуті О.Г.Фольбертом і К.Гудманом [5], згодом у більш строгому і послідовному вигляді розроблені Н.А.Горюновой [1-3]. Отриманням і дослідженням кристалів  $ZnGeP_2$  займаються вчені як у Радянському Союзі, так і за кордоном не менше двадцяти років. Вперше з'єднання  $ZnGeP_2$  отримано в СРСР І.І.Тічиною в 1961 році. За минулий час досягнуто відчутний прогрес у розробці технології вирощування кристалів і в дослідженні їх властивостей. Основні результати виконаної роботи наведені в цьому огляді.

### 1.1. Основні теоретичні уявлення

Потрійні алмазоподібні з'єднання  $A^2B^4C_2^5$ , до яких належить дифосфід цинку-германію, є найближчими ізоелектронними аналогами елементарних напівпровідників  $A^4$  та бінарних  $A^3B^5$ . Електронна і кристало-хімічна аналогія напівпровідників  $A^3B^5$  та  $A^2B^4C_2^5$  обумовлює спільність характеру хімічного зв'язку і картини енергетичних зон, що призводить до подібності фундаментальних властивостей цих класів сполук. Але, поряд зі схожістю сполук  $A^2B^4C_2^5$  та їх бінарних аналогів, мають місце й істотні відмінності, пов'язані з розходженням їх структури та симетрії кристалічної решітки. Решітка сполук  $A^2B^4C_2^5$  зі структурою халькопіриту може бути отримана з решітки сполук  $A^3B^5$  зі структурою сфалериту шляхом заміни двох атомів третьої групи на атоми другої  $A^2$  та четвертої  $B^4$  груп періодичної системи Менделєєва. При статистичному розташуванні атомів  $A^2$  і  $B^4$  в катіонній підгратці з'єднання має структуру сфалериту, упорядкування атомів  $A^2$  і  $B^4$  призводить до структури халькопіриту, якій відповідає просторова група  $D_{2d}^{12}$ .

Ускладнення складу і впорядкування катіонів в металевій підгратці призводить до подвоєння періоду уздовж однієї з чотирьох осей і до переходу від кубічної симетрії, якою володіє елементарна решітка більшості сполук  $A^3B^5$ , до тетрагональної. Більш низька симетрія решітки халькопіриту відбивається на структурі зонного спектра сполук  $A^2B^4C_2^5$ , якісні особливості якого були

встановлені засобами теоретико-групового аналізу. У роботах [6, 7] досліджена топологічна структура зонного спектра, співвідношення спільності груп симетрії сфалериту і халькопіриту, а також закон дисперсії  $E(k)$  в околиці найбільш симетричних точок зони Бріллюена. Оскільки зона Бріллюена сфалерита вчетверо перевершує зону Бріллюена халькопіриту, то кожній точці зони Бріллюена халькопіриту відповідає 4 еквівалентні точки (що відрізняються на вектор оберненої решітки халькопіриту), що лежать в зоні Бріллюена сфалериту.

Кількісна інформація про енергетичний спектр сполук  $A^2B^4C_2^5$  отримана із залученням теорії збурень [8] і за методом псевдо потенціалу [9-11]. Закон дисперсії може бути отриманий рішенням рівняння Шредінгера:

$$\{-\Delta + V(r)\} \psi_{nk} = E_n \psi_{nk} \quad (1.1)$$

де  $V(r)$  - самоузгоджений внутрішньо кристалічний потенціал, створений іонами і всіма електронами системи. Виникає проблема народження цього внутрішньо кристалічного потенціалу, який повинен володіти симетрією кристалічної решітки. Ефективний потенціал конструюється як сума потенціалів атомів, що входять в з'єднання. Згідно [8], потенціал для сполук  $A^2B^4C_2^5$  представимо у вигляді суми двох частин: симетричної та антисиметричної відповідно до перестановок атомів 2 і 4 груп:

$$V(r) = V_c(r) + V_a(r) \quad (1.2)$$

$$\left. \begin{aligned} V_c(r) &= \frac{1}{2} \left( 1 \text{ подр. } V_{2,4} + V_{4,2} + 2 \text{ подр. } V_5 \right) \\ V_a(r) &= \frac{1}{2} \left( 2 \text{ подр. } V_{2,4} + V_{4,2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

Тут  $V_5$  - потенціал, приписуваний атому 5 групи,  $V_{2,4}$  - потенціали, приписувані атомам 2 та 4 груп, які розташовані у вузлах першої підгратки в потрібному порядку. Потенціал  $V_c(r)$  володіє всією симетрією решітки сфалериту, а  $V_a(r)$  - симетрією решітки халькопіриту. Дослідження [8-11] показали, що відмінності в структурах енергетичних зон потрібного з'єднання і його найближчого аналога викликані наступними причинами:

1. Різними симетричними частинами кристалічного потенціалу в цих з'єднаннях;

2. Стисненням кристалічної решітки уздовж осі С в з'єднанні  $A^2B^4C_2^5$ ;

3. Існуванням антисиметричною частини кристалічного потенціалу, обумовленої присутністю двох сортів катіонів у з'єднанні  $A^2B^4C_2^5$

Згідно якісному аналізу [6, 7] і теоретичним розрахункам [8-11], основні кількісні зміни в енергетичному спектрі при переході від з'єднання  $A^3B^5$  до його потрійне аналогу зв'язані із симетричною частиною кристалічного потенціалу. Однак, при обліку тільки цієї частини потенціалу зонна структура залишається якісно тією ж. Тетрагонального стиск кристалічної решітки уздовж осі С, знижуючи симетрію решітки, призводить до розщеплення деяких енергетичних рівнів. Для більшості кристалів з решіткою халькопірита, що володіють малим тетрагональним стисненням, ці розщеплення менше 0,2 еВ.

Антисиметрична частина кристалічного потенціалу, обумовлена різницею псевдо потенціалів двох катіонів, знижує трансляційну симетрію і призводить до перебудови зони Бріллюена. Зменшення зони Бріллюена в халькопіриті в порівнянні зі сфалеритом викликає збільшення числа енергетичних зон і перетворення деяких непрямих переходів в прямі. Крім того, виникає додаткове розщеплення деяких енергетичних рівнів. Антисиметрична частина кристалічного потенціалу вносить в структуру зон якісні зміни, але будучи малою порівняно з симетричною частиною, вона призводить до змін лише близько 0,2 еВ.

Теоретичні розрахунки [8-11] передбачили два якісно різних типи енергетичної структури сполук  $A^2B^4C_2^5$ : перший тип відповідає прямозонних напівпровідників  $A^3B^5$ , другий тип - напівпровідникам  $A^3B^5$  з непрямыми оптичними переходами. Приклади теоретичних розрахунків для  $ZnGeAs_2$  (аналог  $GaAs$ ) і  $ZnGeP_2$  (аналог  $GaP$ ), проведених за методом псевдо потенціалу без обліку спин-орбітальної взаємодії.

Структури валентної зони сполук  $A^2B^4C_2^5$  дуже схожі. Вершина валентної зони сполук  $A^2B^4C_2^5$  розташована в точці  $\Gamma$  та володіє симетрією  $\Gamma_4$ . Двічі вироджений рівень  $\Gamma_5$  відстоїть від  $\Gamma_4$  на величину кристалічного розщеплення  $\Delta_{кр.}$ , що виникає внаслідок відмінності внутрішньокристалічного поля сфалериту і

халькопіриту і корелюючого зі ступенем тетрагонального стиснення [9-11]. Валентні зони  $\Gamma_4$  і  $\Gamma_5$  походять з триразового рівня  $\Gamma_{15}$  сфалериту.

Дно зони провідності кристалів  $ZnGeP_2$ , складається з двох конкуруючих, сильно анізотропних мінімумів  $\Gamma_3$  та  $T_1 + T_2$ . Мінімум  $\Gamma_3$  відбувається з точки  $X_1(00\ 2\pi\ a)$  у сфалериті [9-11]. Ефективні маси анізотропні відносно тетрагональної вісі  $C$  халькопіриту -  $m_{HC}\ \Gamma_3 > m_{IC}\ \Gamma_3$ . Мінімум  $T_1 + T_2$  відповідає мінімумам  $X_1(2\pi\ a\ 00)$  і  $X_1(0\ 2\pi\ a\ 0)$  у сфалериті; так що тут реалізується протилежна анізотропія ефективних мас:

$$m_{HC}\ T_1 + T_2 > m_{IC}\ T_1 + T_2 .$$

Якщо енергетичний рівень  $\Gamma_3$  є самою нижньою зоною провідності, має місце той цікавий випадок, коли потрійне з'єднання має пряму заборонену зону, у той час як його бінарний аналог є непрямо зонним матеріалом. Ці переходи, які були заборонені в бінарному аналозі, класифікуються як "псевдо прямі" оскільки вони проявляють властивості прямих доти, поки псевдо потенціали двох катіонів у потрійному з'єднанні різні. Якщо ж псевдо потенціали двох різних катіонів досить близькі, оптичні та електричні властивості потрійного з'єднання поблизу мінімальних переходів будуть відрізняються від властивостей, які спостерігаються для кристалів з непрямою зоною, навіть якщо мінімальні оптичні переходи є, в принципі, прямими.

Для пояснення властивостей кристалів зі структурою халькопіриту була запропонована теоретична модель, що дозволяє оцінити знаки і величини розщеплювань валентних зон. Хопфілд запропонував матрицю гамільтоніану, що описує розщеплення  $p$  - рівня в майже кубічному кристалі зі структурою вюрциту, враховуючи як ефект не кубічного кристалічного поля, так і спин - орбітальної взаємодії. Модель Хопфілда розглядає розщеплення під дією кристалічного поля  $\Delta_{кр.}$  у вюрциті як еквівалентне розщеплення, вироблене тригональним одновісьовим стисненням кристала з решіткою сфалериту. Вказавши на формальну відповідність гамільтоніанових деформацій, що описують тригональне стискання у сфалериті і тетрагональне стискання в халькопіриті, автори



розповсюдили квазі кубічну модель на випадок кристалів з решіткою халькопіриту.

Згідно прийнятої моделі, енергія рівня  $\Gamma_7$  щодо рівня  $\Gamma_6$  валентної зони халькопіриту визначається:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{2} \Delta_{\text{co}} + \Delta_{\text{кр.}} \pm \frac{1}{2} \left[ \Delta_{\text{co}} + \Delta_{\text{кр.}}^2 - \frac{3}{8} \Delta_{\text{co}} \Delta_{\text{кр.}} \right]^{1/2} \quad (1.4)$$

Де  $\Delta_{\text{co}}$  - спін-орбітальне розщеплення валентної зони в кубічному полі, а  $\Delta_{\text{кр.}}$  - розщеплення валентної зони внутрішньокристалічним полем у відсутності спін-орбітальної взаємодії. Розщепленню ( $\Delta_{\text{co}}$ ,  $\Delta_{\text{кр.}}$ ) приписують знак "плюс", якщо воно знижує виродження  $p$  - рівнів  $\Gamma_{15}$  таким чином, що двічі вироджений рівень розташовується за енергією над невиродженим.

Хоча положення атомів в халькопіриті майже ідентичні положенням в сфалериті, є три вклади в не кубічний потенціал:

- 1) присутність в катіонній підґратці двох сортів атомів, розташування яких відносно один одного призводить до подвоєння елементарної комірки вздовж оптичної вісі;
- 2) зміщення аніонних вузлів з позицій  $1/4$ ,  $1/4$ ,  $1/4$ ;
- 3) стиснення решітки халькопіриту уздовж вісі  $C$ .

Теоретичні оцінки [9], засновані на теорії збурень, показують, що перші два вклади в не кубічний потенціал створюють мале позитивне розщеплення валентних зон ( $\Gamma_5$  над  $\Gamma_4$ ), що обумовлене кристалічним полем, тоді як третій внесок призводить до негативного розщеплення ( $\Gamma_4$  над  $\Gamma_5$ ). На цій підставі зроблено висновок що кристалічне розщеплення  $\Delta_{\text{кр.}}$  валентних зон в кристалах  $A^2B^4C_2^5$ , в тому числі і в  $ZnGeP_2$ , в основному визначається некубічним потенціалом, пов'язаним з природним стисненням решітки уздовж вісі  $C$ .

Кристалічне розщеплення, обумовлене тетрагональним стисненням, можна оцінити [4], розглядаючи потрійне з'єднання як деформовану модифікацію його бінарного аналога, в якому деформація вздовж напрямку  $[001]$  досягає величини тетрагонального стиснення, властивого потрійного з'єднанню. Якщо використовувати відомий деформаційний потенціал з'єднання  $A^3B^5$ , що описує

расщепление под дією одновісного стиску, і постійні решітки що відповідають його потрійному аналогу, то кристалічне розщеплення валентних зон напівпровідника  $A^2B^4C_2^5$  може бути визначене зі співвідношення:

$$\Delta_{кр.} = \frac{3}{2} b^2 - \frac{c}{a} \quad (1.5)$$

де  $b$  - деформаційний потенціал валентної зони з'єднання  $A^3B^5$ .,

Спін-орбітальні розщеплення валентних зон, що спостерігалися у з'єднаннях  $A^2B^4C_2^5$ , у всіх випадках близькі до відповідних значень, зафіксованим в бінарних аналогах. Наприклад,  $\Delta_{co} ZnGeP_2 = 0,09$  еВ, що порівняно з  $\Delta_{co} GaP = 0,10$  еВ.

Параметри валентної зони  $ZnGeP_2$ , розраховані в роботі [4] за співвідношенням (1.5) з підстановкою експериментально спостережуваних розщеплювань  $E_{1,2}$  наведені в таблиці 1, там же наводяться значення  $\Delta_{кр.}$  і  $\Delta_{co}$ , отримані з залученням теорії псевдопотенціалу [18].

Таблиця 1.

Енергія піків А, В, С у спектрах електро-відбивання і величини кристалічного  $\Delta_{кр.}$  та спін-орбітальної  $\Delta_{co}$  розщеплювань валентної зони  $ZnGeP_2$  при  $T = 300$  К [4].

Енергія, еВ			$\Delta_{кр.}$ , еВ		$\Delta_{co}$ , еВ	
А	В	С	Експер.	Теорія	Експер.	Теорія
2,34	2,40	2,48	0,08	0,05	0,11	0,09

Гарний збіг параметрів валентної зони кристалів  $ZnGeP_2$ , одержуваних згідно квазікубіческою моделі, і з застосуванням більш складних розрахунків, а також близькість значень  $\Delta_{co}$  в  $ZnGeP_2$  та  $GaP$  підтверджує справедливості допущення того, що верхні валентні зони в  $ZnGeP_2$  можна розглядати як ті ж самі зони в  $GaP$ , якби останній був стиснутий до такої міри що в ньому були б досягнуті ті ж спотворення параметрів решітки, як і в потрійному з'єднанні.

В [4] дана теорія енергетичної зонної структури поблизу  $k=0$  у випадку потрійних сполук з решітки халькопіриту, яка дозволяє описати розщеплення

валентної зони, які спостерігалися експериментально, при  $k=0$ . У квадратичному наближенні до  $k$  зона провідності і валентні зони визначаються співвідношеннями [4]:

$$\begin{aligned}
 E_c &= E_g + E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{k_z P^2 (E_g + E_1 + 2\Delta_{co}/3)}{E_g + E_1 - E_2} + \frac{k_z^2 + k_y^2 P^2}{E_g + E_1} \times \\
 &\times \left( 1 - \frac{\Delta_{co}/3 (E_g + E_1 + \Delta_{кр.})}{E_g (E_g + E_1 - E_2)} \right) \\
 E_{v_1} &= E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{k_z P^2 (E_1 + 2\Delta_{co}/3)}{E_g (E_1 - E_2)} + \frac{k_z^2 + k_y^2 P^2 (E_1 + \Delta_{кр.}) \Delta_{co}}{3E_1 E_g (E_1 - E_2)} \\
 E_{v_2} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{2} \frac{k_z^2 + k_y^2 P^2}{E_g + E_1} \\
 E_{v_3} &= E_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{k_z^2 P^2 (E_2 + 2\Delta_{co}/3)}{(E_1 - E_2)(E_g + E_1 - E_2)} + \frac{k_z^2 + k_y^2 P^2 (E_2 + \Delta_{кр.}) \Delta_{co}}{3E_2 (E_g + E_1 - E_2)(E_1 - E_2)}
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

де  $E_c$  - енергія зони провідності щодо валентної зони  $\Gamma_6$ ,  $E_1$  і  $E_2$  визначаються рівнянням (1.4), причому  $E_1$  - представляє енергію верхньої валентної зони, а ширина забороненої зони  $E_g = E_c - E_1$  ( $\kappa=0$ ).

Рівняння (1.6) дають енергетичні розщеплення і ефективні маси чотирьох зон без урахування впливу верхніх зон. Матричний елемент взаємодії зони провідності з валентною зоною для всіх з'єднань відповідно до теорії Кейна, майже однаковий, і в межах 20% похибки становить:

$$P^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \times (20 \text{ eV}) \tag{1.7}$$

Поблизу  $\kappa=0$  енергетичні зони мають вигляд:

$$E = E_0 \pm \frac{\hbar^2}{2} \frac{k_x^2 + k_y^2}{m_T} + \frac{k_z^2}{m_L} \tag{1.8}$$

де знаки "+" і "-" відносяться до зони провідності і до валентної зони, відповідно. У рівнянні (1.8) через  $m_T$  і  $m_L$  позначені поперечна і поздовжня ефективні маси. Ними можна скористатися для визначення ефективної маси густини станів  $m_d$ :

$$m_d^3 = m_L m_T^2 \tag{1.9}$$

та ефективної маси провідності  $m_G$ :

$$\frac{1}{m_G} = \frac{1}{3} \frac{1}{m_L} + \frac{2}{m_T} \tag{1.10}$$

У таблиці 2 наведені ефективні маси, розраховані за теорією [4] для  $ZnGeP_2$ . Розрахунок проводився із залученням параметрів валентної зони, даних у таблиці 2, в припущенні, що в силу кристало-хімічної близькості  $GaP$  і  $ZnGeP_2$  величина  $P^2$ , обумовлена рівнянням (1.7) для бінарних сполук, може бути використана й для потрійних.

Таблиця 2.

Розрахункові [4] та експериментальні значення ефективних мас в зоні провідності та у валентній зоні кристалів  $ZnGeP_2$  в одиницях маси вільного електрона).

	$m_T$	$m_L$	$m_d$	$m_G$	$m_h^*$
C	0,108	0,105	0,11	0,11	
$V_1$	-1,8	0,15	0,79	0,39	
$V_2$	0,32				0,5 [25]
$V_3$	0,38	-6,2	0,97	0,56	

Теоретичні розрахунки, хоча і дозволяють якісно змалювати зонну структуру, тобто отримати інформацію про форму і виродження зон, а також про місцезнаходження екстремумів усередині зони Бріллюена, однак, не дають точних кількісних параметрів. Останнє вимагає проведення комплексних експериментальних досліджень.

## 1.2. Електричні та фотоелектричні властивості

Усі наявні роботи, присвячені вивченню електричних властивостей речовини  $ZnGeP_2$ , можна розділити на дві групи: до першої групи відносяться роботи інформаційного характеру (як правило, ранні роботи [2, 5, 13] ), а до другої - роботи, присвячені систематичному дослідженню цієї речовини [14, 21, 26]. У таблиці 3 наведені дані по електричних властивостях дифосфіда цинк-германію, отриманого різними способами. Всі вони мають дірковий тип провідності. Так як в більшості випадків температурний хід кінетичних коефіцієнтів пропорційний  $T^{-n}$ , то автори [26] вважають, що концентрація власних дірок набагато менше надлишкової щільності акцепторів, і, згідно моделі

напівпровідника з двома домішковими рівнями, концентрація дірок представлена наступним чином :

$$p = 2 \frac{N_A - N_D}{N_D} \frac{1}{g} \left( \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_A}{kT} \right) \quad (1.11)$$

за умови  $p \ll N_D < N_A$ . Слабка залежність або незалежність холловської рухливості від температури пояснюється розсіюванням дірок на нейтральних центрах. Як видно з таблиці 3, в різні способами отриманих монокристалах, електричні параметри сильно відрізняються. Така відмінність пояснюється особливостями технологічних методів отримання монокристалів; відмінності в концентраціях вільних дірок зразків, отриманих різними методами, пояснюється зміною ступеня компенсації  $k = \frac{N_D}{N_A}$ .

Таблиця 3.

Електричні параметри  $\text{ZnGeP}_2$ , отриманого різними методами

№ п/п	Метод отримання	$\mathcal{P}$ , Ом*см	$\rho$ , см <sup>3</sup>	$\mu$ , $\frac{\text{см}^2}{\text{В} * \text{с}}$	$E_A$ , еВ	Література
1.	Синтез	$10^2$ - $10^5$			0,1;0,63	[15]
2.		$4 \cdot 10^6$			1,1	[15]
3.	Бріджмен	$10^6$ - $10^7$			0,55	[20]
4.			$1,5 \cdot 10^{10}$	60	0,65	[19]
5.		$10^7$	$10^{10}$ - $10^{11}$	25	0,51-0,55	[26]
6.			$(1-4) \cdot 10^{11}$	25	0,54	[16]
7.		$(1-7) \cdot 10^6$			0,50	[13]
8.			$10^{11}$ - $10^{14}$	12-38	0,60;0,30	[26]
9.		$4 \cdot 10^5$	$10^{12}$	25	0,20;0,46	[27]
10.		$10^7$	$2 \cdot 10^{10}$	30	0,55	[21]
11.			$(1-6) \cdot 10^{10}$	24-35	0,71-0,73	[23]
12.	З розплаву		$10^{13}$	25	0,33	[16]
13.			$10^{16}$	1	0,10;0,62	[28]

14.	З розплаву	$10^5$	$10^{13}$	18	0,35	[29]
15.		$10^4-10^5$		15	0,33	[30]
16.		$10^4-10^5$		15	0,35	[31]
17.		$(1,52) \cdot 10^4$		18-24	0,35	[17]
18.			$(5-7) \cdot 10^{14}$	1-5	0,21-0,25	[18]
19.			$(3-7) \cdot 10^{11}$	6-12	0,46-0,49	[25]
20.			$(2-5) \cdot 10^{13}$	4-10	0,20-0,24	[24]
21.		$2 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{14}$	10	0,21	[23]
22.	Газотраснп.	$3,2 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^9$	28		[27]
23.		$2,5 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^{15}$	18	0,07;0,151	[27]
24.	Газотрансп. тр.		$(1-6) \cdot 10^{13}$	18-22	0,47-0,50	[25]
25.			$(1-3) \cdot 10^{15}$	9-12	0,20-0,32	[25]

З температурної залежності провідності, питомого опору, постійної Холла або концентрації дірок оцінювалися енергії акцепторних рівнів. У більшості випадків природа акцепторних рівнів не обговорюється, а в роботах [19, 32] передбачається, що вони пов'язані з власними дефектами, тобто відхиленням від стехіометрії. Автори робіт [32] помітили залежність значення енергії активації акцепторних центрів від концентрації дірок .

Інша можливість пояснення такої залежності  $E_A$  від  $p$  - відбувається взаємодія між власними дефектами решітки та домішками, в результаті чого і змінюється положення рівня в забороненій зоні. Вплив легірантів на електричні властивості дифосфіда цинк-германію вивчалися в роботах [22, 33]. Легіруюча домішка вводилась до складу вихідної шихти при вирощуванні кристалів  $ZnGeP_2$  за методом Бріджмена. Дія домішок на електричні властивості дифосфіду цинк-германію наведені в таблиці 4.

Таблиця 4.

Електричні властивості  $\text{ZnGeP}_2$ , легованого різними домішками

№ п/п	Легірант у %	$\rho$ , $\text{см}^3$	$\mu$ , $\frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	$E_A$ , еВ	Література
1.	Au -	$2,5 \cdot 10^{10}$	30	0,65	[19]
2.	Cu 0,1	$1,0 \cdot 10^{10}$	13	-	[19]
3.	Se 0,1	$2,5 \cdot 10^{14}$	0,50	0,40	[19]
4.	Ga -	$8,7 \cdot 10^{16}$	0,18	0,31	[19]
5.	In 0,1	$1,4 \cdot 10^{16}$	0,13	-	[19]
6.	In -	$2,2 \cdot 10^{11}$	8,5	0,47	[33]
7.	Se -	$2,0 \cdot 10^{13}$	1,8	0,35	[33]
8.	Ga -	$2,1 \cdot 10^{16}$	1	0,06	[33]
9.	In -	$4,4 \cdot 10^{16}$	1	0,03	[33]
10.	Li 1	$4,3 \cdot 10^{10}$	26	0,53	[22]
11.	Mg 5	$5,3 \cdot 10^{10}$	21	0,53	[22]
12.	Ga 1	$4,8 \cdot 10^{11}$	12	0,46	[22]
13.	Sr -	$2,8 \cdot 10^{11}$	10	0,50	[22]
14.	Hg 1	$1,3 \cdot 10^{12}$	5	0,43	[22]
15.	Se 0,1	$2,0 \cdot 10^{13}$	22	0,39	[22]
16.	In 5	$4,5 \cdot 10^{11}$	4	0,46	[22]
17.	Ga 1	$(2-5) \cdot 10^{12}$	25-32	0,25-0,30	[26]
18.	Tl 1	$3,7 \cdot 10^{11}$	8	0,36	[22]
19.	Sm 0,1	$4,5 \cdot 10^{11}$	12	0,47	[22]
20.	Ga 5	$3,9 \cdot 10^{11}$	8	0,44	[22]
21.	Mn 5	$1,1 \cdot 10^{12}$	4	0,40	[22]
22.	Ni 1	$1,4 \cdot 10^{11}$	11	0,54	[22]
23.	Rh 1	$9,3 \cdot 10^{11}$	7	0,45	[22]

З таблиці видно, що введення в розплав  $ZnGeP_2$  елементів першої групи практично не позначається на концентрації вільних дірок, але при цьому помітно знижується значення холлівської рухливості. Якщо збільшення концентрації вільних дірок при легуванні елементами третьої групи - галієм і індієм можна зрозуміти, вважаючи, що вони займають вакантні місця германію, то збільшення концентрації вільних дірок при легуванні селеном - елементом шостої групи, - важко пояснити. Григор'єва зі співавторами [19] дотримується думки, що селен впроваджується в міжвузля решітки  $ZnGeP_2$  в іонізованому стані

Так як багато авторів приходять до думки, що, вочевидь, основну роль у формуванні електричних властивостей дифосфіду цинк-германію відіграють власні дефекти, хоча конкретних даних і немає, були зроблені спроби управління власне дефектною провідністю ряду потрійних фосфідів за допомогою їх опромінення високоенергетичними електронами. Кристали  $ZnGeP_2$  р-типу провідності опромінювались електронами з енергією 20 МеВ [22]. Зі збільшенням дози опромінення питомий опір збільшувався, а рівень Фермі прагнув до середини забороненої зони, як і в бінарному ізоелектроному аналогу GaP. Дослідження термічної стабільності радіаційних дефектів в інтервалі температур 20-500 °C показали, що в  $ZnGeP_2$  відновлення питомого опору відбувається в кількох стадіях. За аналогією з GaP автори роблять припущення, що при  $T=170$  °C в  $ZnGeP_2$  відпалюються вакансії фосфора ( $V_p$ ), а при 245 °C - вакансії цинку ( $V_{zn}$ ) і вакансії германію ( $V_{Ge}$ ). Була оцінена енергія активації відпалу, яка дорівнює 1,1 еВ і 1,4 еВ.

Крім вище згаданого методу управління власне-дефектною структурою напівпровідників існує ще більш популярний і простий метод - термообробка [80], яка лежить в основі технології напівпровідників. Вивченню природи дефектів в залежності від умов відпалу присвячені роботи [21, 26, 32, 34, 35]. В якості вихідного матеріалу служили навмисно не леговані однорідні монокристали  $ZnGeP_2$  р-типу провідності, вирощені за методом Бріджмена. Варіюванням умов відпалу авторам [34, 35] вдалося на вихідних монокристалах отримувати монокристалічні шари товщиною до 30 мкм як р- так і n-типу провідності. Відпал



кристалів  $ZnGeP_2$  у вакуумованих ампулах, вільний простір яких займала буферна речовина (подрібнений порошок сполуки), не приводив до зміни електричних властивостей. А без буферної речовини - з усіх боків підкладки утворювалися шари n-типу провідності при температурі відпалу нижче 700 °С і електрично неоднорідні шари з областями p- і n-типу при відпалі вище 800 °С. При відпалі кристалів спільно з фосфором утворювалися шари n-типу. Відпал кристалів спільно з буферною речовиною і фосфором в залежності від тиску парів фосфору приводив до утворення шарів або n-типу, або p-типу провідності. Відпал кристалів спільно з цинком призводив до утворення низько омних в порівнянні з підкладкою шарів p-типу. На підставі вище приведених даних автори вважають, що висока концентрація донорних центрів, яка виникає в  $ZnGeP_2$  в результаті відпалу в вакуумі, а також при низьких тисках парів фосфору може бути обумовлена вакансіями в підгратці фосфору. Та обставина, що у відсутності буферної речовини шари у n-типу утворюються при високих тисках парів фосфору ( $\approx 15$  атм.), автори [21] пояснюють утворення донорних центрів іншого типу - фосфору на місцях цинку ( $P_{Zn}$ ). У присутності буферної речовини утворення у вакансії цинка зменшується і утворення донорів типу ( $P_{Zn}$ ) значно утруднено. Таким чином, основними донорними дефектами в  $ZnGeP_2$  вважають  $V_p$  і антиструктурні дефекти типу  $P_{Zn}$ . Дірковий тип провідності і низький опір шарів, що утворюються при відпалі  $ZnGeP_2$  в парах цинку, пояснюють виникненням антиструктурних дефектів типу - цинк на місцях фосфору ( $Zn_p$ ).

### 1.3. Оптичні властивості кристалів $ZnGeP_2$ .

Експериментальне вивчення зонної структури кристалів дифосфіду цинк-германію проводилися дослідниками [20, 38]. На мал.1.4 показані модуляційні спектри  $ZnGeP_2$  [37, 38]. Енергії піків А, В, С, що виявляються в спектрах електро-відбивання [37] при  $T=300$  К, наведені в таблиці 1. Як видно з рис.1.1-а і б, структури А, В і С у спектрах електро-відбивання [37] і термо-відбивання [38] відповідно до результатів теоретичних розрахунків [8-10] розташовані при енергіях, що істотно перевершують мінімальну ширину забороненої зони  $ZnGeP_2$

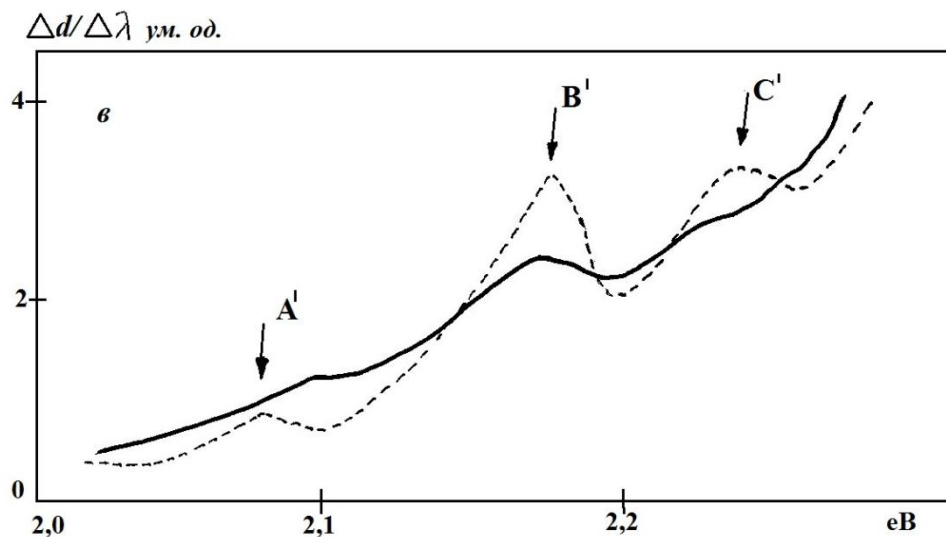
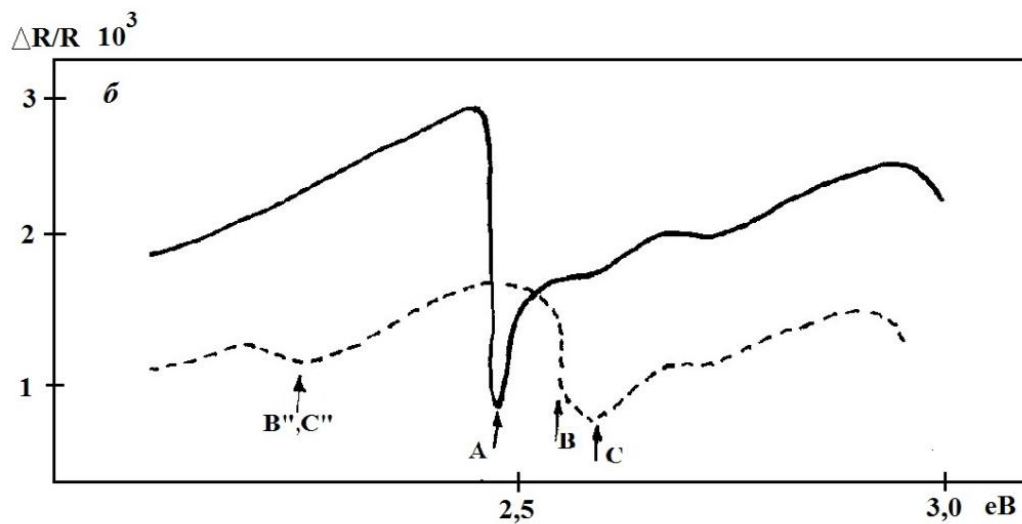
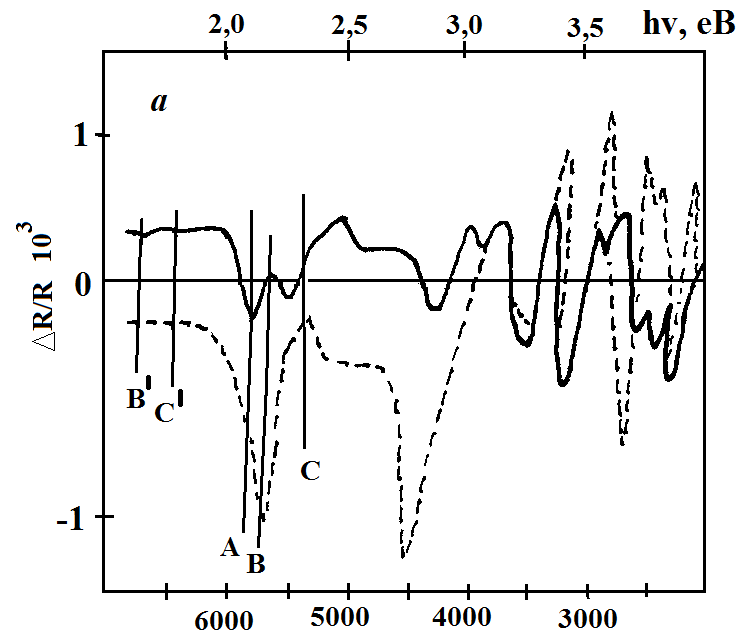
при температурі вимірів. На мал.1.1-в показаний спектр модульованого довжиною хвилі поглинання  $ZnGeP_2$  [38], виміряний при  $T=77$  К..

Рис.1.1. Модуляційні спектри в поляризованому світлі:

а - спектри електро-відбивання,  $T=300$  К;

б - спектри термо-відбивання,  $T=120$  К;

в - спектри модульованого довжиною хвилі поглинання,  $T=77$  К.



Згідно рис.1.1-в у області краю фундаментального поглинання розташовані три максимуми  $A'$ ,  $B'$  і  $C'$ . Енергії цих максимумів при  $T = 300$  К відповідають значенням 1,99, 2,055 та 2,12 еВ, відповідно. Енергетичні зазори між структурами  $A'$ ,  $B'$ , з  $C'$  приблизно рівні енергетичним проміжків між максимумами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  у спектрах термо-відображення [38] і електро-відбивання [87]  $ZnGeP_2$ . У силу цього структури  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  були приписані псевдопрямим переходам, що походить від непрямих переходів  $\Gamma_{15} \rightarrow X_1$  у сфалериті. Пік  $A'$  є дуже слабким, оскільки оптичний перехід  $\Gamma_7/\Gamma_4/-/\Gamma_7/\Gamma_3/$  стає можливим лише за рахунок спин-орбітальної взаємодії. Пік  $A'$  приписаний мінімальному енергетичному зазору, тобто  $E_g(ZnGeP_2)=1,99$  еВ при  $T=300$  К [90]. Енергетичний зазор між структурами  $A'$  і  $A$  в спектрах модульованого довжиною хвилі поглинання і термо-відображення [38], відповідно, показує, що при  $T=300$  К зона провідності  $\Gamma_1$  в  $ZnGeP_2$  розташована на 0,40 еВ вище найнижчої зони провідності  $\Gamma_3$ .

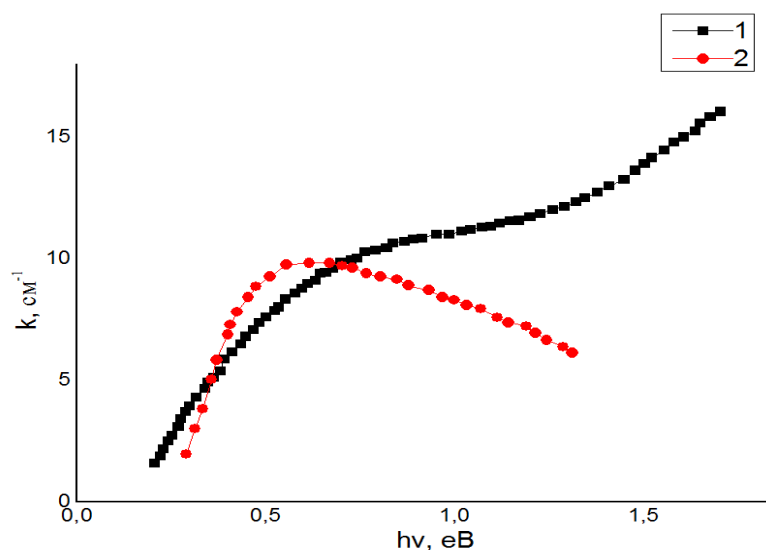
Структура псевдо прямих переходів у вище розміщених зону провідності  $\Gamma_6/\Gamma_2/$  була недостатньо чіткою. Автори [38] висловлюють припущення, що цими переходами може бути обумовлена дуже слабка структура поблизу 2,3 еВ ( $B''$  і  $C''$ ) в спектрах термо-відображення, показаних на рис.1.1-б. Цікаві результати представлені в роботі, в якій проведено дослідження спектрів власного поглинання в поляризованому світлі при різних температурах. У даній роботі відкриті структури  $A'$ ,  $B'$  і  $C'$ , енергетичні положення яких при  $T=300$  К 1,91, 1,95 і 2,00 еВ дещо відрізняються від даних роботи [38]. Показано, хоча і малопереконливо, що при  $T=300$ К мінімум зони провідності  $T_1 + T_2$  розташований нижче мінімуму  $\Gamma_3$ . При гелієвій температурі, навпаки, він виявляється вище  $\Gamma_3$ .

Це призводить до того, що при низьких температурах край поглинання дифосфіду цинку-германію визначається прямими переходами. При  $T=300$  К переважають непрямі переходи. Така температурна залежність зміни краю власного поглинання вказує на наявність в дифосфіді цинку-германію ізотропної точки при низьких температурах.

У роботах [20, 36] досліджувався край власного поглинання з використанням не поляризованого світла. Автори виявили дві особливості на краю власного поглинання, які зв'язуються з переходами в екситонні стани. Авторами роботи [35] досліджувалися власне поглинання і фотопровідність орієнтованих кристалів  $\text{ZnGeP}_2$  в поляризованому світлі. За спектрами фотопровідності визначено три особливості, спектральне положення яких дозволяє пов'язати їх з псевдо прямими переходами в нижчий мінімум зони провідності, тобто з переходами  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ .

Спектри довгохвильового поглинання вивчалися авторами [4, 39]. Як видно з рис.1.2 [39], крім монотонного поглинання існує селективна структура у вигляді широкої сходинок в спектральному діапазоні від 0,6 до 1,2 еВ. Автори [39] вважають, що дана селективна структура обумовлена оптичними переходами валентна зона - акцепторний рівень. Переривчаста лінія мал. 1.2 описує коефіцієнт поглинання, розрахований за формулою Луковського [40] для  $E_A \approx 0,6$  еВ, враховуючи, що такий рівень виявлений з температурної залежності постійної Холла. В роботі [4] показано, що існує надлишкове поглинання між краєм полоси і 2 мкм, яке залежить від стехіометрії і чистоти кристалів. Надмірне поглинання зв'язується з фотоіонізацією глибокого донорного рівня, природа якого невідома.

Рис.1.2. Експериментальна (1) і теоретична (2) спектральна залежність коефіцієнта поглинання в кристалах  $\text{ZnGeP}_2$



Фотолюмінесценція при 77 К спостерігалася тільки в домішків області. У більшості зразків випромінювання проявлялося у вигляді двох широких безструктурних смуг з  $h\nu_1 = 1,4$  і  $h\nu_2 = 1,55-1,75$  еВ. При введенні в розплав надлишкового цинку, в спектрі фотолюмінесценції короткохвильова область сильно послаблюється, однак з'являється нова домінуюча смуга при 1,33 еВ. Аналогічно надлишковому цинку впливає надлишок Ge. Автори [41] припускають, що широку смугу  $h\nu_2$  можна приписати випромінювальному переходу на акцепторні рівні  $E_v + 0,4 \div 0,6$  еВ, в утворенні яких певну роль відіграють точкові дефекти акцепторного типу в підгратці германію (наприклад,  $V_{Ge}$  або  $Zn_{Ge}$ ).

Довгохвильову смугу  $h\nu \approx 1,32-1,35$  еВ, виникнення якої супроводжує введенню в шихту надлишків Zn, Ge,  $Zn_3P_2$ ,  $ZnP_2$  або  $GeP_2$  ування з нестехіометричних розчинів на основі Zn і P, можна приписати випромінювальним переходам за участю рівнів, зобов'язаних утворенню вакансій в підгратці фосфору [41].

Автори роботи [41] відзначили, що спектр катодолюмінесценції в нелігированих зразках  $ZnGeP_2$ , отриманих методом Бріджмена, визначається умовами вирощування і складається, як правило, з перекриваючихся смуг з максимумами на 1,2 і 1,0 еВ. Природа центрів, відповідальних за дані центри невідома.

## РОЗДІЛ 2. ПОГЛИНАННЯ В КРИСТАЛАХ ДИФОСФАДА ЦИНК-ГЕРМАНІЮ

Найбільш поширеними дефектами в кристалах є точкові, які охоплюють один-два структурних вузла або міжвузля в елементарній комірці. До точкових дефектів відносяться:

- Вакансії - незайняті вузли решітки;
- Міжвузля - атоми займають місце, які повинні бути вільними в ідеальному кристалі;
- Антиструктурні - атоми займають місця у вузлах решітки, призначені для атомів іншого типу;
- Атоми домішки - атоми елементів, що не входять до складу кристала, що знаходяться у вузлах або міжвузлях кристалічної решітки.

Дослідження точкових дефектів має важливе значення, так як вони значною мірою впливають на властивості напівпровідникових матеріалів. Точкові дефекти утворюють в забороненій зоні напівпровідників локальні енергетичні рівні.

Для безпосереднього визначення енергетичних рівнів в забороненій зоні найбільш дієвими і досконалими є дослідження домішкового поглинання [42]. З закономірності проведення спектрів домішкового поглинання при термічній обробці кристалів можна судити про природу центрів. Однак, для визначення енергії іонізації центрів, необхідно знати ширину забороненої зони. Одним з методів визначення ширини забороненої зони являються дослідження власного поглинання.

### 2.1. Методика експерименту.

У цьому параграфі викладені питання, пов'язані з помилками та точністю вимірювання спектрів поглинання і спектрального розподілу коефіцієнта дзеркального відображення, а також опис установок для дослідження даних спектрів.

Основні параметри, що визначають робочі характеристики, оптичної спектральної установки. Вимірювання спектрів поглинання і відображення

вимагає вимірювання інтенсивностей двох світлових потоків та визначення їх відносини:

$$R_{\lambda} = \frac{I_R \lambda}{I_0 \lambda} * 100\%$$

Де  $I_0 \lambda$  - падаюча інтенсивність,  $I_R \lambda$  - відбита або проходяча через досліджуваний зразок інтенсивність.

Визначення умов, за яких оптична спектральна установка може передати абсолютний мінімум інформації, зводиться до знаходженню умов, що забезпечують досягнення граничної точності вимірювань на даній установці. Ця точність обмежується систематичними і випадковими помилками вимірювань. Доцільно розглядати окремо систематичні помилки, що вносяться спектральною частиною установки і оптичною схемою фотометричної частини, і систематичні помилки, що вносяться її реєструюча частина.

Систематичні помилки, що вносяться монохроматором, характеризуються його апаратною функцією, яка визначається апаратною фікцією диспергуючої системи, абераціями коліматорів і спотворення, що вносяться вхідний і вихідний діафрагмами коліматорів. Основні систематичні помилки, що вносяться фотометричною частиною, визначаються не ідентичність шляхів, кутів і поляризації падаючого і відбитого променів, застосуванням проміжним еталоном, розсіяний світлом.

Випадкові помилки, що вносяться монохроматором і фотоелектричною частиною залежать від точності виготовлення та складання оптичних деталей і вузлів. Вони, як правило, менше випадкових помилок, внесених приймально-реєструючою частиною установки, і тому ними можна знехтувати.

Випадкові помилки, що вносяться джерелом світла (лампа накаливання, газові лампи надвисокого тиску), визначаються в основному повільною зміною в часі світлових і спектральних характеристик. Основна частка потужності їх флуктуацій знаходиться в області низьких частот (нижче 20 - 30 Гц ), причому застосування жорсткої стабілізації напруги живлення не знижує істотно рівня флуктуацій випромінювання.

Для зменшення цієї похибки використовують різні компенсаційні методи вимірювання відношення двох сигналів, засновані на застосуванні оптичних схем. Систематичні помилки, що вносяться приймально-реєструючої частини, визначаються в основному її нелінійністю, інерційністю і залежать від швидкості сканування спектра. Спотворення, зв'язане з інерційністю приймально-реєструючої системи і швидкістю сканування спектру, зводяться до розширення і зміщення її максимуму. Як параметр, що визначає величину допустимих спотворень прийнятий параметр [42]:

$$G = V_{ck} * \frac{2}{\Delta\lambda_i} = \frac{\tau}{\Delta t}$$

де  $V_{ck}$  - швидкість сканування,  $\tau$  - постійна часу приймально-реєструючої системи,  $\Delta\lambda_i$  - спектральний інтервал,  $\Delta t$  - час реєстрації спектрального інтервалу.

Для оцінки зниження максимуму інтенсивності смуги та її уширення прийнятий параметр  $\varepsilon = 1 - 0,42G$ .

Зсув максимуму смуги, викликане інерційністю приймально-реєструючої системи, наближено визначається  $S \approx V_{ck} * \tau$ .

З випадкових помилок приймально-реєструючої частини основну роль грають помилки, викликані шумами фотоприймача, флуктуаціями його чутливості, дрейфом нуля відліку та ін.

Можливість оптичної спектральної установки в цілому оцінюється реальною межею дозволу оптичної частини і фотометричною точністю (точністю визначення коефіцієнта відображення), визначається ставленням сигналу до середньоквадратичному значенню шуму, не лінійністю і інерційністю приймально-реєструючої частини, дрейфом чутливості фотоприймача, нестабільністю джерела світла, наведеннями, неточністю при виготовленні окремих деталей. Для підвищення фотометричної точності необхідно також вжити заходів до усунення розсіяного світла, завжди присутнього в спектральній установці. Цими мірами можуть бути або застосування змінних світлофільтрів, виділяючи ті ділянки спектра, де проводиться вимір; або застосування подвійної



монохроматизації як кращі заходи боротьби з розсіяним світлом, а також використання різних масок.

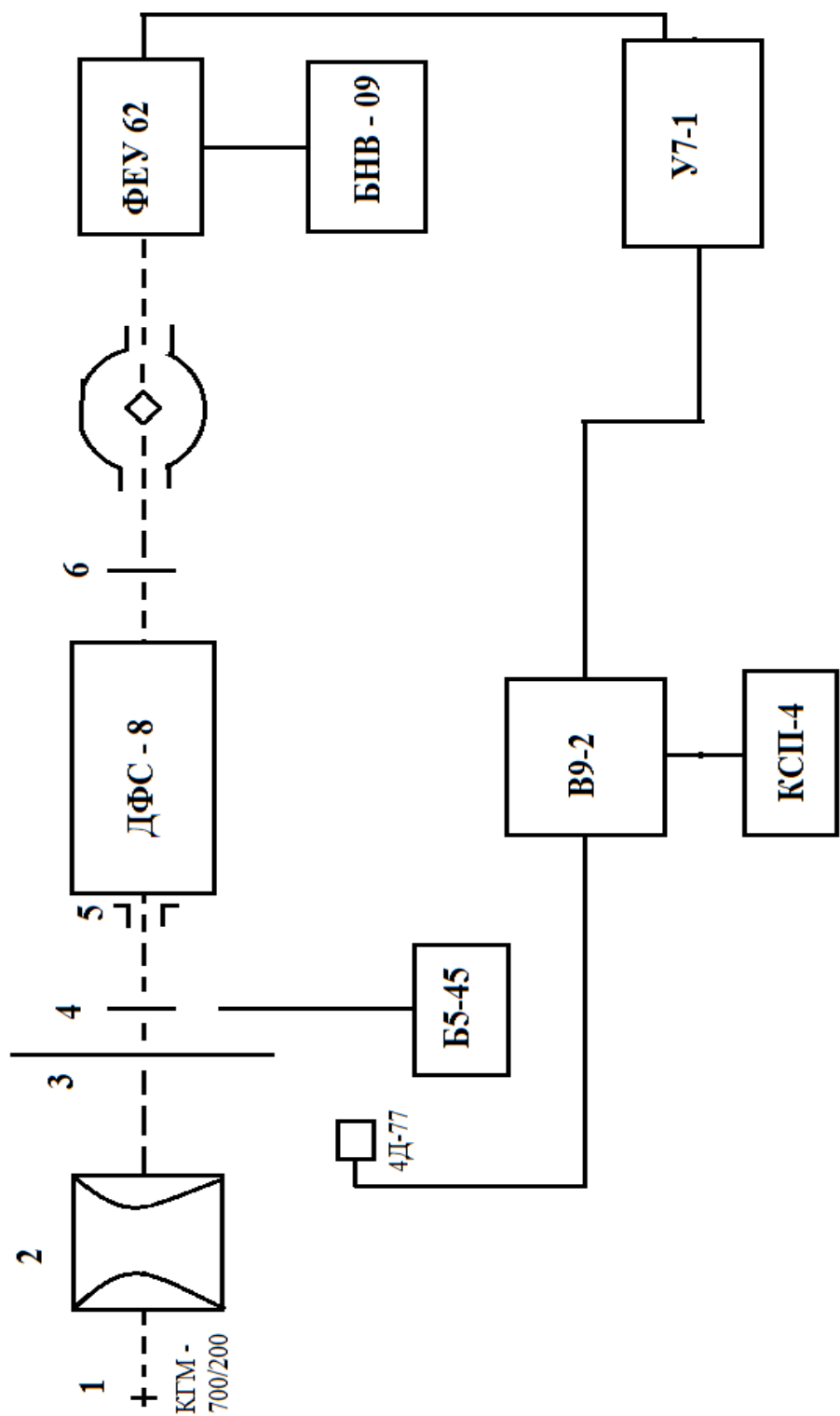
Для збереження точності вимірювання в нормальних межах із збільшенням швидкості сканування необхідно суттєво зменшити постійну часу приймально-реєструючої системи. Однак зниження постійної часу веде до погіршення чутливості за рахунок збільшення смуги підсилюються частот. Останнє призводить до зростання рівня шумів, а отже, і до зменшення відношення сигналу до шуму. Якщо при цьому вимірюваний світловий потік слабкий, то збільшення відношення сигналу до шуму можна досягти за рахунок підвищення потужності джерела світла, світлосили монохроматора по потоку або шляхом збільшення ширини щілин. Однак остання міра не бажана, оскільки вона веде до погіршення роздільної здатності установки. Звідси видно, що точність вимірювання і роздільна здатність установки істотно залежать від швидкості сканування спектра, величини вимірюваного потоку і чутливості приймально-реєструючої апаратури.

Обмежуючим фактором підвищення чутливості електронної вимірювального ланцюга приймально-реєструючого пристрою являється дрейф нуля відліку як одне з джерел похибки при з вимірі малих змін коефіцієнтів поглинання і віддзеркалення.

Цей параметр визначається в чималому ступені спектральної областю вимірювання і відповідно застосовуваним типом джерела і приймач випромінювання (їх спектральні характеристики, темновий ток і т.д.).

Загальним прийомом зниження флуктуацій, викликаних принципово НЕ переборним дробовим ефектом в фотоприймачем (ФЕУ) та інших джерел шумів, є обмеження смуги пропускання частот реєструючого тракту. За оптимальних умов вимірювань спектрів відбиття і по-поглинання забезпечують отримання максимальної точності; треба вибирати такі умови роботи спектральної установки, щоб систематичні помилки приймально-реєструючої частини були малі порівняно з систематичними помилками спектральної і фотометричної частин установки.

Рис.2.1. Блок-схема спектральної установки для дослідження спектрів поглинання



Автоматична спектральна установка для дослідження спектрів поглинання на основі монохроматора ДФС-8. Виходячи з вищевказаних вимог нами для дослідження Спектрів поглинання монокристалів дифосфіда цинку в широкій спектральній області - 0.2-2.5 мкм була створена установка на базі монохроматора ДФС-8. Блок схема спектральної установки приведена на рис.2.1 Світло від джерела (1), в якості якого використовувались кварцові лампи розжарювання з діодним циклом КГМ 220-500 або КГМ - 220 - 750 фокусувався ахроматичним дволінзовим кварцовим конденсатором (2) з фокусною відстанню 106 мм і світловим діаметром 52 мм на вхідну щілину дифракційного монохроматора ДФС-8. Перед вхідною щілиною були розміщені діафрагма (5) і змінні світлофільтри (4) (типу БС 56, ОСП, ІКС-I та ін.). Для усунення розсіяного світла, модулятор світлового потоку (3) з фотоелектричним генератором опорної напруги (ГОН) частоти модуляції світлового потоку. Модуляція світлового потоку з часом з частотою 900 Гц необхідна для роботи з посиленням домішкового струму, а також для зменшення впливу ефекту мерехтіння і постійного темпового струму ФЕУ, здійснювалася обтюратором (3), який обертався синхронним двигуном. Фотоелектричний ГОН складався з освітлювача (лампа розжарювання 6.3 В \* 0,28 А і скляна лінза  $f=1,5$  см) і фотодіода типу ФД- 2, розміщених по обидві сторони диска обтюратора на його захисному кожусі, який міг повертатися щодо осі обертання диска обтюратора і фіксувався.

Після вихідний щілини монохроматора ДФС-8 промодельовати монохроматичний промінь світла, що пройшов через кварцову лінзу (6) ( $f=14$  см) за допомогою світло подільного пристрою ділився на два промені. Світло подільний пристрій складався з довго фокусного сферичного дзеркала 3 ( $f = 20$  см), плоских дзеркал  $З_1$ ,  $З_2$ ,  $З_3$ . Дзеркала  $З_1$  і  $З_2$  закріплені на каретці і можуть одночасно здвигатися в напрямку поширення пучка світла. У фіксованих крайніх положеннях ці дзеркала направляють світловий струм через зразок або повз його. Дзеркало  $З_3$  проєціює на зразок нормальну величину зображення вихідної щілини монохроматора. Таким чином, перетин пучка в площині зразка має висоту 0.5 -2 мм і визначається діафрагмою Гартмана, розташованої біля

вихідної щілини монохроматора. Ширина пучка задається величиною вихідної щілини і завжди менше 0.1 мм. Малий перетин пучка дозволяло вимірювати пропускання невеликих зразків. Для зниження впливу оптичної різниці ходу двох променів та отримання порівняно однакових рисунків пучків на алоском дзеркалах і фотокатода ФЕУ кварцова лінза була обрана з великим фокусом ( $f=14,6$  см).

Вся робоча область спектра 0,6-2,5 мкм перекривалася фото-множителем ФЕУ-62, розміщеним в сталевому циліндричному екрані і фотоопором ФСБ-16 АН. Сканування спектру здійснювалося поворотом дифракційної решітки монохроматора ДФС-8 за допомогою багато-швидкісного редуктора і синхронного двигуна. Необхідна швидкість сканування вибиралась з умови отримання мінімуму спотворень смуг поглинання по вимогам наведеним вище. Датчик міток довжин хвиль, механічно пов'язаний з пристроєм повороту дифракційної решітки, забезпечує запис маркерних міток довжин хвиль на діаграмної стрічці самописця, які при бажанні могли наноситися вручну.

Досліджуваний зразок під час вимірювань як при 293 К, так і при 77 К знаходився в криостаті (7), який юстріровался разом з зразком і відкачувався до необхідного вакууму ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па). Зразки кріпилися на холодопроводі криостату з кварцовими вікнами. В інтервалі 77-400 К температуру регулювали за допомогою печі опору і вимірювали мідь-константанові термопарою. Для досягнення термічної рівноваги перед вимірами зразок витримують в криостаті 30-40 хв. Відхилення температури під час вимірювання не перевищували  $\pm 1$  К.

Приймально-реєструюча частина спектральної установки, построєна на основі монохроматора ДФС-8 складалася з наступних основних пристроїв: приймально-підсилювального, синхронізатора, кінцевого пристрою, блоків живлення, контрольних приладів. Приймально-підсилювального пристрій включає в себе приймачі випромінювання і селективне, прецизійні підсилювачі типу У 7-І або У 2-8 призначений для підсилення від 20 до 120 дБ (1мВ-1мкВ). Діапазон частот лінійно перетворених напружень від 20 Гц до 200 кГц. В якості синхродетектора використовувався перетворювач напруг В9 - 2 із смугою частот

перетворюваного напруги від 20 Гц до 300 КГц і постійної часу від 0: 5 до 10 с. Перетворений сигнал після синхронізатора записувався на самописці КОП - 4 і одночасно надходив на цифро-друкуючий пристрій (ЦПУ), створене на базі транскриптора Ф 5235 і ЕУМ 23. Нульовий часовий зсув на частоті модуляції світлового потоку між керуючою напругою і напругою сигналу, необхідний для правильної роботи синхродетектора, забезпечувався поворотом ГОН на необхідний кут (у випадку роботи з підсилювачем У2 – 8) або резистором підстроювання фази перетворювача напруг В9-2 (в разі роботи з підсилювачем У7-1).

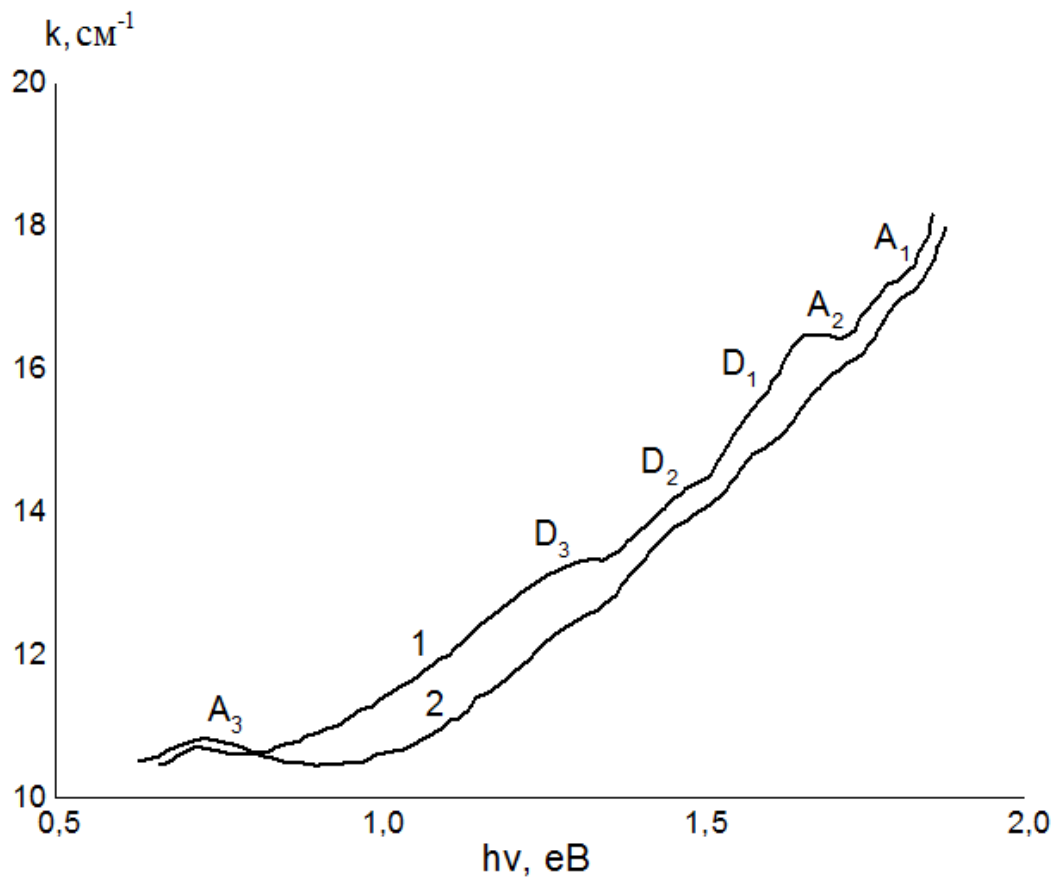
Робота приймально-реєструючої частини установки контролювалась приладами-осцилографами СІ-68, СІ-76, цифровим вольтметром Щ 4311.

Для живлення установки використовувалися електронні стабілізатори Б2-2 та блоки живлення БНВОЗ-9, Б5-45, стабільність яких була в межах 0,01% при зміні напруги мережі на 10%. Перераховані блоки живлення забезпечували енергоживлення приймально-підсилювальні пристрої, синхронізатора, лампи розжарювання, живлення ФЕУ. Досягається абсолютна точність вимірювань була 4% і відтворюваність 0,05%.

## **2.2. Спектри домішкового поглинання кристалів дифосфід цинк-германія.**

У кристалах дифосфіда цинк-германія досліджувались, головним чином, спектри власного поглинання поблизу довгохвильового краю [38], а спектри домішкового поглинання досліджені недостатньо. Оскільки, останні є досить інформативними для визначення енергетичного спектра локальних центрів, представляють інтерес дослідження домішкового поглинання в області більш довгих хвиль в порівнянні з краєм, фундаментального поглинання, де можуть проявлятися більш-менш глибокі електронні стани, обумовлені власними дефектами і домішками.

Для досліджень використовувалися кристали р-типу, отримані методом Бріджмена, товщина кристалів варіювалася в межах 0,5-3,0 мм. Виміри проводилися при 77 К і 300 К в області 0,65 - 2,5 мкм.

Рис.2.2. Спектри поглинання кристалів  $ZnGeP_2$ . Т, К: 1-300,2-77.

На рис.2.2. представлені спектри поглинання кристалів  $ZnGeP_2$ . При інтерпретації спостережуваних спектрів поглинання слід проаналізувати можливі варіанти електронних переходів за участю центрів, обумовлених дефектами кристалічної структури. Враховуючи, що кристали дифосфіда цинку-германію мають провідність р-типу, то найбільш реальними можуть бути переходи між валентною зоною і локальними рівнями, розташованими поблизу зони провідності, а також переходи між рівнями, розташованими поблизу валентної зони і зоною провідності. Область енергій з досить великим поглинанням в разі переходів акцепторного рівня - зона провідності визначається межами:

$$(E_g - E_A) < h\omega < (E_g - E_A + E_c(k_l)) \quad (2.1)$$

Де  $E_A$  - енергія іонізації локалізованого рівня, пов'язаного з акцепторним центром, а  $E_c(k_l)$  - енергія електрона з хвильовим вектором  $k_l$  в зоні провідності. При переходах валентна зона - донорний рівень область енергій з досить великим поглинанням визначається межами:

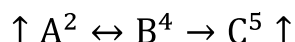
$$E_g - E_d < h\omega < E_g - E_d - E_v(k_m) \quad (2.2)$$

Де  $E_d$  - енергія іонізації локалізованого рівня, пов'язаного з донорним центром,  $E_v(k_m)$  - енергія електрона з хвильовим вектором  $k_m$  у валентній зоні.

Так як кристали дифосфіда цинку-германію мають провідність р-типу, то рівень Фермі знаходиться поблизу валентної зони і, можна очікувати, що з пониженням температури поглинання у смугах, пов'язаних з переходами між акцепторними рівнями і зоною провідності буде зникати внаслідок зменшення концентрації електронів на акцепторних центрах. Поглинання в смугах, пов'язаних з переходами між валентною зоною і локальними рівнями, розташованими поблизу зони провідності, навпаки, повинно слабо залежати від температури. Особливо сильну температурну залежність слід очікувати для тих смуг, які пов'язані з акцепторними рівнями, розташованими поблизу рівня Фермі. Слабка температурна залежність інтенсивностей смуг  $D_1$ ,  $D_2$  і  $D_3$  дозволяє пов'язати їх з переходами валентна зона - рівні поблизу зони провідності. Зі зниженням температури смуга  $A_2$  зменшується за інтенсивністю, що дозволяє пов'язати її з переходами акцепторного рівня - зона провідності. Однозначно вказати тип переходу для смуги  $A_1$  з температурної залежності не представляється можливим, тому що, незважаючи на слабку температурну залежність, вона може бути пов'язана з дрібними акцепторами, рівні яких розташовані нижче рівня Фермі. Імовірно, смугу  $A_3$  можна пов'язати з переходами валентна зона - акцепторний рівень. Інтенсивність цієї смуги з пониженням температури дещо зростає.

Розглянемо можливу природу дефектів кристалічної решітки в кристалах дифосфіда цинк-германію. Ця проблема обговорюється в роботах [12, 21]. Характерною особливістю кристалів  $ZnGeP_2$  є те, що вони утворені двома летючими (Zn, P) і одним тугоплавким (Ge) елементами. Через високу пружності пари летких компонент важко контролювати склад з'єднання під час вирощування. Зрушення хімічного складу сприяє утворенню власних дефектів – розупорядкуванням катіонів, виникненню вакансій летючих компонентів і

амфотерному розчиненню елемента четвертої групи. Схематично ці процеси можна представити таким чином:



Виходячи з геометричних міркувань, оцінки ефективних зарядів у різних вузлах решітки, валентності елементів у роботі [12] сформульовані наступні положення:

1. Донорами будуть - вакансії в вузлах аніону, елемент 4 групи, що заповнив вакантний вузол А, і елемент 2 групи, впровадили в міжвузля.
2. Акцепторами будуть вакансії у вузлах обох катіонів - елемент 4 групи, що заповнив вакантний вузол С, і елемент 5 групи, впровадили в міжвузля.
3. При впровадженні елемента 4 групи в міжвузля ситуація є невизначеною.

Для  $ZnGeP_2$  ці положення можна переписати: донорами будуть  $V_P$ ,  $Ge_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ; акцепторами -  $V_{Zn}$ ,  $V_{Ge}$ ,  $Ge_P$ ,  $P_i$  а  $Ge_i$  створює невизначену ситуацію. Таким чином, в  $ZnGeP_2$  можлива надзвичайно складна і різноманітна поведінка складових решітки елементів. Враховуючи дані положення, розглянемо можливу природу локальних центрів, відповідальних за дану структуру поглинання.

Смуги  $A_1$  і  $A_2$  з енергетичного положенню збігаються з безструктурною смугою  $h\nu \approx 1,55 - 1,75$  еВ, виявленої за вимірами фотолюмінесценції в роботі [98]. Автори даної роботи приписують широку смугу  $h\nu$  випромінювальною переходами на акцепторному рівні, в утворенні яких, на їхню думку, певну роль відіграють дефекти акцепторного типу в підгратці германію (наприклад,  $V_{Ge}$  або  $Zn_{Ge}$ ).

Довгохвильову смугу  $D_3$  можна пов'язати з наявністю в досліджуваних кристалах кисню, що входить до фосфоровмісні кристали неконтрольованим чином при газотранспортних реакціях. Досить імовірно, що в  $ZnGeP_2$  має місце ситуація з киснем така ж, як в  $GaP$ ,  $ZnP_2$  і  $CdP_2$ .



### 2.3. Визначення енергії іонізації і можлива природа деяких глибоких центрів.

Визначення енергії іонізації за спектрами поглинання в більшості випадків виробляють, застосовуючи різні напівемпіричні критерії, як, наприклад, положення пів спаду або точки максимальної крутості довгохвильового порогу смуги поглинання. Такі критерії в загальному випадку є мало обґрунтованими. Більш коректною є процедура апроксимації експериментального спектра деякої теоретичної кривої. У разі глибоких центрів для цих цілей зазвичай використовується формула Луковського [40], однак при наявності помітної електрон - фононної взаємодії вона незадовільно описує довгохвильову спад смуги поглинання [43, 44], за формою якою в основному визначають енергію іонізації.

Як показано в [43, 44], облік лінійного по фононних координатах конфігурація електрон-фононної взаємодії при розрахунку спектра поглинання для електронних переходів типу домішки - зона дозволяє правильно описати специфіку електронно - коливальних взаємодій на глибокому центрі. В рамках наближення Франка - Кондона виявляється, можливим однозначне визначення оптичної  $E_0$  і термічної  $E_T$  енергій іонізації.

Якщо в хвильовій функції носій заряду, пов'язаний з глибоким центром  $\psi(r, Q_i)$ , знехтувати залежністю від коливальних координат  $Q_i$ , то для спектральної залежності перетину поглинання можна отримати [138]:

$$k \hbar \omega = \frac{k_0}{y} * \frac{1}{\pi \theta^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(x-y)^2}{\theta}\right] \frac{x-1}{x^2} dx \quad (2.3)$$

$$\text{де } y = \frac{\hbar \omega}{E_0}, \theta = \left(\frac{a \hbar \Omega}{E_0}\right)^2 \coth \frac{\hbar \Omega}{2kT} \quad (2.4)$$

тут  $x$  - число фононів,  $a$  - безрозмірна константа електрон – фононної взаємодії і  $\Omega$  - частота взаємодіє моди. Як і для звичайної моделі конфігураційної взаємодії, термічна  $E_T$  і оптична  $E_0$  енергії іонізації пов'язані між собою

$$E_T = E_0 - \Delta, \Delta = \frac{1}{2} a^2 \hbar \Omega \quad (2.5)$$

В області довгохвильового краю формулу (2.3) можна представити у вигляді [138]:

$$\sigma \hbar\omega = \frac{\sigma_0}{y} \theta^{\frac{1}{4}} I(\xi), \quad \xi = \frac{y-1}{\theta^{\frac{1}{2}}} \quad (2.6)$$

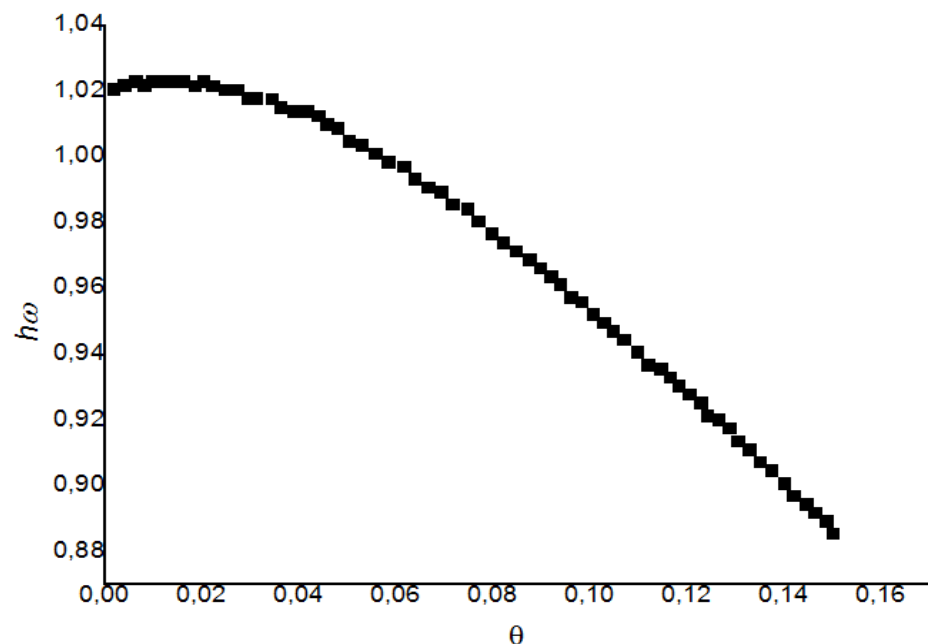
$$\text{Де } I(\xi) = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} \exp[-x^2 - \xi^2 x^2] x^2 dx \quad (2.7)$$

Крім того, асимптотичні вирази для  $I(\xi)$  рівні [138]:

$$I(\xi) = \begin{cases} \frac{\exp(-\xi)^2}{2(2\xi)^{\frac{3}{2}}}, & \xi \ll -1 \\ \frac{1}{2\pi^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right), & \xi = 0 \\ \xi^2, & \xi \gg 1 \end{cases} \quad (2.8)$$

Для визначення параметрів  $E_0$  і  $\theta$  у формулі (2.3) можна скористатися даними рис.2.3 - де наведені теоретичні залежності відносного положення максимуму  $\hbar\omega_m$  спектра фотоіонізації від параметра електрон-фононної взаємодії  $\theta$ .

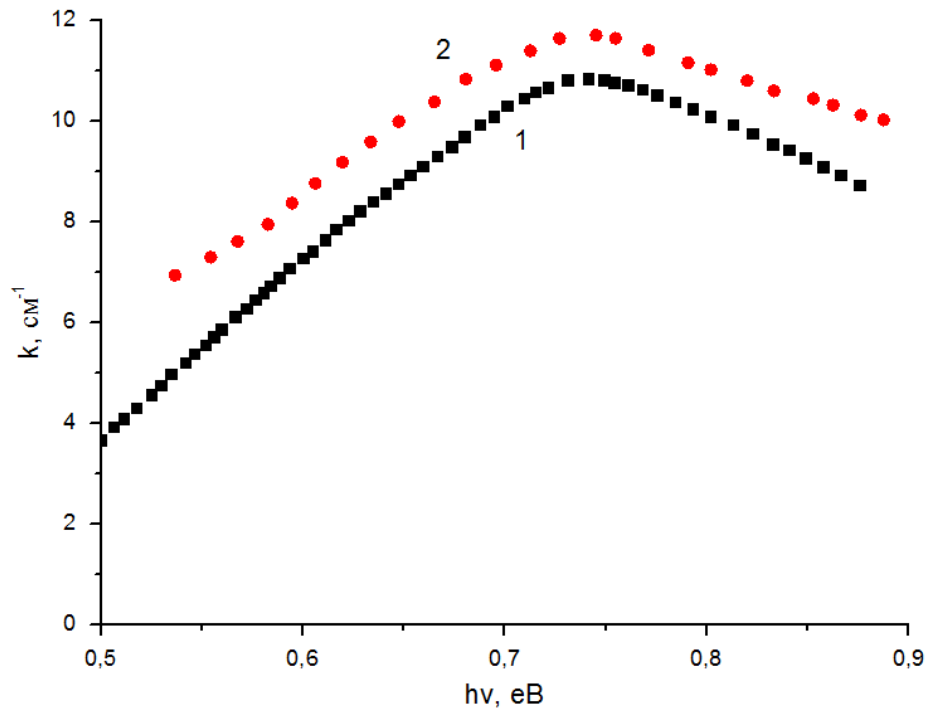
Рис.2.3. Теоретична залежність параметрів форми спектра фотоіонізація від параметра електрон-фононної взаємодії.  $1 - \frac{\hbar\omega_m}{E_0}$



Отримані експериментальні дані для смуги  $A_3$  показані на рис.2.4. Результати розрахунку форми спектра поглинання за співвідношенням (2.4) з

вказаними параметрами практично збігаються з експериментальної смугою і наведені на рис.2.4.

Рис.2.4. Аналіз довгохвильового краю смуги поглинання  $A_3$ . 1-теорія; 2– експеримент.  $T=300$  К.

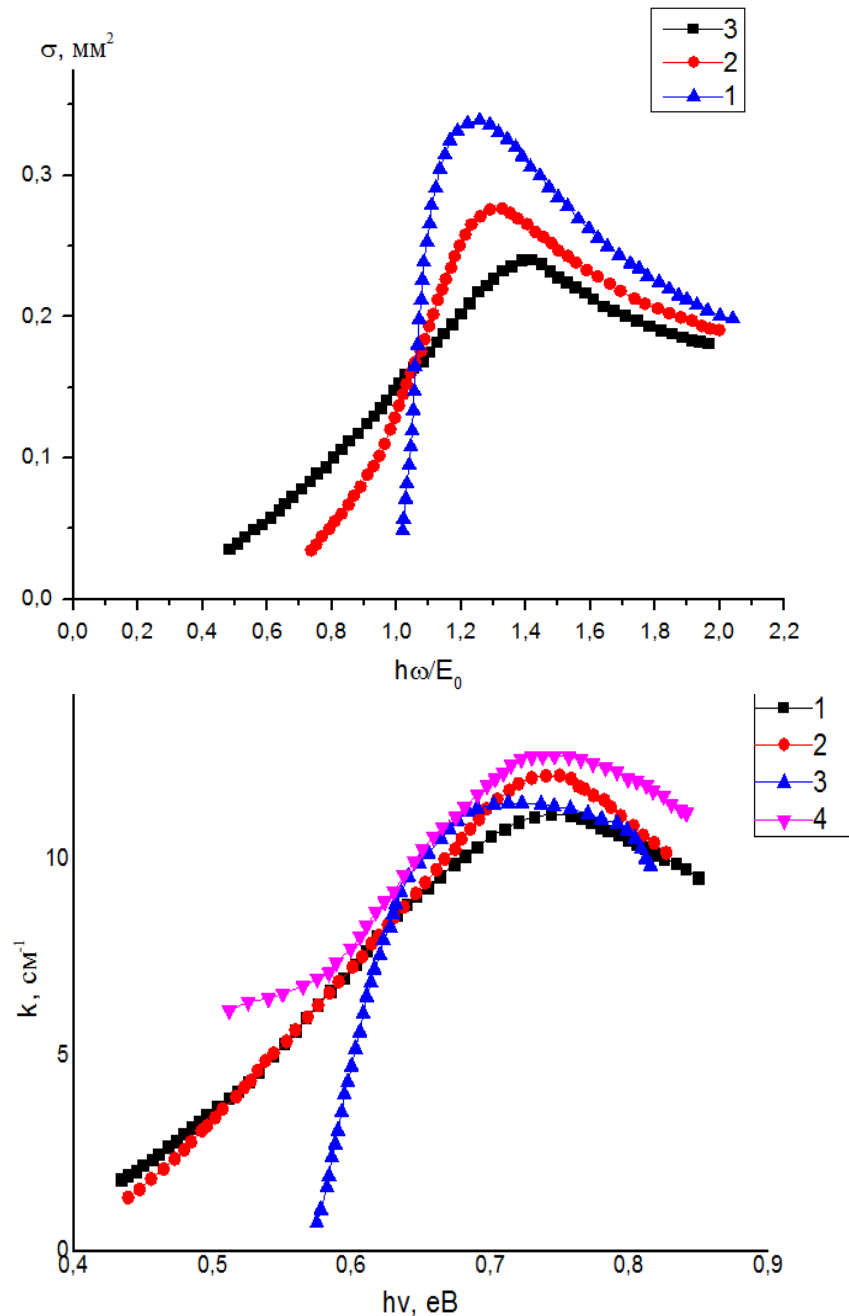


Величина  $\hbar\Omega$ , необхідна для розрахунку зсуву Франка - Кондона  $\Delta$ , повинна бути близька до енергії LO або LA - фонона на межі зони Брілюєна. Це твердження можна пояснити наступним чином. Для випадку тетраедричної координації, характерною для багатьох напівпровідникових сполук, зокрема для  $ZnGeP_2$  лінійної конфігураційної взаємодії, яке визначається зрушенням адіабатичного потенціалу решітки, найбільш сильно повинно проявлятися для повністю симетрично не виродженого локалізованого коливання з симетрією  $A_1$ . У формуванні цієї моди в основному беруть участь LO - або LA - гілки фононного спектра поблизу кордону зони Брілюєна. Величина термічної енергії іонізації рівня, відповідального за смугу  $A_3$ , за даними ефекта Холла, в дослідженому зразку виявилася рівною 0,48 eV. Це дає можливість за формулами (2.4, 2.5) визначити енергію локалізованого фонона  $\hbar\Omega = 0,04$  eV, що добре узгоджується з LO - фононом.

Як зазначалося в п.2.3, смуга  $A_3$  при зниженні температури практично не міняла своє енергетичне положення і збільшувалася за інтенсивністю. Зміна форми смуги з температурою можна пов'язати з наявністю сильного електронно-фононної взаємодії. У разі глибокого центру електрон сильно пов'язаний з дефектом, і тому зміна зарядового стану центру буде супроводжуватися зміною коливальних характеристик дефектного комплексу. Процеси подібного роду можуть зробити істотний вплив на величину перетину захоплення вільних носіїв заряду глибокими центрами.

Рис.2.5. а - залежність перетину поглинання від температури. б - кількісне порівняння зсуву поглинання. Т, К: 1-0, 3-300, 2,-77.

Як видно з рис.2.5, побудованого з використанням співвідношення (2.3),



при збільшенні температури максимум перетину поглинання зсувається в область високих енергій, при цьому величина поглинання в максимумі  $\sigma_m(\theta)$  зменшується. Кількісне порівняння теоретичного розрахунку з експериментальними даними наведено на рис.2.5 - б.

Відзначимо, що розрахунок домішкового поглинання без урахування електрон-фононої взаємодії не дає температурної залежності спектрів поглинання. Більше того, навіть форма смуги в цьому випадку не узгоджується з експериментом.

Дослідження спектрів поглинання кристалів дифосфіда цинк-германію наводить на думку, що за появу смуг  $A_1$ ,  $A_2$  і  $A_3$  відповідальні вакансії цинку або комплекси на їх основі. Якщо врахувати, що вакансії цинку в  $ZnGeP_2$  є двозарядними, то для розрахунку глибоких домішкових рівнів, обумовлених вакансіями цинку, будемо слідувати роботі [40]. Глодеану в [40] розглянув випадок двовалентних домішкових заміщень, що утворюють два локальних енергетичних рівня в забороненій зоні. Використовуючи гелію подібну модель в однозонному наближенні, Глодеан розрахував положення глибоких донорних і акцепторних домішок в GaAs, Si, Ge.

Згідно [40], енергії іонізації для двох рівнів, можна розрахувати з співвідношень:

$$E_1 = a Z_{\text{еф}}^2 - \frac{5}{4} Z_{\text{еф}} + \frac{25}{128}, E_2 = a Z_{\text{еф}}^2 \quad (2.9)$$

Де  $a$  - параметр,  $a \sim \frac{m}{\varepsilon}$ .

Оскільки точно врахувати відмінності в потенціалах атомних кістяків вельми складно,  $Z_{\text{еф}}$  в (2.9) слід розглядати як параметр, який підбирається таким чином, щоб при зіставленні розрахованих та експериментальних значень сума квадратів відносних помилок була мінімальною.

Зокрема, з роботи [40] випливає, що домішка Zn в Si утворює в забороненій зоні два локальних рівня з енергіями  $E_1=0,297$  еВ і  $E_2=0,573$  еВ при  $Z_{\text{еф}}=2,428$ , що добре корелює з експериментальними даними.

Оскільки  $ZnGeP_2$  - аналог Si, то прийнемо значення  $Z_{\text{еф}}=2,428$  для розрахунку однозарядних і двозарядних рівнів, обумовлених вакансіями цинку в дифосфід цинку - германію. При цьому, в параметр  $a$  введемо множник  $12/14$ , де 12 - діелектрична проникність кремнію, а 14 - діелектрична проникність дифосфіда цинк - германію. З (2.9) отримаємо значення для двох енергій іонізації:  $E_1=0,25$  еВ,  $E_2=0,49$  еВ. Як впливає з спектрів домішкового поглинання (п.2.3.), глибина акцепторного рівня  $A_2$  знаходиться в злагоді з величиною  $E_1$ , а значення енергії іонізації рівня  $A_3$  корелює з  $E_2$ .

Однак, слід зазначити, що існує й інша можливість пояснення природи центрів, відповідальних за смуги  $A_1$ ,  $A_2$  і  $A_3$ . Якщо припустити, що рівень акцептора типу  $A_3$  пов'язаний з вакансіями цинку, то більш дрібні акцепторні рівні можуть бути обумовлені комплексами типу: вакансія фосфору - вакансія цинку [26]. Проаналізуємо цю можливість більш детально. Найменшою відстанню між зазначеними вакансіями може бути відстань між цими атомами, яка згідно роботи [3] рівна  $2,405 \text{ \AA}$ . Тоді енергія іонізації комплексу, враховуючи кулонівську взаємодію, виражається наступним чином :

$$E = E_a - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_n} \quad (2.10)$$

При збільшенні відстані між вакансіями цинку і фосфору, енергія іонізації комплексу наближається до енергетичного положенню вакансії цинку. Якщо порівняти отримані розрахункові положення комплексів з експериментально визначеними положеннями акцепторних рівнів, відповідальних за появу смуг  $A_1$  і  $A_2$ , то смуги  $A_1$  і  $A_2$  можуть бути описані комплексами вакансії цинку - вакансія фосфору при  $n=1$  і  $n=2$  відповідно. Даною моделлю також можна пояснити помічену залежність енергії активації акцепторних центрів від концентрації дірок [32]. Залежно від технології отримання або легування монокристалів дифосфіда цинку-германію змінюється кількість власних дефектів, а тим самим і комплексів, тому проявляються різні рівні.

### Розділ 3. Випромінююча рекомбінації в $ZnGeP_2$ .

Дослідження люмінесценції дозволяє з'ясувати будову та енергетичне положення центрів, відповідальних за випромінювання. При різних видах збудження під час люмінесценції відбуваються найрізноманітніші процеси. Однак у всіх випадках їх можна розділити на три наступні стадії:

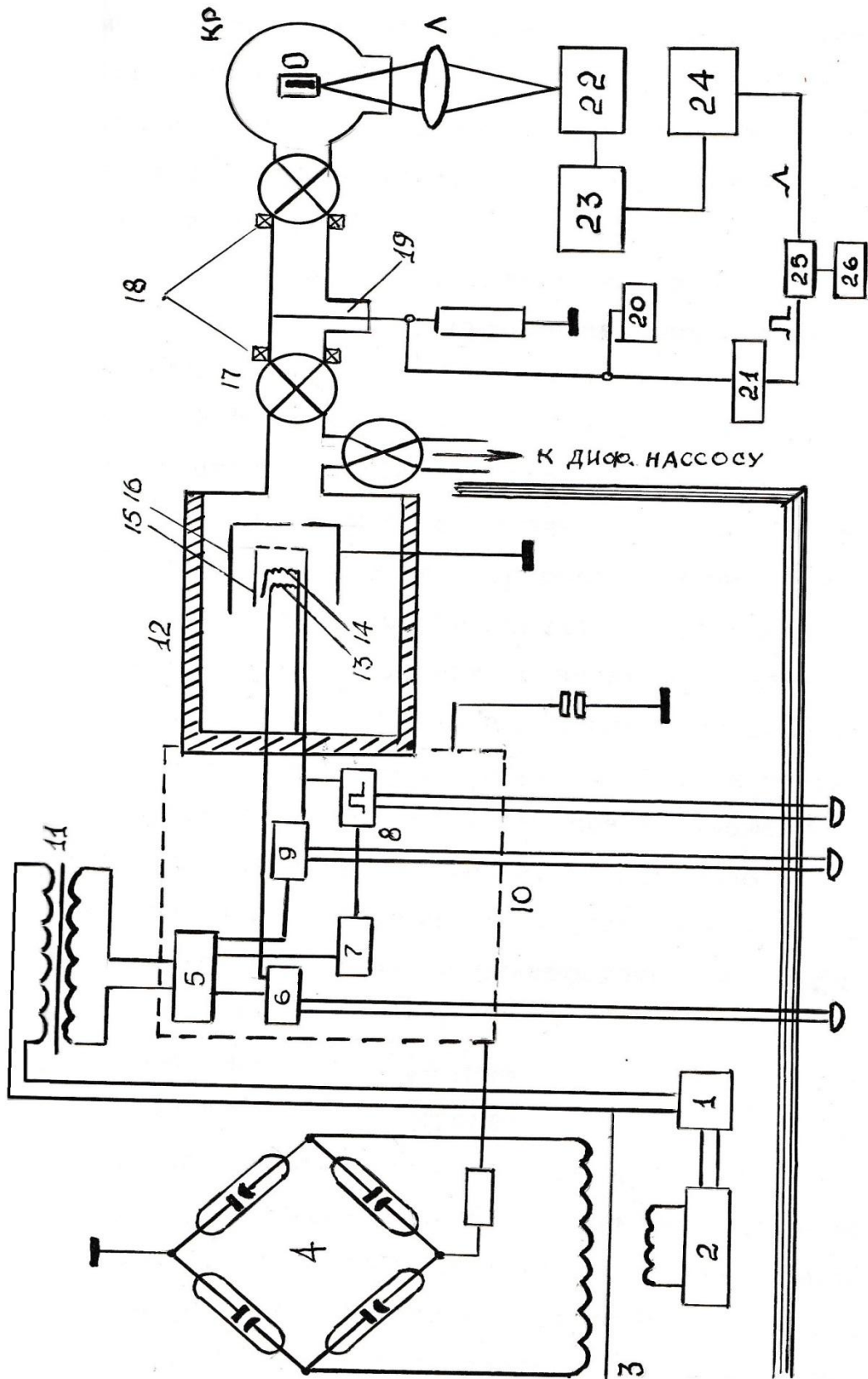
- поглинання збудливої енергії і перехід кристала в не рівноважний стан;
- перетворення енергії збудження всередині кристалу;
- випускання світла і перехід кристала в стан рівноваги.

Перші дві стадії залежать від способу збудження. Остання ж стадія в більшості випадків визначається, в основному, будовою центрів люмінесценції. Спектральний склад люмінесцентного випромінювання являє собою суму спектрів люмінесценції від центрів всіх сортів, які містяться в кристалі. Такі дослідження дозволяють встановити канали, по яких відбуваються випромінювальні переходи в кристалі. Для вирішення цього завдання проведено вивчення люмінесценції кристалів дифосфіда цинку-германію, збудженої пучком швидких електронів і рентгенівськими променями.

#### 3.1. Методика експерименту.

Дослідження катодолюмінісценції кристалів проведено на установці, блок-схема якої показана на рис.3.1. Позначення на схемі наступні: 1 - розподільна панель, 2 - автотрансформатор, 3 - високовольтний трансформатор, 4 - високовольтний випрямляч, 5 - стабілізоване джерело живлення, 6 - стабілізоване джерело напруження катода, 7 - запускає генератор, 8 - високовольтний генератор, 9 - джерело напруги зсуву сітки, 10 - внутрішня приладова панель, 11 - розділовий трансформатор, 12 - вакуумна камера, 13 – спіраль нагрівання катода, 14 - катод, 15 - керуюча сітка, 16- анод, 17 - вакуумні крани, 18 - магнітні лінзи, 19 - діафрагма, 20- осцилограф С 1-31, 21 - генератор опорного сигналу, 22 - спектрометр ДФС - 12, 23 - фотоелектронний помножувач, 24 - широкосмуговий підсилювач, УШ-10, 25- синхронний детектор, 26 - самописний потенціометр КСП-4, Кр - гелієвий кріостат, 0 - зразок, Л - фокусна оптична система.

Рис.3.1. Блок-схема установки для дослідження катодолюмінісценції





Пристрій для створення пучка електронів являє собою електронну гармату. Напруга, що подається між анодом і катодом, може змінюватися від 0 до 70 кВ. Для запобігання нагріву кристала в процесі порушення необхідна робота в імпульсному режимі, з цією метою вбудований третій електрод - сітка, що знаходиться під потенціалом, замикаючий пристрій. При подачі на сітку високовольтного імпульсу електрони прискорюються в проміжку катодом і анодом. Пучок прискорених електронів потрапляє на укріплений в тримачі кріостату зразок. З міркувань безпеки анод знаходиться під потенціалом землі. На катод подається негативний потенціал.

Для подачі високої напруги на катод, використовується високовольтний трансформатор і випрямляч. Високовольтний імпульс подається на сітку за допомогою модулятора, який формує імпульс амплітуди 1кВ і тривалістю 0,1-3мкс; модулятор запускається від генератора Г 5-15, видавало імпульси з частотою 100-500 Гц. Геометрія системи анод-катод вибрана так, що вона являє собою електростатичну лінзу.

Для додаткового фокусування пучка електронів при прольоті між анодом і збудженим кристалом влаштовані діафрагма і магнітні лінзи, що живляться від стабілізатора струму. Генератор, модулятор, випрямляч і стабілізатор струму розжарення катода знаходиться під потенціалом катода. Для їх харчування застосований розділовий трансформатор.

Дослідження катодолюмінісценції проведено в кріостаті, призначеному для низькотемпературних досліджень аж до температури рідкого гелію. Температура зразка контролювалася термopарою "золото-хромель". Кріостат дозволяв проводити опромінення кристала пучком електронів під кутами в  $45^\circ$  і  $90^\circ$  і кріпити до охолоджувальних проводів одночасно кілька зразків, випромінювання яких можна було реєструвати позмінно.

В основу реєстрації сигналу люмінесценції покладено принцип синхронного детектування, що дозволяє надійно виділяти сигнал, амплітуда якого прирівнюється до амплітуди шумів. Ідея принципу полягає в тому, що реєструє система відкрита лише в момент проходження сигналу. Це збільшує відношення

сигналу до шуму. Система реєстрації наступна. Досліджуване світіння через кварцове віконце кріостату і оптичну систему фокусується на вхідну щілину дворешіточного спектрометра ДФС-12. Робочий діапазон приладу в другому порядку 3600-7000 Å. Лінійна дисперсія у всьому інтервалі дорівнює 5,4 Å/мм. Світіння певної довжини хвиль через вхідну щілину спектрометра потрапляє на ФЕУ, обраний для роботи в потрібному діапазоні довжин хвиль (ФЕУ-51 або ФЕУ-62). Імпульс з анода ФЕУ посилюється широкосмуговим підсилювачем УШ-10, з виходу якого надходить в канал синхронного детектора. На інший канал синхронного детектора надходить опорний сигнал з генератора Г 5-15. Генератор запускається імпульсом, що знімається з діафрагми, встановленої у вакуумопроводі на шляху пучка електронів. На вихід синхронного детектора сигнал надходить тільки при збігу імпульсу сигналу і опорного імпульсу. На виході синхронного детектора імпульсний сигнал перетвориться в постійну напругу, величина якого пропорційна імпульсу й, проходячи підсилювач постійного струму, надходить на самописний потенціометр КСП-4. Система реєстрації дозволяла розділити спектри в часі шляхом затримки опорного імпульсу. Така методика давала можливість спостерігати люмінесценцію як в момент імпульсу збудження, так і в різні моменти після його закінчення.

Установка дозволяла отримувати густину струму до  $5,0 \text{ Å/см}^2$  і фокусувати пучок діаметром до  $1 \text{ мм}^2$ . Основні виміри проведені при густині струму -  $1,0\text{-}2,5 \text{ Å/см}^2$ . Струм електронів в імпульсі вимірювався за допомогою осцилографа С 1-31. Осцилограф реєстрував амплітуду напруги на опорі навантаження циліндра Фарадея, на який потрапляв пучок електронів через каліброване отвір. Тривалість імпульсу струму можна було змінювати від 0,30 до 3,00 мкс з частотою повторення 500 Гц.

У всіх зразків, за винятком термооброблених, опромінена поверхня представляла собою дзеркально - гладку площину природного росту кристалів. Поверхня термооброблених зразків шліфували за допомогою мікропорошків, а потім поливали алмазними пастами і ретельно промивали в киплячому спирті.

Для забезпечення надійного теплового контакту, зразки припаювалися до охолоджувальних проводів гелієвого кріостату.

### 3.2. Дія пучка швидких електронів на кристал.

З теоретичних і експериментальних робіт [46] відомо, що проходження високоенергетичних (до 100 кеВ) заряджених частинок через речовину, супроводжується втратами енергії, в основному, зумовленими збудженням зв'язаних електронів. У разі напівпровідникових кристалів ці втрати обумовлені переважно збудженням електронів валентної зони. При цьому енергія первинних електронів витрачається безпосередньо на переклад електронів з валентної зони в зону провідності і нагрівання кристала.

В даний час найбільш вірогідним вважається каскадний механізм іонізації. Швидкі електрони утворюють вторинні електрони і дірки, кінетична енергія яких у багато разів більше теплової. Вторинні електрони породжують третинні і т.д. Лавиноподібний процес іонізації продовжується до тих пір, поки енергія частинок стане нижче порога іонізації. Навіть такі частинки приходять в теплову рівновагу з кристалічною решіткою, віддаючи надлишкову енергію решітці. Існує ряд інших моделей механізмів взаємодії швидких електронів з напівпровідниковими речовинами [46]. Виходячи з різних передумов всі вони приводять до аналогічних результатів. Процес іонізації відбувається за час порядку ( $10^{-15}$ - $10^{-16}$  с).

При порушенні не рівноважних носіїв заряду пучком швидких електронів велике значення має величина середньої енергії утворення електронно - діркової пари. Виходячи з різних моделей іонізації в напівпровідниках [46] припущено, що середня енергія іонізації приблизно дорівнює потроєною ширині забороненої зони, що згодом отримало експериментальне підтвердження [48].

Ефективна глибина проникнення первинних електронів в речовину зростає із збільшенням їх енергії. Для електронів з енергія не більше 3 МеВ така залежність має вигляд:

$$L = 0,11\rho^{-1}(\sqrt{1 + 22,4E^2} - 1) \quad (3.1)$$

де E-енергія електронів,  $\rho$  - густина речовини.

Пучок електронів може мати енергію, при якій сягає велика глибина проникнення, що забезпечує збудження більшого об'єму речовини. Однак при цьому зростає ймовірність утворення різного роду радіаційних дефектів, що збільшує ймовірність без випромінювальних переходів і може призвести до порушення оптичної однорідності зразка. З цього випливає, що верхня межа енергії первинних електронів необхідно обмежити так, щоб утворення радіаційних дефектів було мало ймовірним. Поріг утворення дефектів залежить від атомної ваги, що входять до складу речовини елементів. Для потрійних сполук типу  $A^2B^4C^5_2$  в літературі є відомості про порогових енергіях лише для арсенідів [50]. З інших літературних джерел відомо, що для компонентів, що входять до складу дифосфіда цинку-германію нижня межа порогової енергії відповідно становить: Ge-150 кеВ [49]; Zn-215 кеВ [50]; P-110 кеВ [51]. Можна припустити, що опроміненням кристалів  $ZnGeP_2$  електронами, енергія яких не перевищує 100кеВ, ми не будемо створювати в них радіаційних дефектів. У наших експериментах енергія електронів при порушенні люмінесценції кристалів знаходилася в межах (40-60) кеВ.

Вважаючи, що середня енергія утворення пари не рівноважних носіїв  $E_0 \sim 3E_g$  і, обчисливши ефективну глибину проникнення  $L$  первинних електронів вглиб зразка, можна розрахувати темп генерації електронно-діркових пар. Обмежуючись наближенням рівномірної іонізації уздовж треку, темп генерації  $n$  можна визначити за формулою [47, 48]:

$$n = \frac{jE\tau}{LE_0} \quad (3.2)$$

де  $j$  - густина струму в збудливу пучку.

Густина струму збудливого пучка можна збільшувати до великих значень, що забезпечує високу інтенсивність збудження. Однак при цьому потрібно враховувати розігрів кристала. Нагрівання зразка, який відбувається за час імпульсу пучка швидких електронів можна звести до мінімуму, якщо збудження вести в режимі коротких імпульсів. Для зручності реєстрації вивчення та спрощення електронної апаратури бажані великі тривалості імпульсу збудження,

що знаходиться в протиріччі з умовою досягнення максимального темпу генерації через нагрівання зразка. На практиці приходять до компромісного рішення. Тривалість імпульсу збудження вибирають так, щоб нагрівання кристала не вносив істотних змін в процеси рекомбінації. Уникнути розігріву зразка принципово неможливо, проте його можна обмежити в деяких допустимих межах.

Якщо знехтувати теплопровідністю зразка за час імпульсу збудження і вважати, що енергетичні втрати однакові по всій глибині  $L$  проникнення первинних електронів, то величина розігріву за час імпульсу збудження можна оцінити за формулою:

$$\Delta T = \frac{jE\tau}{\rho c L} \quad (3.3)$$

Де  $c$  - питома теплоємність речовини напівпровідника.

Виходячи з викладених вище припущень, зробимо розрахунок ефективної глибини проникнення, темпу генерації не рівноважних носіїв і нагріву кристала дифосфіда цинку - германію за час імпульсу при опроміненні пучком швидких електронів. Вважаючи, що густина дорівнює  $3,80 \text{ г/см}^3$  [52] з формули (3.1) знаходимо, що  $L = 7,58 \cdot 10^{-7} \text{ мм}$ .

Ми не маємо дані про енергію утворення не рівноважних носіїв в дифосфіде цинку - германію при електронному збудженні. Беручи її рівною, як і для інших сполук,  $\sim 3E_g$ , отримуємо, що при густині струму  $j \sim 1 \text{ А/см}^2$  темп генерації електронно - діркових пар  $n = 8,27 \cdot 10^{22} \text{ пар} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Використовуючи формулу (3.3) можна відтінити розігрів кристала за час імпульсу збудження. Для  $\text{ZnGeP}_2$  теплоємність невідома. З літературних даних [156] випливає, що для більшості з'єднань типу  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}^5$   $c \approx 0,07\text{-}0,1 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ . Тоді при тривалості імпульсу збудження  $5 \cdot 10^{-7}$  а нагрівання кристала буде близько  $1,20 \text{ К}$ .

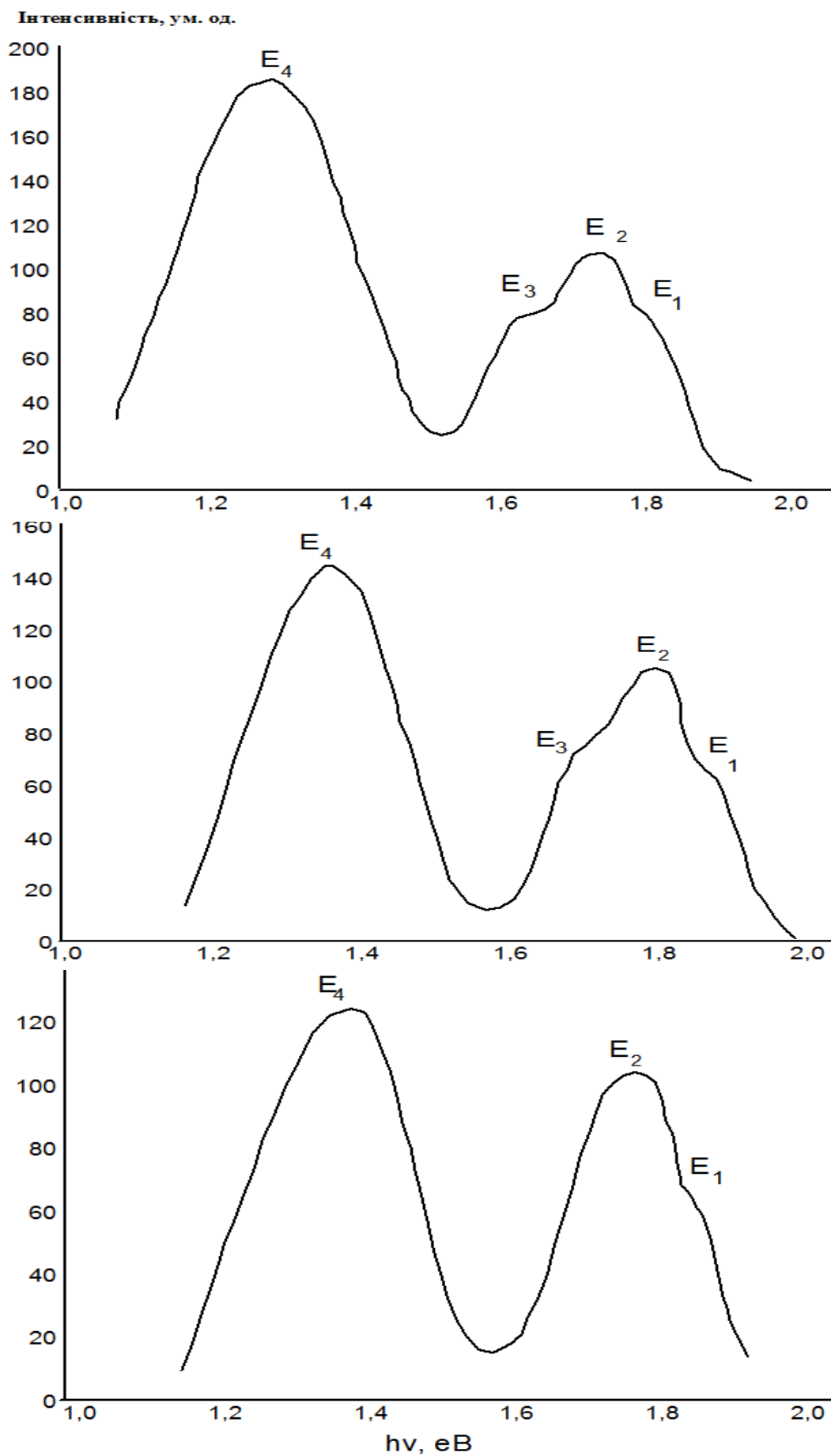
### 3.3. Спектри випромінювання вихідних і термооброблених кристалів дифосфіда цинку-германію.

Випромінювальна рекомбінація збуджувалася електронним пучком і рентгенівськими променями. Вимірювання катодолюмінісценції проведені на електронно - променевої установки, описаної в п.3.1. Густина струму в збудливу пучку була близько  $104 \text{ A/m}^2$ , тривалість імпульсів становила  $3 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , а енергія електронів дорівнювала  $50 \text{ кеВ}$ . Рентгенівське збудження здійснювалося на установці УРС-50 ІМ трубкою БСВ-6 (Cr), струм трубки  $10 \text{ мА}$ , напруга на трубці  $38 \text{ кВ}$ . Дослідження проведені в інтервалі температур  $6\text{-}300 \text{ К}$ .

На рис.3.2 наведено спектри катодолюмінісценції кристалів, отриманих методом газотранспортних реакцій і з парової фази без транспортера. В спектрах катодолюмінісценції можна виділити два різних спектральних ділянки. Одним з них розташований в інтервалі енергій  $1,1\text{-}1,9 \text{ еВ}$ , де проявляється у вигляді двох перекриваються смуг  $E_2$  і  $E_3$  при  $T=300 \text{ К}$ , а також смуг  $E_1$  і  $E_4$ . Слід зазначити, що спектральне положення смуг даної ділянки, а також інтенсивність спектрів катодолюмінісценції і рентгенолюмінесценції залежить від методів отримання кристалів і концентрації вільних дірок. Так, у спектрах випромінювальної рекомбінації кристалів, вирощених методом Бріджмена з концентрацією дірок  $10^{11}\text{-}10^{12} \text{ см}^{-3}$ , смуги  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  і  $E_4$  зрушені в низько енергетичну область у порівнянні з енергетичним положенням тих же смуг в спектрах катодолюмінісценції і рентгенолюмінесценції кристалів, вирощених методами газотранспортних реакцій, з парової фаз без транспортера і мають концентрацію вільних дірок  $10^{15}\text{-}10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Враховуючи, що концентрація власних дефектів у кристалах, отриманих методом Бріджмена, може значно перевищувати концентрацію власних дефектів у кристалах, вирощених методом газотранспортних реакцій і з парової фази без транспортера, зрушення смуг рекомбінаційного випромінювання в низько енергетичну область можна пов'язати із збільшенням протяжності хвостів щільності станів. Однак, ми вважаємо, що основний внесок в даний енергетичний зсув обумовлений зменшенням ширини

забороненої зони кристалів дифосфіда цинк - германію, вирощених методом Бріджмена.

Рис.3.2. Спектри катодолюмінесценції кристалів дифосфіда цинк-германія. Т, К: а-300, б-77, в-4,2.



При зниженні температури інтенсивність смуг  $E_1$  і  $E_2$  зростає і вони дещо зсуваються в високоенергетичну область. Смуги  $E_3$  і  $E_4$  при зниженні температури зменшуються по інтенсивності і при гелієвій температурі смуга  $E_3$  зникає зовсім. Температурна залежність інтенсивностей досліджуваних смуг, представлена в координатах  $\ln \frac{I_0 - I}{I} = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ , характеризується однією, але різної за величиною енергією активації для кожної смуги.

Спектральне положення смуг  $E_1$ ,  $E_2$  і  $E_3$  збігається зі спектральним положенням смуг  $A_1$ ,  $A_2$  і  $D_1$  відповідно в спектрах поглинання. Слабка температурна залежність інтенсивностей смуг  $D_1$  і  $D_2$  дозволяє пов'язати їх з переходами валентна зона - рівні поблизу зони провідності. Зі зниженням температури смуга  $A_2$  зменшується за інтенсивністю, що дозволяє пов'язати її з переходами акцепторні рівень - зона провідності. Як зазначалося в п.2.3, однозначно вказати тип переходу для смуги  $A_1$  з температурної залежності не представляється можливим, тому що вона може бути пов'язана з дрібними акцепторами, рівні яких розташовані нижче рівня Фермі. Отже, рекомбінаційне випромінювання, відповідальне за смугу  $E_3$ , викликане переходами між донорним рівнем і валентною зоною, а смуга  $E_2$  обумовлена переходами зони провідності – акцепторний рівень.

Зникнення смуги  $E_3$  і зменшення інтенсивності смуги  $E_4$  при низьких температурах, мабуть, пов'язано зі збільшенням імовірності переходів через більш дрібні рівні, розташовані поблизу зони провідності.

При інтерпретації даного структурного випромінювання треба врахувати кілька можливостей. По-перше, спостережуване вивчення перевищує значення ширини забороненої зони і таке випромінювання, в більшості випадках, викликане поверхневими станами. По-друге, не виключено що за формування даної ділянки спектру відповідальна власна випромінювальна рекомбінація. Внаслідок "непрямої" зонної структури власності не зонне випромінювання повинно відбуватися за рахунок непрямого екситона з випусканням або поглинанням фононів. Наступні умови сприяють між зонної екситонної



рекомбінації: а) мала концентрація домішкових центрів і досконалість кристалів, що має забезпечити малу ймовірність рекомбінації через інші канали; б) великий рівень збудження, що забезпечує більшу концентрацію екситонів і насичує домішкові канали рекомбінації; в) підвищення температури має сприяти збільшенню ролі між зонної електронно - діркової рекомбінації, оскільки при підвищенні температури носії будуть вириватися з прийомних рівнів в зони завдяки тепловому руху. Експериментальні результати свідчать, що дане випромінювання відсутнє в кристалах, одержуваних методом Бріджмена і мають велику концентрацію домішкових центрів. Крім того, збільшення інтенсивності катодолюмінісценції при збільшенні енергії електронів, а також температурна залежність інтенсивності даної спектральної ділянки, дозволяють зіставити це випромінювання з між зонного.

## ВИСНОВКИ

На основі виконаної роботи по дослідженню енергетичного спектра дефектів в кристалі дифосфід цинк-германія можна зробити такі висновки:

1. Спектри поглинання кристалів дифосфід цинк-германія в області енергії (0,5-1,9) еВ містить кілька смуг поглинання, які зумовлені глибокими рівнями.
2. Проаналізовані результати випромінювальної рекомбінації великої серії зразків в інтервалі температур (4,2-300) К. Люмінесценція збуджувалась пучком швидких електронів і реєструвалась в області енергії (1,15-2,40) еВ. Випромінювальна рекомбінація обумовлена як власними між зонними переходами, так і переходами з участю власних дефектів.
3. Отримана спектральна залежність перерізу поглинання при 300 К і 77 К. Енергетичне положення глибоких рівнів визначених зі спектрів поглинання корелює з енергетичним положенням відповідних рівнів в спектрах катодолюмінесценції.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Горюнова Н.А. Складні алмазоподібні напівпровідники. М.: «Сов.радіо», 1968. - 268 С.
2. Борщевський А.С., Горюнова Н.А., Наследов Д.Н. Semiconducting  $A^2B^4C_2^5$  compounds. Фізика твердого тіла. 1967.
3. Напівпровідники  $A^2B^4C_2^5$  /Ред. Горюновой Н.А., Валова Ю.А. М.: «Сов.радіо», 1974. - 376 С.
4. Shay I.L., Wernick I.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, elektronik properties and applied. – N.Y: «Pergamon Press», 1975, 244 С.
5. Goodman C.H.L. A new group of compaunds with diamond type structure. Nature, 1957, №7/8, 844-850 С.
6. Sandroch R., Treusch I. Simmetric-eigrnschoften der energiebander der chalkopyrit structur. Natur forsch, 1964, №7/8, 844-850 С.
7. Караваєв Г.Ф., Поплавний А.С. Дослідження енергетичного спектра електронів в напівпровідниках з ґраткою халькопіриту по теорії збурень. Фізика твердого тіла, 1968 , №6,7, 2143-2145 С.
8. Поплавной А.С., Польшгалов А.С., Чалдышев В.А. Структура энергетических зон полупроводников с решеткой халькопирита. Изв. вузов. физика, 1969, №11, 58-66 С.
9. Поплавной А.С., Польшгалов А.С., Чалдышев В.А. Структура энергетических зон полупроводников с решеткой халькопирита. Изв. вузов. физика, 1970, №6, 95-100 С.
10. Поплавной А.С., Польшгалов А.С., Чалдышев В.А. Структура энергетических зон полупроводников с решеткой халькопирита. Изв. вузов. физика, 1970, №7, 17-22 С.
11. Караваев Г.Ф., Кривайте Г.З. Польшгалов Ю.И., Чалдышев В.А., Шилейка А.Ю. Зонная структура и спектры электроотражения. Физ. и тен. полупр. ,1975, т.6, №11, 2211-2215 С.

12. Прочухан В.Д. Полупроводниковые материалы типа  $A^2B^4C_2^5$ . В сб.: «Материалы 4-й зимней школы по физике полупроводников», Ленинград, 1974, 280-344 С.
13. Sandrock R., Treusch I. Symmetric-eigen-schichten der energiebander der chalkopyrit structur. Natur forsch, 1964, №7/8, 844-850 С.
14. Яковенко А.А. Получение и физические свойства соединений  $ZnGeP_2$ . Автореферат канд. дис. Горький, 1977. 16 С.
15. Рей Б. Бузель Г.П. Деякі фізичні властивості  $ZnGeP_2$ . Фізика твердого тіла., 1969, №1, 197-204 С.
16. X. Mathew. Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe // *Solar Energy*, 76, pp. 225–242 (2003).
17. W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt [a. oth.]. Optical investigation of defects in CdZnTe // *Bull. Am. Phys. Soc.*, 51(16), pp. 10619– 10630 (1995).
18. R. Grill, A. Zappettini. Point defects and diffusion in cadmium telluride // *Journal of Applied Physics*, 48/49, pp. 209-244 (2004).
19. V. Babentsov, V. Corregidor, K. Benz [a. oth.]. Defect engineering in CdTe, based on the total energies of elementary defects // *Phys. Rev. B*, 458, pp. 85–89 (2001).
20. M. Fiederle, C. Eiche, M. Schwarz, K.W. Benz. Modified compensation model of CdTe // *Phys. Rev. B*, 58(12), pp. 6689– 6692 (1998).
21. Рудь Ю. В., Масагутова Р.В. Експериментальне дослідження процесів легування  $ZnGeP_2$  власними дефектами. Фіз. і техн. напівпров., 1980, т.14, 2068-2066 С.
22. Масагутова Р.В. Дослідження впливу дефектів ґратки на монокристал  $ZnGeP_2$ . Автореферат канд. дис., Ташкент, 1981, 22 С.
23. Грищенко Г.А., Сакалас А.П., Содейка А.С. Електричні властивості  $ZnGeP_2$ . В зб.: «Потрійні напівпровідники і їх застосування», Кишинев, 1979, 146-147 С.
24. Пароцкий К., Содейка А., Трегуб І. Електричні властивості напівпровідника  $ZnGeP_2$  легованих методом іонної імплантації. 1980, 183 С.
25. Содейка А., Трегуб І. Електричні властивості напівпровідника  $ZnGeP_2$  легованих S, Se, Te, As. 1980, 6-9 С.

26. Содейка А. Дослідження дефектів монокристалах дифосфід цинка і дифосфід цинк-германія. Автореферат канд. дис., Вільнюс, 1982, 24 С.
27. Грищенко Н.А., Тичина І.І., Трегуб І.Г., Третяков Г.В. Аналіз холловських вимірів в  $\text{ZnGeP}_2$ . З зб.: «Дослідження фізичних властивості композиційних матеріалів», К, 1978, 68-75 С.
28. Y. Hishida, I. Hiroaki, T. Toda, T. Nina. Growth and characterization of mbe-grown  $\text{ZnTe:P}$  // *Journal of Crystal Growth*, 95, pp. 517-521 (1989).
29. M.S. Hossain, et al. Temperature effect on the electrical properties of undoped and vanadium-doped  $\text{ZnTe}$  thin films // *Journal of Materials* 10(1016), pp.1-7 2007.
30. G.F. Neumark. Defect in wide band gap II-VI crystals // *Semiconductor Science and Technology*, pp. 1-46 (1997).
31. Yo.G. Sadofyev et al. Molecular beam epitaxy growth and characterization of  $\text{ZnTe:Cr}^{2+}$  layers on  $\text{GaAs}(100)$  // *Journal of Crystal Growth*, 19(4), pp. 1483-1487 (2001).
32. Яковенко А.А. Отримані і фізичні властивості сполуки  $\text{ZnGeP}_2$ . Канд. дис., Ленінград, 1977, 219 С.
33. Григор'єва В.С., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В., Яковенко А.А. Дослідження фізичних властивостей напівпровідникового фосфіда  $\text{ZnGeP}_2$ . З зб.: «Отримання, властивості і застосування фосфіда», К., «Наукова думка», 1977, 45-48 С.
34. Рудь Ю.В., Масагутова Р.В., Вайполін А.А. Електричні властивості шарів  $\text{ZnGeP}_2$  n – типа провідності. Листи в ЖТФ, 1980, т.6, 347-352 С.
35. Рудь Ю.В., Масагутова Р.В., Вайполін А.А. Властивості шарів  $\text{ZnGeP}_2$  n – типа провідності. Листи в ЖТФ, 1980, т.6, 389-394 С.
36. B.K. Meyer, W. Stadler. Native defect identification in II-VI materials // *Journal of Materials*, 161, pp. 119-127 (1996).
37. T. Taguchi, S. Fujita, Y. Inuishi. Growth of high-purity  $\text{ZnTe}$  single crystals by the sublimation travelling heater method // *Journal of Crystal Growth*, 45, pp. 204-213 (1978).
38. Шилейка А.Ю. Дослідження зонної структури напівпровідників методами модуляційної спектроскопії. Автореферат дис. д-ра фіз.-мат. наук, Вільнюс, 54 С.

39. В.Л. Бонч-Бруєвич. С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М.; Наука, 1967.
40. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.
41. У. Узрт, Р. Томсон, Физика твердого тела. М.; Мир, 1969.
42. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. т.1,2
43. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Злис. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир. 1967.
44. Пелешак Р.М. Формування періодичних дефектних структур у напівпровідниках під впливом акустичної хвилі / Р.М. Пелешак, О.О. Даньків, О.В. Кузик// Журнал фізичних досліджень. – 2011. – Т. 15. – № 3. – С. 3602 (4 с.).
45. Hadzaman I. Temperature sensitive spinel-type ceramics in thick-film multilayer performance for environment sensors / I. Hadzaman, H. Klym, O. Shpotyuk, M. Brunner // Acta Physica Polonica (A). – 2010. – V. 117. – № 1. – P. 233 – 236.
46. Klym H. Extended defects in insulating  $MgAl_2O_4$  ceramic materials studied by PALS methods / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki, I. Hadzaman // Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 15. – P. 1 – 5. – (<http://iopscience.iop.org/1757-899X/15/1/012044>).
47. Григор'єва В.С., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В., Яковенко А.А. Дослідження фізичних властивостей напівпровідникового фосфіда  $ZnGeP_2$ . З зб.: «Отримання, властивості і застосування фосфіда», К., «Наукова думка», 1977, 45-48 С.
48. Содейка А. Дослідження дефектів монокристалах дифосфід цинка і дифосфід цинк-германія. Автореферат канд. дис., Вілюнюс, 1982, 24 С.
49. Грищенко Н.А., Тичина І.І., Трегуб І.Г., Третьяков Г.В. Аналіз холловських вимірів в  $ZnGeP_2$ . З зб.: «Дослідження фізичних властивості композиційних матеріалів», К, 1978, 68-75 С.