

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: **«Методи дослідження енергетичного спектра точкових дефектів в напівпровідниках»**

Виконала: студентка VII курсу, групи 72

«8. 04020301 Фізика*»
(шифр і назва напрямку підготовки, спеціальності)

Господарчук І. Л.

(прізвище та ініціали)
Керівник Грищук В.В.
(прізвище та ініціали)
Рецензент Москвін П. П.
(прізвище та ініціали)

Житомир - 2015 року

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ I. Оптика напівпровідників.....	5
1.1. Поглинання і випромінювання світла напівпровідниками. Феноменологічні відношення.....	5
1.2. Механізми поглинання	10
1.3. Коефіцієнти поглинання і випромінювання при оптичних переходах зона – зона.....	11
РОЗДІЛ II. Домішкове поглинання в кристалах ZnGeP_2	14
2.1. Методика експерименту.....	14
2.2. Спектри домішкового поглинання кристалів дифосфіду цинку-германію.....	19
РОЗДІЛ III. Дослідження глибоких рівнів методом нелінійної спектроскопії поглинання	22
3.1. Двоступеневе поглинання через глибокі рівні.....	23
3.2. Експериментальні результати і обговорення.....	28
ВИСНОВКИ	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	34

ВСТУП

Актуальність дослідження: 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'єкт дослідження: оптичні методи дослідження точкових дефектів.

Предметом дослідження є однофотонне та нелінійне поглинання в кристалах ZnGeP_2 .

Мета роботи:

1. дослідити енергетичний спектр дефектів в кристалах ZnGeP_2 оптичними методами;
2. дослідити локальні рівні, що проявляються в спектрах домішкового поглинання;
3. з'ясувати можливу природу деяких глибоких рівнів.

Завдання роботи:

1. Одержати спектри домішкового поглинання, як вихідних так і відпалених в парах цинку кристалів ZnGeP_2 .
2. Дослідити спектри нелінійного поглинання і співставити їх з спектрами однофотонного поглинання.

Структура і обсяг роботи. Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків та списку використаної літератури.

У вступі обґрунтовується актуальність роботи, визначена мета, об'єкт та предмет дослідження, а також сформульовані завдання магістерської роботи.

У першому розділі наведено теоретичні відомості з оптики напівпровідників, механізмів поглинання як при міжзонних переходах, так і переходах через глибокі рівні.

У другому розділі наведені результати однофотонного поглинання в кристалах ZnGeP_2 як вихідних, так і відпалених в парах цинку.

У третьому розділі представлені результати дослідження глибоких рівнів методом нелінійної спектроскопії поглинання в тих же кристалах, а також проведено співставлення результатів з спектрами однофотонного поглинання та висунуті припущення щодо природи деяких глибоких рівнів.

РОЗДІЛ І

Оптика напівпровідників

1.1. Поглинання і випромінювання світла напівпровідниками. Феноменологічні відношення

У дослідях з поглинання світла напівпровідниками часто використовуються порівняно слабкі світлові потоки. При цьому електромагнітна хвиля не змінює енергетичний спектр носіїв заряду, а лише утворює нові пари електрон - дірка або викликає перерозподіл носіїв заряду по станах. При цьому величини, які характеризують оптичні властивості середовища, не залежать від інтенсивності світла. У такому випадку говорять про лінійне наближення: величина світлової енергії, лінійно пов'язана з інтенсивністю світла. Для опису експериментальних результатів, які відносяться до кристалів кубічної симетрії, вводять дві величини: показники переломлення n і поглинання κ . Щоб зв'язати їх з мікроскопічними характеристиками речовини, розглянемо задачу про розповсюдження плоскої хвилі, яка нормально падає на поверхню зразка. Нехай остання співпадає з площиною $x = 0$, дана площина $x > 0$ заповнена напівпровідником (рис. 1).

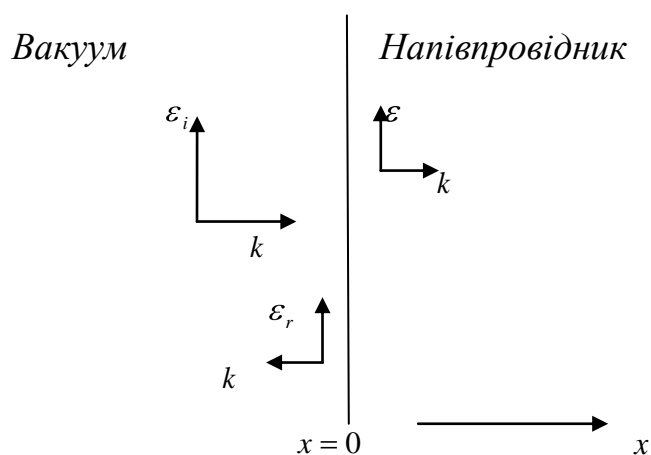


Рис. 1.1. Падаюча, що пройшла і відбита хвилею.

Позначимо через $\vec{E}, \vec{D}, \vec{H}, \vec{B}$ вектори напруження і індукції електричного і магнітного полів електромагнітної хвилі. Рівняння Максвелла, яке описує поширення поперечної хвилі, має вигляд

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (1.1.1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (1.1.2)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = 0, \quad (1.1.3)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0. \quad (1.1.4)$$

Обмежившись кристалами кубічної симетрії, можна припустити

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H}, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1.1.5)$$

Магнітну проникність μ вважатимемо суттєвою константою, яка не залежить від ω ; у немагнітних напівпровідниках значення μ , зазвичай, близьке до одиниці.

Візьмемо ротор від обох частин рівняння (1.1.1). Як відомо з векторного аналізу,

$$\operatorname{rot} \cdot \operatorname{rot} \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E} + \operatorname{grad} \cdot \operatorname{div} \vec{E} \quad (1.1.6)$$

Користуючись даним співвідношенням і рівняннями (1.1.2), (1.1.3), (1.1.5), ми отримаємо

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\mu}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{4\pi}{c} \sigma \vec{E} + \frac{\varepsilon_0}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (1.1.7)$$

Такому ж рівнянню задовільняє і вектор \vec{H} .

У відповідності з умовою задачі покладемо (при $x > 0$)

$$\vec{E} = \vec{E}_m \xi e^{-i\omega t + ikx} \quad (1.1.8)$$

де \vec{E}_m - амплітуда хвилі, який пройшов у зразок, при $x=0$, ξ - одиничний вектор у напрямку \vec{E} , k - комплексне хвильове число. З фізичних міркувань зрозуміло, що у поглинаючому середовищі деяка його частина має бути позитивна: вона описує затухання хвилі по мірі її заглиблення в середовище. Підставивши (1.1.8) в (1.1.7), отримаємо

$$k^2 \vec{E} = \left(\frac{4\pi i \omega \mu}{c^2} \sigma + \frac{\varepsilon_0 \mu \omega^2}{c^2} \right) \vec{E} \quad (1.1.9)$$

Дане рівняння, разом з умовою $\varepsilon_m \neq 0$, дає зв'язок між k і ω , тобто закон дисперсії електромагнітної хвилі у розглядуваному середовищі.

Зручно ввести комплексну провідність σ' , тоді

$$\sigma' = \sigma_1' + i\sigma_2' = \sigma - \frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon_0 \quad (1.1.10)$$

при цьому

$$\sigma_1' = \sigma_1 + \frac{\omega \varepsilon_2}{4\pi}, \sigma_2' = \sigma_2 + \frac{\omega \varepsilon_1}{4\pi} \quad (1.1.11)$$

Припустимо:

$$k = \frac{\omega}{c}(n + i\aleph) \quad (1.1.12)$$

де n, \aleph - безрозмірні суттєві величини. Це і є відповідно показники поглинання і випромінювання.

Замість показника поглинання часто вводять лінійний коефіцієнт поглинання:

$$\gamma = 2\frac{\omega}{c}\aleph \quad (1.1.13)$$

Враховуючи рівність (1.13), отримаємо

$$\aleph = \frac{\gamma\lambda}{4\pi} \quad (1.1.14)$$

де $\lambda = 2\pi \frac{c}{\omega}$ - це довжина світлової хвилі у вакуумі.

Підставимо вираз $k = \frac{\omega}{c}(n + i\aleph)$ у рівняння $k^2 \varepsilon = \left(\frac{4\pi i \omega \mu}{c^2} \sigma + \frac{\varepsilon_0 \mu \omega^2}{c^2} \right) \varepsilon$ і скористимо

останнє на ε_m . Отримаємо:

$$n^2 - \aleph^2 + 2in\aleph = \frac{4\pi i \mu \sigma'}{\omega} \quad (1.1.15)$$

Відділяючи суттєву частину від уявної, знаходимо два алгебраїчних рівняння для знаходження n і \aleph . Їх корені мають вигляд

$$\aleph = \left[\frac{2\pi\mu}{\omega} \sigma_2' + \sqrt{\sigma_2'^2 + \sigma_1'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.16)$$

$$n = \left[\frac{2\pi\mu}{\omega} - \sigma_2' + \sqrt{\sigma_2'^2 + \sigma_1'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.17)$$

Дані формули є розв'язками задачі. Інколи їх записують по-іншому, підставляючи замість комплексної провідності σ' комплексну діелектричну проникність

$$\varepsilon' = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma' = \varepsilon_0 + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma = \varepsilon_1' + i\varepsilon_2' \quad (1.1.18)$$

Де ε_1' і ε_2' - суттєві величини. Тому,

$$\sigma_1' = \frac{\omega\varepsilon_2'}{4\pi}, \quad \sigma_2' = -\frac{\omega\varepsilon_1'}{4\pi} \quad (1.1.19)$$

і відповідно,

$$\aleph = \left[\frac{\mu}{2} - \varepsilon_1' + \sqrt{\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_2'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.20)$$

$$n = \left[\frac{\mu}{2} \varepsilon_1' + \sqrt{\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_2'^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.1.21)$$

Відповідно до $n = \left[\frac{\mu}{2} \varepsilon_1' + \sqrt{\varepsilon_1'^2 + \varepsilon_2'^2} \right]^{\frac{1}{2}}$ показник поглинання є відмінним від 0, за

умови, якщо відмінна від нуля уявна частина діелектричної проникності. Остання може бути зумовлена як носіями заряду, так і решіткою. У першому випадку має місце поглинання електромагнітної хвилі, зв'язане з різними електронними переходами, у другому – поглинання, пов'язане з передачею енергії безпосередньо решітці, тобто з генерацією лише фононів. В обох випадках розрахунок оптичних характеристик речовини зводиться до знаходження електропровідності $\sigma(\omega)$, яка знаходиться за допомогою рівняння

$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (1.1.22)$$

Де $\vec{j}(\omega)$ є щільність електричного струму, який збуджується у речовині монохроматичною хвилею.

Відмітимо два випадки.

А) Непоглинаюче середовище. Нехай $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$. Тоді

$$n = \sqrt{\mu\varepsilon_1'} \quad (1.1.23)$$

- формула Максвелла для показника переломлення, доповнена лише врахуванням можливої частотної залежності ε_1' .

Б) Слабке поглинання хвилі достатньо великої частоти.

Нехай ω більше частоти плазми, тобто $\varepsilon_1' > 0$. Нехай, також

$$\varepsilon_1'^2 \ll \varepsilon_2'^2 \quad (1.1.24)$$

Тоді показник поглинання κ

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2' \mu^{1/2}}{2(\varepsilon_1')^{1/2}} = \frac{2\pi\sigma_1' \mu^{1/2}}{\omega(\varepsilon_1')^{1/2}} \quad (1.1.25)$$

Лінійний коефіцієнт поглинання тепер дорівнює

$$\gamma = \frac{4\pi\sigma_1' \mu^{1/2}}{c(\varepsilon_1')^{1/2}} \quad (1.1.26)$$

Відстань, на якій хвиля помітно поглинається, має бути велика порівняно з її довжиною.

Умова $\varepsilon_2' > 0$ і нерівність $\gamma \ll \frac{\lambda}{2\pi}$ виконується у багатьох цікавих випадках.

При цьому внесок вільних носіїв заряду в діелектричну проникність зразка, зазвичай невеликий. Невеликим виявляється і поглинання решітки у розглядуваній області частот: $\varepsilon_2 \ll 1$. При цьому формулу лінійного коефіцієнта можна переписати у вигляді:

$$\gamma = \frac{4\pi\sigma_1}{c\varepsilon_0^{1/2}} \quad (1.1.27)$$

На досліді часто вимірюють коефіцієнт відбивання R . Який вираховується рівністю

$$R = \frac{|\varepsilon_r|^2}{|\varepsilon_i|^2} \quad (1.1.28)$$

Де ε_i - амплітуди хвилі, яка падає на зразок, ε_r - амплітуда відбитої хвилі. Користуючись граничними умовами для компонент вектора ε на поверхні зразка, можна виразити R через показники переломлення і поглинання n і κ . У випадку нормального падіння ми маємо

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (1.1.29)$$

1.2. Механізми поглинання

Процеси поглинання світла потрібно класифікувати по тому, на що безпосередньо розтрачується енергія поглинутих фотонів. Можна виділити наступні механізми:

1) Решіткове поглинання: електромагнітна хвиля безпосередньо збуджує поглинання решітки. Даний механізм поглинання особливо важливий в іонних кристалах, у яких генерація оптичних фононів призводить до помітних змін вектора поляризації; але таке поглинання спостерігається і в геометричних матеріалах. Його випробовують хвилі, частоти яких близькі до граничної частоти оптичних фононів ω_0 .

2) Поглинання вільними носіями заряду: енергія витрачається на створення струму високої частоти і в кінцевому результаті переходить у джоулеве тепло.

3) Домішкове поглинання: енергія поглинається носіями заряду, локалізованими на домішкових чи інших структурних дефектах решітки. Вона витрачається або на переклад носіїв з основного рівня домішкового центру на збуджений, або на іонізацію домішку. У останньому випадку електрони потрапляють в зону провідності, тобто відбувається внутрішній домішковий фотоефект. Таким чином можна визначити енергію іонізації ряду домішок.

4) Міжзонне поглинання: енергія фонона витрачається на створення пари «електрон провідності + дірка». У відсутності сильного електричного поля або великої концентрації домішку даний тип поглинання пізнається по наявності граничної частоти ω_m , близької до E_g / \hbar . При $\omega < \omega_m$ поглинання даного типу відсутнє. Потрібно відмітити, що вигляд спектру поглинання неподалік частоти $\omega = \omega_m$ у різних матеріалах виявляється різним.

5) Екситонне поглинання: енергія фотона витрачається на навчання екситону. У матеріалах першого типу екситонному поглинанню відповідають вузькі піки γ при частотах, трішки менших ω_m ; у матеріалах другого типу замість піків спостерігаються «сходинки».

1.3. Коефіцієнти поглинання і випромінювання при оптичних переходах зона – зона

Для знаходження коефіцієнта поглинання, пов'язаного з міжзонними переходами, зручно користуватись співвідношенням $Q = \sigma \langle \varepsilon^2 \rangle = \frac{1}{2} \sigma_1 \varepsilon_m^2$. Середню енергію, яка виділяється в одиницю часу в одиниці об'єму зразка, потрібно обраховувати квантово-механічним шляхом. Для цього перш за все потрібно обрахувати віднесену до одиниці часу можливість $W(\lambda, \lambda')$ міжзонного переходу, пов'язаного з поглинанням фотону. При відсутності зовнішніх електричного і магнітного полів квантові числа λ, λ' являють собою сукупність номерів зон l, l' та квазіімпульсів p, p' електрона в початковому та кінцевому станах:

$$\lambda = l, p, \lambda' = l', p' \quad (1.3.1)$$

Помноживши $W(\lambda, \lambda')$ на енергію фотону $\hbar\omega$ і поділивши на об'єм зразка V , ми знайдемо середню енергію, яка поглинається за одиницю часу в одиниці об'єму зразка. Далі її потрібно просумувати по всіх станах, які допускають принципи Паулі. Таким чином

$$Q_{\text{погл}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \lambda'} W(\lambda, \lambda') f(\lambda) [1 - f(\lambda')] \hbar\omega \quad (1.3.2)$$

тут $f(\lambda)$ - є функцією розподілення електронів.

Для поперечної електромагнітної хвилі скалярний потенціал можна прирівняти до 0:

$$\text{div} \vec{A} = 0 \quad (1.3.3)$$

При дослідженні структури зон оптичними методами найчастіше використовують порівняно слабкі сигнали: амплітуда напруженості електричного поля хвиль дуже мала у порівнянні з напруженістю внутрішньокристалічного поля. Тоді доданком, квадратичним по вектор-потенціалу, можна знехтувати, і оператор енергії взаємодії електрона з електромагнітним полем приймає вигляд:

$$H' = \frac{ie\hbar}{m_0 c} (\vec{A}, \nabla) + \beta g(\sigma, \vec{B}) \quad (1.3.4)$$

Підкреслимо, що тут має велике значення маса вільного електрона. Другий доданок в (1.3.4) дає можливість поглинання електромагнітних хвиль з зміною орієнтації спіну електрона. Проте можливість таких електронних переходів невелика в порівнянні з можливістю переходів, при яких спін зберігається. У майбутньому ми будемо розглядати, лише, переходи з зберіганням орієнтації спіну.

Розглядаючи монохроматичну хвилю, можна припустити

$$\vec{A} = -\frac{ic}{\omega} \xi \varepsilon_m e^{ikx-i\omega t} \quad (1.3.5)$$

Відповідно

$$H' = \frac{e\hbar}{m_0\omega} e^{ikx-i\omega t} \varepsilon_m(\xi, \nabla) \quad (1.3.6)$$

Амплітуда ε_m розглядається як класична величина, а не як оператор.

Таким чином, у першому незникаючому наближенні можливість переходів $W_{\lambda\lambda'}$, дається виразом

$$W(\lambda, \lambda') = \frac{2\pi e^2 \hbar}{m_0^2 \omega^2} \varepsilon_m^2 \left| (\xi, \vec{J}_{\lambda\lambda'}) \right|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \hbar\omega) \quad (1.3.7)$$

де

$$J_{\lambda\lambda'} = \int \psi_{\lambda'}^* e^{ikx} \cdot \nabla \psi_{\lambda} dr \quad (1.3.8)$$

Одна риса формули (1.3.7) має загальне значення. Саме в правій частині сума виразів, які відносяться до переходів між різними енергетичними зонами.

При оборотних переходах потрібно розрізняти два типи таких процесів: мимовільні, або спонтанні, переходи і вимушені переходи, які виникають під дією вже присутнього у зразку електромагнітного поля.

Разом з процесами поглинання фотонів, відбуваються й оборотні переходи $\lambda' \rightarrow \lambda$, які супроводжуються випромінюванням фотонів. При цьому потрібно розрізняти два типи таких процесів: які виникають самі, спонтанні, переходи і вимушені переходи, що виникають під дією вже присутнього у зразку електромагнітного поля. Енергія, що виділяється у результаті вимушених переходів, записується формулою

$$Q_{\text{вим}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda', \lambda} W(\lambda, \lambda') f(\lambda) [1 - f(\lambda')] \hbar \omega \quad (1.3.9)$$

Таким чином, ймовірність елементарного акту поглинання фотону й оборотного йому вимушеного випромінювання однакові. З формули

$$W(\lambda, \lambda') = \frac{2\pi e^2 \hbar}{m_0^2 \omega^2} \varepsilon_m^2 |(\xi, J_{\lambda\lambda'})|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \hbar \omega)$$

видно, що ймовірність вимушеного випромінювання, так же як і поглинання, пропорційна ε_m^2 , тобто пропорційна концентрації фононів у зразку.

Для спонтанного випромінювання, можна написати

$$Q_{\text{сп}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \lambda'} a_{\lambda'\lambda} f(\lambda') (1 - f(\lambda)) \hbar \omega \quad (1.3.10)$$

Де $a_{\lambda'\lambda}$ - ймовірність елементарного акту спонтанного переходу, яка не залежить від концентрації уже присутніх фотонів.

Знайдемо тепер величину коефіцієнта спонтанного випромінювання $a_{\lambda'\lambda}$. Для цього розглянемо зразок в умовах термодинамічної рівноваги. Так як у даному випадку енергія електромагнітного поля не змінюється, то

$$Q_{\text{погл}} - Q_{\text{вим}} - Q_{\text{сп}} = 0 \quad (1.3.11)$$

Більше того, слідуючи принципу детальної рівноваги це рівняння має виконуватись окремо для кожної пари станів λ, λ' . Розглянемо дві групи станів з енергіями $E_{\lambda'}$ і E_{λ} , які перебувають у вузькому інтервалі енергій ΔE . При цьому $E_{\lambda'} - E_{\lambda} = \hbar \omega$, $\Delta E = \Delta(\hbar \omega)$.

Підставивши в умову $Q_{\text{погл}} - Q_{\text{вим}} - Q_{\text{сп}} = 0$ вираз

$$Q_{\text{погл}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \lambda'} W(\lambda, \lambda') f(\lambda) [1 - f(\lambda')] \hbar \omega, \quad Q_{\text{сп}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \lambda'} a_{\lambda'\lambda} f(\lambda') (1 - f(\lambda)) \hbar \omega$$

та врахувавши $W(\lambda, \lambda') = W(\lambda', \lambda)$ знаходимо

$$a_{\lambda\lambda'} = W(\lambda, \lambda') \exp(\hbar \omega / kT) - 1 \quad (1.3.12)$$

Скористаємось для $W(\lambda, \lambda')$ формулою $W(\lambda, \lambda') = \frac{2\pi e^2 \hbar}{m_0^2 \omega^2} \varepsilon_m^2 |(\xi, J_{\lambda\lambda'})|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \hbar\omega)$

виразивши в ній ε_m^2 через концентрацію фотонів $p(\hbar\omega)$. Врахувавши також, що у рівновазі $p_0(\hbar\omega)$ дається формулою Планка

$$p_0(\hbar\omega) = \frac{\omega^2 \varepsilon_1^{1/2}}{\pi^2 \hbar c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega / kT) - 1} \quad (1.3.13)$$

(в якій ми замінили показник заломлення n на $\varepsilon_1^{1/2}$), отримуємо

$$a_{\lambda'\lambda} = \frac{16e^2 \hbar \omega \varepsilon_1^{1/2}}{m_0^2 c^3} |(\xi, J_{\lambda\lambda'})|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda} - \hbar\omega) \Delta(\hbar\omega) \quad (1.3.14)$$

Із формули видно, що $a_{\lambda'\lambda}$ не залежить від концентрації фотонів, які містяться у зразку, що і потрібно очікувати для спонтанних переходів.

Отримані результати дозволяють також знайти відношення енергій, які випромінюються при спонтанних і вимушених переходах. З формул

$Q_{\text{вим}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \lambda'} W(\lambda, \lambda') f(\lambda') (1 - f(\lambda)) \hbar\omega$, $Q_{\text{сп}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \lambda'} a_{\lambda'\lambda} f(\lambda') (1 - f(\lambda)) \hbar\omega$ слідує, що при даному переході

$$\frac{Q_{\text{сп}}}{Q_{\text{вим}}} = \frac{a_{\lambda'\lambda}}{W(\lambda, \lambda')} \quad (1.3.15)$$

Користуючись тепер формулами (1.3.12) і (1.3.13), знаходимо

$$\frac{Q_{\text{сп}}}{Q_{\text{вим}}} = \frac{\omega^2 \varepsilon_1^{1/2}}{\pi^2 c^3 \hbar} \frac{1}{p(\hbar\omega)} \quad (1.3.16)$$

Таким чином, відносна роль обох процесів залежить від концентрації фотонів даної частоти, тобто інтенсивності активного випромінювання і від ширини його спектру. З допомогою кількісних оцінок можна переконатись, що в звичайних лабораторних джерелах суцільного спектру спонтанне випромінювання важливіше вимушеного.

РОЗДІЛ II

Домішкове поглинання в кристалах ZnGeP_2

2.1. Методика експерименту

Найпоширенішими дефектами в кристалах є точкові, які охоплюють один-два структурних вузла або міжвузлів'я в елементарній комірці. До точкових дефектів відносяться:

- вакансії – вільні вузли решітки;
- міжвузлів'я – атоми займають місце, яке має бути вільним в ідеальному кристалі;
- антиструктурні – атоми займають місця у вузлах решітки, які призначені для атомів іншого типу;
- атоми домішків – атоми елементів, які не входять до складу кристалу, та знаходяться у вузлах або міжвузлів'ї кристалічної решітки.

Дослідження точкових дефектів має важливе значення, тому що вони досить сильно впливають на властивості напівпровідникових матеріалів. Точкові дефекти створюють у забороненій зоні напівпровідника енергетичні рівні.

Для безпосереднього визначення енергетичних рівнів у забороненій зоні найбільш дієвими і досконалими є дослідження домішкового поглинання. Із закономірностей поведінки спектрів домішкового поглинання при термічній обробці кристалів можна говорити про природу центрів. Проте, для визначення енергії іонізації центрів, необхідно знати ширину забороненої зони. Одним з методів визначення ширини забороненої зони є дослідження власного поглинання.

У даному розділі представлені результати досліджень власного і домішкового поглинання вихідних монокристалів $ZnGeP_2$, отриманих методом Бріджмена та, методом газотранспортних реакцій, а також з ціллю виявлення природи центрів, які пройшли термічну обробку.

Також, у параграфі розглядаються питання, пов'язані з помилками і точністю вимірювання спектрів поглинання та спектрального розподілення коефіцієнта дзеркального відображення, описана установка для дослідження даних спектрів.

Дослідження спектрів поглинання монокристалів дифосфіду цинку-германію у широкій спектральній області – 0,2 – 2,5 мкм було здійснено на установці створеній на базі спектрографа ДФС-8. Блок схема спектральної установки показана на *рисунку 2.1*. Світло від джерела (1), в якості якого застосовувались кварцеві

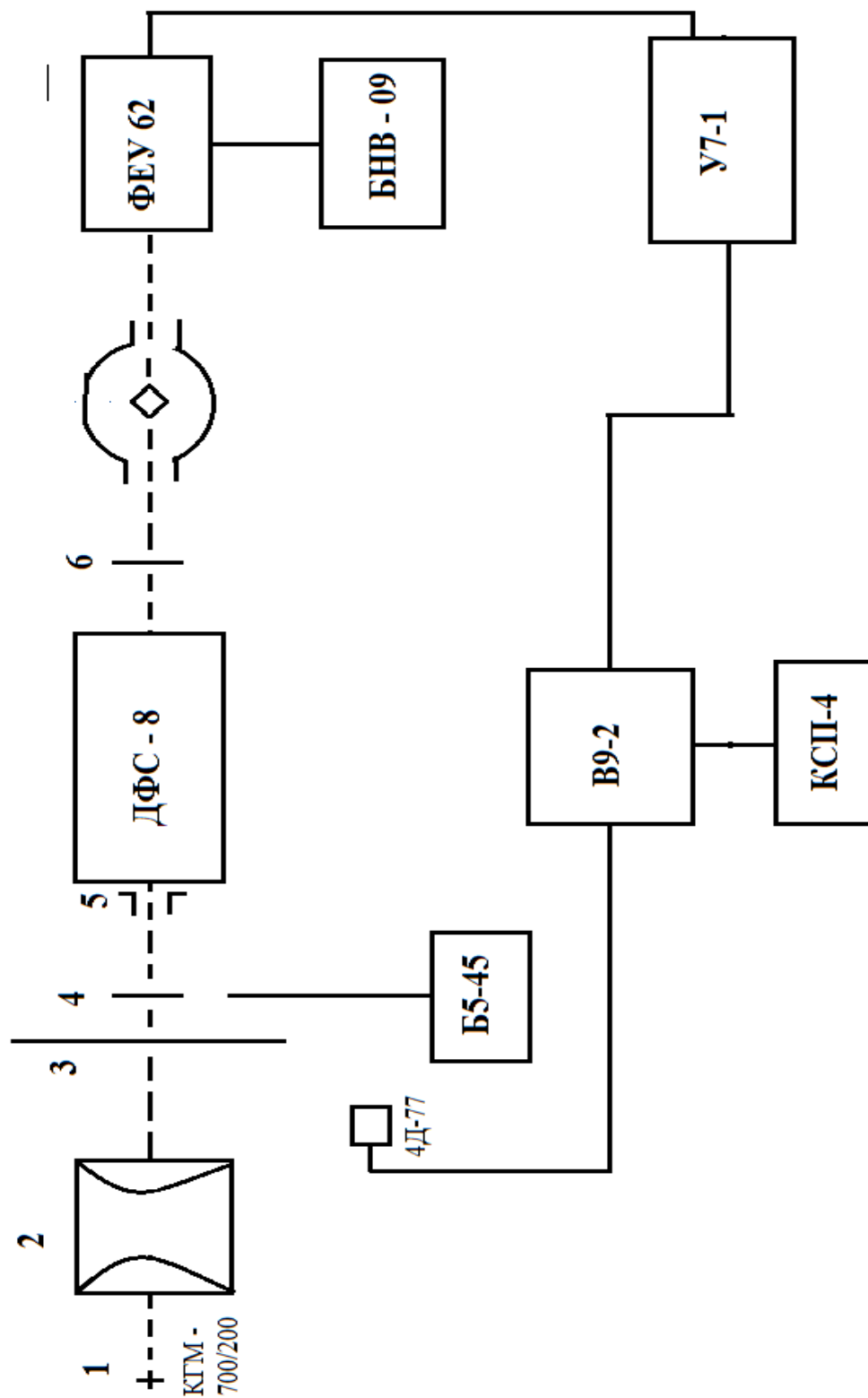


Рис. 2.1. Блок-схема спектральної установки для дослідження спектрів поглинання

лампи розжарювання з іодним циклом КГМ 220-500, КГМ 220-750 фокусувався відстанню 106 мм і світловим діаметром 52 мм на вхідну щілину дифракційного спектрографа ДФС-8. Перед вхідною щілиною були розміщені діафрагма (5) та змінні світлові фільтри (4). Для усунення розсіяного світла, модулятор світлового потоку (3) з фотоелектричним генератором опорної напруги (ГОН) частоти модуляції світлового потоку. Модуляція світлового потоку з часом, при частоті 900 Гц необхідна для роботи з посиленням змінного струму, а також для зменшення впливу ефекту моргання та постійного темного струму ФЕУ (119), здійснювалась обтюратором (3), який крутився з допомогою синхронного двигуна. Фотоелектричний ГОН складався з освітлювача (лампа розжарювання 6,3 В*0,28 А і скляна лінза $f=1,5$ см) і фотодіоду типу ФД-2, які розташовувались по обидві сторони диску обтюратора на його захисному кожусі, який міг повертатись відносно осі руху обертання диску обтюратора та фіксувався.

Після вихідної щілини спектрографа ДФС-8 промодульований монохроматичний промінь світла, який пройшов через квантову лінзу (6) ($f=14$ см) з допомогою світлодільного пристрою ділився на два променя. Світлодільний пристрій складався з довгофокусного сферичного дзеркала 3 ($f=20$ см), плоских дзеркал $З_1$, $З_2$ і $З_3$. Дзеркала $З_1$ і $З_2$ закріплені на каретці і можуть одночасно зміщуватись у напрямку поширення пучка світла. У фіксованих крайніх положеннях ці дзеркала направляють світловий потік через зразок або повз нього. Дзеркало $З_3$ проектує на зразок у нормальну величину зображення вихідної щілини спектрографа. Таким чином, перетин пучка в площині зразка має висоту 0,5-2 мм і визначається діафрагмою Гартмана, яка знаходиться біля вхідної щілини спектрографа. Ширина пучка задається величиною вихідної щілини і, завжди, менше 0,1 мм. Малий перетин пучка дозволяв виміряти пропускання невеликих зразків. Для зниження впливу оптичної різниці ходу двох променів і отримання порівняно однакових зображень пучків на плоских дзеркалах і фотокатоді ФЕУ кварцева лінза була вибрана з великим фокусом ($f=14,6$ см).

Вся робоча область спектру 0,6-2,5 мкм перекривалась фотомножником ФЕУ-62, розміщеним у сталюму циліндричному екрані і фотоопором ФСВ-16 АН.

Сканування спектру здійснювалось поворотом дифракційної решітки спектрографа ДФС-8 з допомогою швидкісного редуктора і синхронодвигуна. Необхідна швидкість сканування вибиралась з умови отримання мінімуму спотворень смуг поглинання за вимогами наведеними вище. Датчик міток довжин хвиль, механічно зв'язаний з пристроєм повороту дифракційної решітки, забезпечував запис маркерних міток довжин хвиль на діаграмній стрічці самописця.

Зразок, який досліджувався під час вимірювань як при 293 К, так і при 77 К знаходився у криостаті (7), який відкачувався до необхідного вакууму ($2 \cdot 10^{-3}$ Па). Зразки кріпились на хладопроводі креостата з кварцевими вікнами. В інтервалі 77-400 К температуру регулювали за допомогою пічки супротиву та вимірювали мідь-константиною термопарою. Для досягнення термічної рівноваги перед вимірами зразок тримали в креостаті 30-40 хвилин. Відхилення температури під час вимірювань не перебільшували ± 1 К.

Приймально-реєструюча частина спектральної установки, побудованої на основі спектрографа ДФС-8 складалася з основних пристроїв: приймально-підсилюваного, спектрографа, кінцевого пристрою, блоків живлення, контрольних пристроїв. Приймально-підсилювальний пристрій включає в себе приймачі випромінювання та селективні, прицевійні підсилювачі типу У 7-1 або У 2-8 призначені для підсилення від -1 мкВ до 1 мкВ. Діапазон частот лінійноперетворювальних напруг від 20 Гц до 200 кГц. В якості синхродетектора використовувався перетворювач напруг В9-2 з стрічкою частот перетвореної напруги від 20 Гц до 300 кГц і сталого часу від 0,5 до 10 секунд. Перетворений сигнал після синхронізатора записувався на самописці КСП-4 та одночасно поступав на цифро-друкувальний пристрій (ЦДП), створений на основі транскриптора Ф 5235 та ЕУМ 23. Нульове часове зрушення на частоті модуляції світлового потоку між напругою, яка керує і напругою сигналу, необхідне для правильної роботи синхродетектора, забезпечувалось поворотом ГОН на потрібний кут (у випадку роботи з підсилювачем У2-8) або резистором підстроювання фази перетворювача напруг В9-2 (у зв'язку роботи з підсилювачем У7-1).

Робота приймально-реєструючого пристрою контролювалась приладами-осцилографами СІ-68, СІ-76, цифровим вольтметром Щ4311.

Для живлення установки використовувались електронні стабілізатори Б2-2 і блоки живлення БНВ-09, Б5-45, стабільність яких була в проміжках 0,01% при вимірюванні напруги мережі на 10%. Перераховані блоки живлення забезпечували енергоживлення приймально-підсилювального пристрою, синхронізатора, лампи розжарювання, живлення ФЕУ. Абсолютна точність вимірювань скала 4% і відтворюваність 0,05%.

2.2. Спектри домішкового поглинання кристалів дифосфіду цинку-германію

В кристалах дифосфіду цинку-германію досліджувались, головним чином, спектри власного поглинання неподалік довгохвильового краю, а спектри домішкового поглинання досліджені недостатньо. Оскільки, останні є досить інформативними для знаходження енергетичного спектру локальних центрів, викликають цікавість дослідження домішкового поглинання в області більш довгих хвиль в порівнянні з краєм фундаментального поглинання, де можуть проявлятися більш або менш глибокі електронні стани, обумовлені власними дефектами і домішками.

Для досліджень використовувались кристали р-типу, отримані методом Бріджмена, товщина кристалів змінювалась в межах 0,5-3,0 мм. Вимірювання проводилось при 77 К і 300 К в межах 0,65-2,5 мкм.

На *рисунок 2.2* наведені спектри поглинання спеціально нелегірованих і термооброблених в парах цинку кристалів $ZnGeP_2$. Спектральний стан смуг наведено у *таблиці 1*.

При інтерпретації спектрів, за якими спостерігали, поглинання потрібно проаналізувати, можливі варіанти електронних переходів з участю центрів, обумовлених дефектами кристалічної структури. Враховуючи, що дифосфіду цинку-германію мають провідність р-типу, то найбільш реальними можуть бути переходи між валентною зоною і локальними рівнями, розміщеними неподалік зони провідності, а також переходи між рівнями, розміщеними неподалік валентної зони

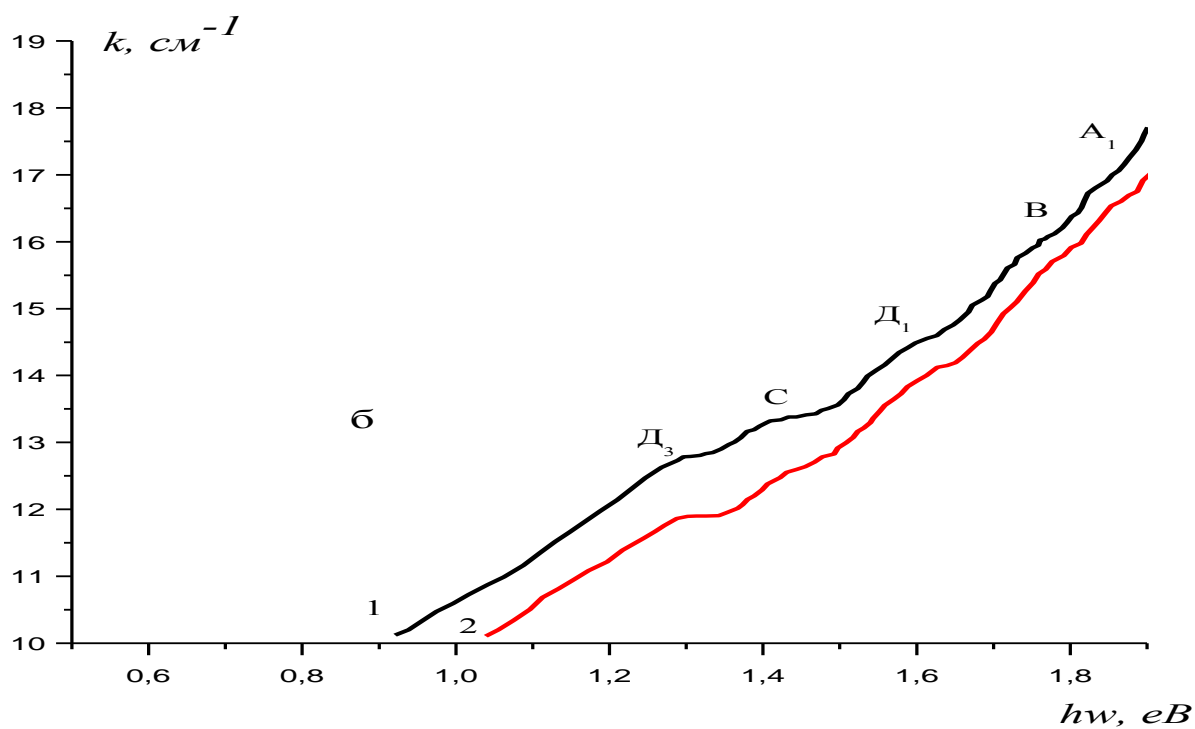
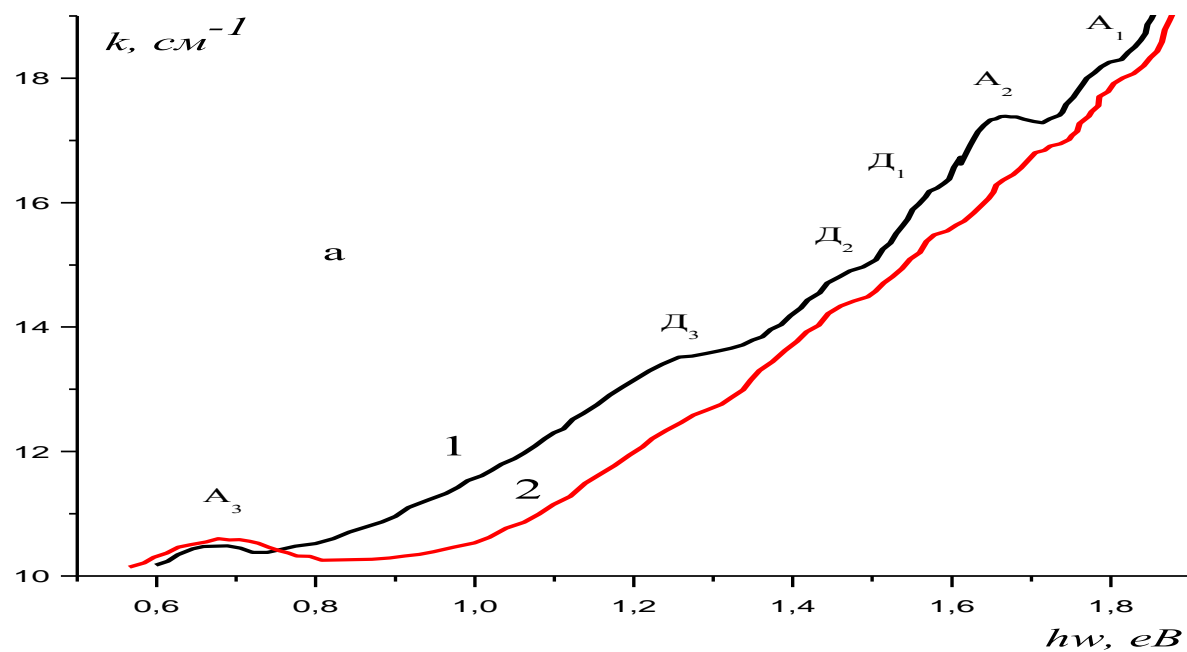


Рис. 2.2. Спектри поглинання вихідних (а) і відпалених в парах цинку (б) кристалів ZnGeP_2 T, К: 1 – 300 К, 2 – 77.

та зони провідності. Область енергій з достатньо великим поглинанням у випадку переходів акцепторного рівня – зона провідності визначається границями:

$$(E_q - E_D) < h\omega < E_q - E_D - E_v(\vec{k}_m) \quad (2.2.1)$$

де E_A - енергія іонізації локалізованого рівня, зв'язаного з акцепторним центром, а $E_c(\vec{k}_l)$ - енергія електрона з хвильовим вектором \vec{k}_l в зоні провідності, яка рахується від дна зони провідності. При переходах валентна зона – донорний рівень, область енергій з досить великим поглинанням визначається границями:

$$(E_q - E_D) < h\omega < E_q - E_D - E_v(\vec{k}_m) \quad (2.2.2)$$

де E_D - енергія іонізації локалізованого рівня, пов'язаного з донорним центром, а $E_v(\vec{k}_m)$ - енергія електрона з хвильовим вектором \vec{k}_m у валентній зоні.

Так як кристали дифосфіду цинку-германію мають провідність р-типу, то рівень Фермі знаходиться неподалік валентної зони і, відповідно, можна очікувати, що зі зниженням температури поглинання в смугах, зв'язаних з переходами між акцепторними рівнями і зоною провідності буде зникати внаслідок зменшення концентрації електронів на акцепторних центрах. Поглинання у смугах, зв'язаних з переходами між валентною зоною і локальними рівнями, розташованими неподалік зони провідності, навпаки, має слабо залежати від температури. Особливо сильну температурну залежність потрібно очікувати для тих смуг, які зв'язані з акцепторними рівнями, розташованими неподалік рівня Фермі. Слабка температурна залежність інтенсивностей смуг D_1 , D_2 , і D_3 дозволяє зв'язати їх з переходами валентна зона – рівні неподалік зони провідності. Зі зниженням температури смуга A_2 зменшується по інтенсивності, що дозволяє зв'язати її з переходами акцепторний рівень – зона провідності. Однозначно вказати тип переходу для смуги A_1 з температурної залежності є неможливим, тому що, не дивлячись на слабку температурну залежність, вона може бути зв'язана з дрібними акцепторами, рівні яких розташовані нище рівня Фермі. Приблизно, смугу A_3 можна зв'язати з переходами валентна зона – акцепторний рівень. Інтенсивність цієї смуги зі зниженням температури дещо зростає.

Таблиця 1.

Смуги	Вихідні зразки при Т, К		Відпалені в парах цинку при Т, К	
	77	300	77	300
A ₁	1,82	1,80	1,82	1,80
B	-	-	1,74	1,72
A ₂	1,69	1,67	-	-
D ₁	1,62	1,58	1,62	1,58
D ₂	1,49	1,46	-	-
C	-	-	1,44	1,41
D ₃	1,34	1,31	1,34	1,31
A ₃	0,72	0,72	-	-

Смуги A₁ і A₂ за енергетичним положенням співпадають з безструктурною смугою $h\omega = 1,55 - 1,75 \text{ eV}$, що виянилось при вимірюванні фотолюмінесценції. Автори даного дослідження припускають широку смугу $h\omega$ випромінювальним переходам на акцепторні рівні, в утворенні яких, на їх думку велику роль відіграють дефекти акцепторного типу і підрешітки германію. Для перевірки цього факту ми дослідили поглинання на кристалах, відпалених в парах цинку. Дослідженні на них спектри поглинання показали, що смуга A₃ після відпалювання практично зникає, а смуга A₁ слабне. Тому смуга A₃, скоріш за все, обумовлена вакансіями цинку, а не германію.

РОЗДІЛ III

Дослідження глибоких рівнів методом нелінійної спектроскопії поглинання

Дослідження поглинання світла дозволяє безпосередньо визначати енергетичний стан рівнів, а із закономірності поведінки спектрів домішкового поглинання при термічній обробці кристалів можна судити про природу центрів. Нові можливості для вивчення глибоких центрів дає метод лазерної спектроскопії насичення двоступінчатого поглинання. Він дозволяє визначити додатково ряд параметрів, у тому числі абсолютну величину і спектральне розподілення перерізу фотоіонізації та фото нейтралізації глибоких центрів.

У даному розділі представлені результати дослідження нелінійного поглинання в спеціально нелегірованих монокристалах $ZnGeP_2$, отриманих як методом Бріджмена, так і методом газотранспортних реакцій, а також, з метою виявлення природи глибоких центрів, підданих віджимання в парах цинку. Комплекс експериментів, до якого входять спектральні і світло інтенсивні виміри коефіцієнту нелінійного поглинання, дав можливість відділити вклад двостороннього поглинання через різні рівні у сумарні нелінійні втрати в кристалі і визначити їх параметри.

3.1. Двоступеневе поглинання через глибокі рівні

У процесі двоступеневого поглинання світла відбувається послідовне збудження електронів з валентної зони в зону провідності через глибокі домішкові або дефектні рівні у забороненій зоні. На відміну від власного двофотонного поглинання, кожний етап двоступеневого поглинання обумовлений реальними однофотонними переходами, як змінюють заселеність проміжкових локальних станів, і з'являється залежність двоступеневого поглинання від їх заповнення. Внаслідок порівняно великого часу життя локалізованих станів кожний етап двоступеневого поглинання може відбуватись роздільно у часі та просторі, тобто на різних локальних рівнях. Великий період життя локалізованих носіїв, не дивлячись на невелику їх концентрацію визначає конкурентну можливість двоступеневого поглинання з власним двофотоним.

Зупинимось на статистичному аналізі нелінійного поглинання через глибокі центри. Розглянемо напівпровідник з одним i - м енергетичним рівнем у забороненій зоні, для визначення з акцептором, і введемо наступні позначення: M - концентрація всіх центрів i - го рівня; m_0 - квазістаціонарні заповнення глибоких центрів, тобто концентрація незаповнених електронами центрів; $I(\omega)$ - інтенсивність зондуючого випромінювання; n , p - концентрація вільних електронів і дірок. Тоді для одиниці об'єму напівпровідника, за час dt при умові $\hbar\omega > E_g - E_i > E_i - E_v$, де $\hbar\omega$ - енергія зондуючого кванту, E_g - значення ширини забороненої зони і E_i - енергія іонізації рівня, отримаємо:

$dm_1 = \sigma(\omega)m_0I(\omega)dt$ - число електронів, які заповнили центри по каналу 1,

рис.3.1;

$dm_2 = \sigma^*(\omega)(M - m_0)I(\omega)dt$ - число електронів, які звільнили центри по каналу 2;

$dm_{1'} = \gamma_{1'}nm_0dt$ - число електронів, які заповнили центри по каналу 1';

$dm_{2'} = \gamma_{2'}p(M - m_0)dt$ - число електронів, які звільнили центри по каналу 2'.

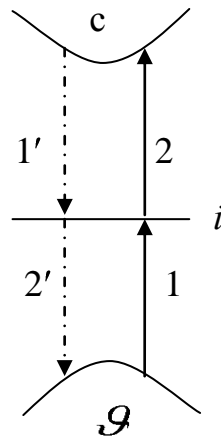


Рис. 3.1. Схема можливих оптичних переходів з участю глибокого рівня

Коефіцієнти $\sigma(\omega)$, $\sigma^*(\omega)$, $\gamma_{1'}$, $\gamma_{2'}$ мають такий сенс: $\sigma(\omega)$ - розріз фотоактивації, іонізації, глибоких центрів на частоті зондируючого випромінювання (σ_{gA} для акцептора або σ_{cD} для донора, $\sigma^*(\omega)$ - розріз фотонейтралізації глибоких центрів для зондируючого світла, δ_{cA} для акцептора або σ_{gD} для донора); $\gamma_{1'}$ ($\gamma_{2'}$) - ймовірність заповнення (звільнення) одного центру в одиницю часу по каналу 1' (2').

Якщо концентрація m_0 знаходиться у динамічній рівновазі, то

$$dm_1 + dm_{1'} = dm_2 + dm_{2'} \quad (3.1.1)$$

Звідки отримаємо квазістаціонарне заповнення глибоких центрів:

$$m_0 = \frac{\sigma^*(\omega) + \gamma_{2'} \cdot p \cdot M}{(\sigma(\omega) + \sigma^*(\omega)I(\omega) + \gamma_{1'}n + \gamma_{2'}p)} \quad (3.1.2)$$

Дія лазерного випромінювання буде змінювати m_0 по каналам 1 і 2: $dm = dm_2 - dm_{1'}$ та по каналам 1 і 2 на $dm' = dm_2 - dm_{1'}$. При нехтуванні dm' у порівнянні з dm отримаємо:

$$dm = [\sigma_n^*(\omega_n)(M - m) - \sigma_n(\omega_n)m]I_n(\omega_n)dt \quad (3.1.3)$$

де l – індекс, який відноситься до лазерного випромінювання.

Інтегруючи рівняння $dm = [\sigma_l^*(\omega_l)(M - m) - \sigma_l(\omega_l)m] I_l(\omega_l) dt$, отримаємо:

$$\int_{m_0}^{m_t} \frac{dm}{\sigma_l^*(\omega_l)(M - m) - \sigma_l(\omega_l)m} = \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt \quad (3.1.4)$$

$$m_{t_l} = (m_0 - \frac{\sigma_l^*(\omega_l)M}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)}) e^{-\frac{(\sigma_l + \sigma_l^*)}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt} + \frac{\sigma_l^* M}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \quad (3.1.5)$$

При дії зондуєного світла коефіцієнти поглинання на переходах 1 і 2 різні:

$$k_1 = \sigma(\omega)m_0, k_2 = \sigma^*(\omega)(M - m_0)$$

А це означає, що сумарний коефіцієнт поглинання дорівнює:

$$k = \sigma^*(\omega)M + \sigma(\omega) - \sigma^*(\omega) m_0 \quad (3.1.6)$$

Якщо дія на кристал лазерного випромінювання змінить заповнення глибоких центрів, то це приведе до зміни коефіцієнта поглинання:

$$\Delta k = \sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) (m_0 - \frac{\sigma_l^*(\omega_l)M}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)}) (1 - e^{-\frac{(\sigma_l + \sigma_l^*)}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt}) \quad (3.1.7)$$

Потрібно підкреслити, що формула

$$\Delta k = \sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) (m_0 - \frac{\sigma_l^*(\omega_l)M}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)}) (1 - e^{-\frac{(\sigma_l + \sigma_l^*)}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt})$$

справедлива при умові, що за час дії лазерного випромінювання заселеності глибоких центрів по каналам 1' і 2' можна знехтувати.

У конкретному випадку, коли $\delta_l^*(\omega_l) = 0$, формула

$$\Delta k = \sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) (m_0 - \frac{\sigma_l^*(\omega_l)M}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)}) (1 - e^{-\frac{(\sigma_l + \sigma_l^*)}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt})$$

матиме вигляд:

$$\Delta k = m_0 [\sigma^*(\omega) - \sigma(\omega)] (1 - e^{-\frac{\sigma(\omega)}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt}) \quad (3.1.8)$$

Вираз $\Delta k = \sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) (m_0 - \frac{\sigma_l^*(\omega_l)M}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)}) (1 - e^{-\frac{(\sigma_l + \sigma_l^*)}{\sigma_l^*(\omega_l) + \sigma_l(\omega_l)} \int_0^{t_l} I_l(\omega_l) dt})$ вказує на основні

закономірності процесу лазерної модуляції двоступеневого поглинання:

1. Спектральна залежність коефіцієнта нелінійного поглинання через глибокі рівні $\Delta k(\omega)$ визначається різним перерізом перерізу фото нейтралізації фото

активації центрів, що дає можливість одночасного визначення енергетичного положення глибоких центрів відносно обох сторін.

2. Світлоінтенсивнісна залежність коефіцієнта нелінійного поглинання від інтенсивності моделюючої підвіски $\Delta k(I_\lambda)$ має насичений характер, особливості насичення визначаються сумою $\sigma_\lambda^*(\omega_\lambda) + \sigma_\lambda(\omega_\lambda)$, а у конкретному випадку

$$\Delta k = m_0 \left[\sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) \right] \left(1 - e^{-\sigma(\omega_\lambda) \int_0^{t_\lambda} I_\lambda(\omega_\lambda) dt} \right),$$

лише, величиною σ_λ ; це дозволяє безпосередньо визначити цей параметр. Різниця закономірностей насичення двоступеневого поглинання від різних по природі центрів, дають можливість розділу їх вкладу у сумарне нелінійне поглинання по спектру для центрів з близькими енергіями активації.

Приведений до одиниці I_λ коефіцієнт нелінійного поглинання через глибокі рівні з врахуванням декількох каналів двоступеневого поглинання можна представити таким чином:

$$\beta^{ДСП}(\omega, I_\lambda) = \frac{\Delta k}{I_\lambda} = I_\lambda^{-1} \sum_i \beta_i(\omega, 0) I_{ki} \left[1 - e^{-I_\lambda I_{ki}^{-1}} \right] \quad (3.1.9)$$

де I_{ki} - критична інтенсивність випромінювання яка характеризує процес насичення ДСП через i центри. Крім того:

$$I_{ki} = \hbar \omega_\lambda \left[\Delta t_\lambda \sigma_i(\omega_\lambda) \right]^{-1} \quad (3.1.10)$$

де Δt_λ - тривалість лазерного імпульсу на його напіввисоті.

Розглянемо ослаблені інтенсивності зондируючого світла $I(\omega)$ у кристалі, збудженим двофотонно поглинаючим лазерним випромінюванням $I_\lambda(\omega_\lambda, t)$. Нехтуючи просторовою зміною інтенсивності $I_\lambda(z)$ у кристалі і процесами дифузії носіїв, а також, припустивши що $I(\omega) \ll I_\lambda(\omega_\lambda)$, можна отримати рівняння балансу у вигляді:

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dz} = \alpha_\omega + \beta_{\omega+\omega_\lambda} I(t) + \sigma_e(\omega) n_e(t) + \sigma_h(\omega) n_h(t)$$

$$\frac{dn_{e,h}(t)}{dt} = \frac{\beta_{2\omega_\lambda} I_\lambda^2}{2\hbar\omega_\lambda} - \frac{n_{e,h}(t)}{\tau_{e,h}^*(t)} \quad (3.1.11)$$

де α_ω - коефіцієнт лінійних втрат; $\beta_{2\omega_s}$ і $\beta_{\omega+\omega_s}$ - константи – двофотонного поглинання власного типу $\omega_s + \omega_s$ і $\omega_s + \omega_s$ і $\omega + \omega_s$; $\sigma_e(\omega)$ і $\sigma_h(\omega)$ - переріз поглинання фотонів $\hbar\omega$ вільними електронами і дірками з концентраціями n_e і n_h , та миттєвими часами життя τ_e^* і τ_h^* . Якщо не враховувати процеси рекомбінації, так як при використанні імпульсних лазерів часто діє відношення $\Delta t \ll \tau^*$, то коефіцієнт даного поглинання прийме вигляд:

$$\Delta\alpha_\omega(t) = \frac{1}{L} \ln \frac{T_\omega(0)}{T_\omega(I_s, t)} \quad (3.1.12)$$

де $T_\omega(0)$ - початкове оптичне пропускання кристалу; $T_\omega(I_s, t)$ - пропускання у момент t після дії лазерного імпульсу; L - товщина кристалу. Перший член в $\Delta\alpha_\omega(t) = \frac{1}{L} \ln \frac{T_\omega(0)}{T_\omega(I_s, t)}$ визначає внесок у наведене поглинання когерентного процесу двофотонного поглинання, і його тимчасова залежність, як можна бачити, повторює форму модулюючого лазерного імпульсу. Другий член визначає вклад некогерентного процесу, який затягнутий у часі і досягає максимуму лише з закінченням лазерного імпульсу за рахунок ефектів накопичення нерівносілля носіїв. При врахуванні процесів релаксації тимчасова залежність мала б спадаючий у часі вигляд з характеристичними часами. Спектральний прояв визначається спектром перерізу захвату фотонів носіями.

Значення $\Delta\alpha_\omega$ у момент часу, що співпадає з максимумом гауссового лазерного імпульсу $I_s(t)$, можна отримати інтегруванням виразу $\Delta\alpha_\omega(t) = \frac{1}{L} \ln \frac{T_\omega(0)}{T_\omega(I_s, t)}$ по гауссовій кривій:

$$\Delta\alpha_\omega = \beta_{\omega+\omega_s} I_{sA} + \frac{1}{2} \gamma_\omega I_{sA}^2 \quad (3.1.13)$$

де I_{sA} - амплітудне значення інтегральної щільності потужності лазерного випромінювання.

Таким чином, нехтуючи змінами амплітуди і формою імпульсу лазерного випромінювання при проходженні через збуджене середовище, отримаємо що вклад

нелінійного поглинання збільшується квадратично з ростом I_s , швидше від двофотонного поглинання з його лінійною залежністю від інтенсивності.

З врахуванням двофотонного, двоступеневого поглинання та ін., коефіцієнт нелінійного поглинання можна представити у вигляді:

$$\beta = \beta^{ДФП} + \frac{1}{2} \gamma I_s + I_s^{-1} \sum_i \beta_i(\omega, 0) I_{ki} \left[1 - e^{-I_s I_{ki}^{-1}} \right] \quad (3.1.14)$$

Для однозначної інтерпретації результатів двофотонної спектроскопії необхідно провести комплекс досліджень, які дозволяють визначити вклад від різних процесів нелінійного поглинання світла для кожного індивідуального вимірювання.

3.2. Експериментальні результати і обговорення

Дослідження однофотонного домішкового поглинання і рекомбінаційного випромінювання дали можливість виявити у монокристалах дифосфіду цинку-германію власні дефекти, а також приблизно вияснити енергетичне положення акцепторів – 0,13 еВ (A_1), 0,26 еВ (A_2), 0,57 (A_3), і донорів – 0,32 еВ (D_1), 0,44 еВ (D_2) і 0,59 еВ (D_3). Можна очікувати прояв даних енергетичних рівнів і в процесі нелінійного поглинання. Прослідкуємо за можливою спектральною залежністю коефіцієнта нелінійного поглинання. Оскільки, при $T=300$ К рівень Фермі розташований на відстані 0,50 еВ від валентної зони, то акцепторні рівні з енергіями іонізації 0,13 еВ і 0,26 еВ повністю заповнені електронами, а значить квазістаціонарне заповнення цих рівнів дорівнює нулю. Приймаючи до уваги, що $\hbar\omega_{\lambda} < E_g - E_i$, відповідно $\sigma_{\lambda}^*(\omega_{\lambda}) = 0$, і використовуючи

$$\Delta k = m_0 \left[\sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) \right] \left(1 - e^{-\sigma(\omega_{\lambda}) \int_0^{t_{\lambda}} I_s(\omega_{\lambda}) dt} \right) \quad \text{отримаємо, що коефіцієнт нелінійного}$$

поглинання для переходів валентна зона – дані акцепторні рівні дорівнює нулю. Для переходів валентна зона – акцепторний рівень A_3 , враховуючи, що $\hbar\omega < E_g - E_i$ і

$$\hbar\omega_{\lambda} < E_g - E_i, \text{ тобто } \sigma^*(\omega) = \sigma_{\lambda}^*(\omega_{\lambda}) = 0 \text{ тоді формула } \Delta k = m_0 \left[\sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) \right] \left(1 - e^{-\sigma(\omega_{\lambda}) \int_0^{t_{\lambda}} I_s(\omega_{\lambda}) dt} \right)$$

матиме вигляд:

$$\Delta k = -\sigma(\omega)m_0(1 - e^{-\sigma_a(\omega_a) \int_0^{t_a} I_a(\omega_a) dt}) \quad (3.2.1)$$

Як бачимо з даного рівняння, коефіцієнт нелінійного поглинання через глибокі рівні приймає від'ємне значення. Це явище відоме як нелінійне просвітлення. З підвищенням енергії зонду чого світла стають можливими переходи акцепторні рівні – зона провідності, та переходи валентна зона – донорні рівні. Для таких переходів, оскільки $\hbar\omega_a < E_g - E_i$, $\sigma_a^*(\omega_a) = 0$, а значить формула

$\Delta k = m_0 [\sigma^*(\omega) - \sigma(\omega)] (1 - e^{-\sigma(\omega_a) \int_0^{t_a} I_a(\omega_a) dt})$ і знак коефіцієнту нелінійного поглинання залежить від різності перерізів фото нейтралізації і фото активації.

При отриманні формули $\Delta k = \sigma^*(\omega) - \sigma(\omega) (m_0 - \frac{\sigma_a^*(\omega_a)M}{\sigma_a^*(\omega_a) + \sigma_a(\omega_a)}) (1 - e^{-\sigma_a(\omega_a) \int_0^{t_a} I_a(\omega_a) dt})$

ми знехтували змінами заселеності енергетичного рівня з допомогою каналів 1^1 і 2^1 *рисунк 3.2*. Проте дані оптичні переходи можуть суттєво впливати як на величину, так і на форму наведеного поглинання і просвітлення. Як було сказано вище, коефіцієнт нелінійного поглинання з участю домішкових рівнів може бути представлений наступним чином:

$$\Delta k = (\sigma^* - \sigma)\Delta m \quad (3.2.2)$$

де Δm - відхилення заповнення рівня від квазістаціонарного. У загальному випадку $\Delta m = f(n, p, \gamma_1, \gamma_2, \sigma, \sigma^*)$ і може бути більшим або меншим нуля. Відповідно і Δk може приймати додатне і від'ємне значення. При появі ролі каналів 1^1 і 2^1 , час рекомбінації τ великий, максимум сигналів наведеного поглинання буде досягатись через час τ , хоча у зв'язку з індивідуальним розкидом значень τ_i даний максимум буде розмитим.

Дослідження нелінійного поглинання проводились на кристалах, вирощених методом Бріджмена, і отриманих методом газотранспортних реакцій.

На *рисунку 3.2* представлені спектральні залежності нелінійного поглинання в монокристалах дифосфіду цинку-германію вихідних і після відпалювання у парах цинку, виміряні при $T=300K$. Криві 1 і 2 отримані шляхом вимірювання сигналу нелінійного поглинання при 25-30 нс, а 1^1 і 2^1 - при 200 нс після початку дії лазера. У

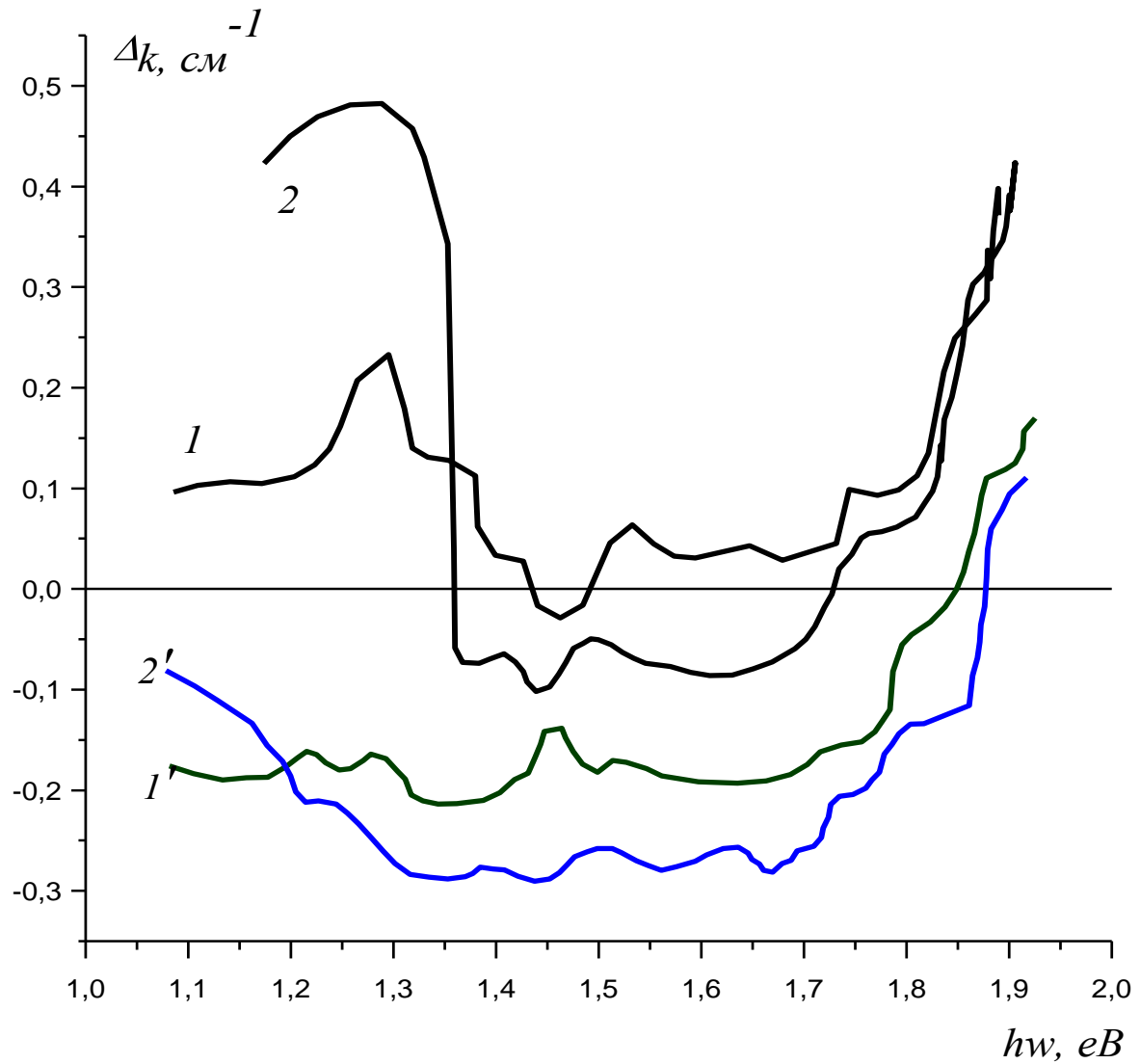


Рис. 3.2. Спектральні залежності коефіцієнтів наведеного поглинання і просвітлення в ZnGeP_2 .

1, 1' – вихідні;

2, 2' – відпалені в парах цинку;

1, 1' змінені при 25 нс після початку дії лазера;

2, 2' змінені при 200 нс.

$T = 300 \text{ K}$.

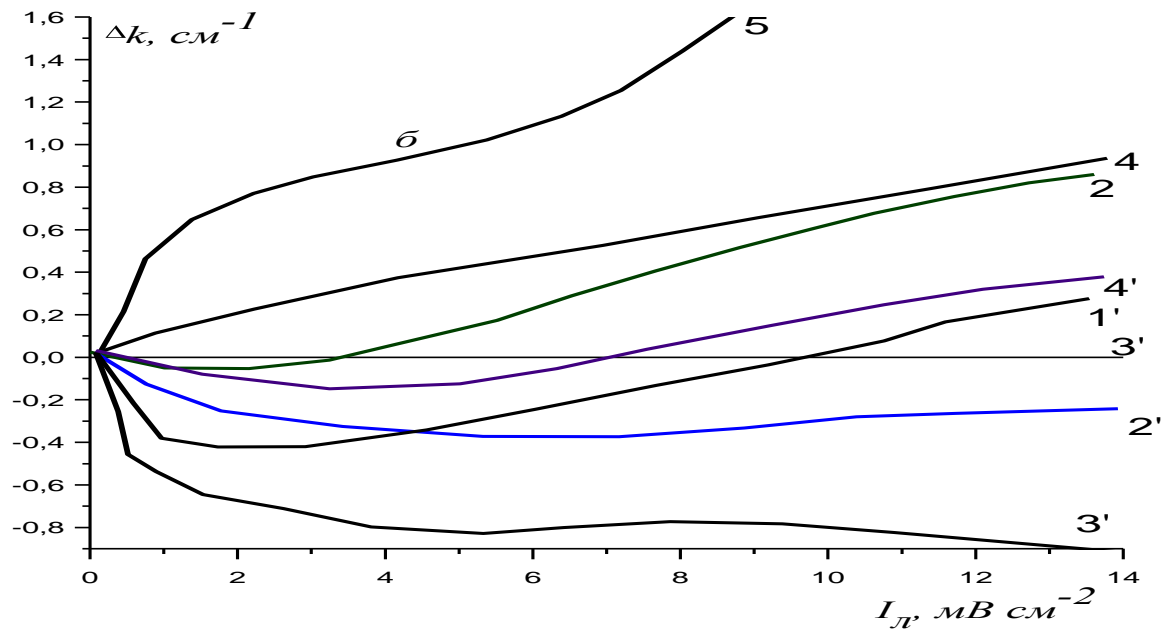
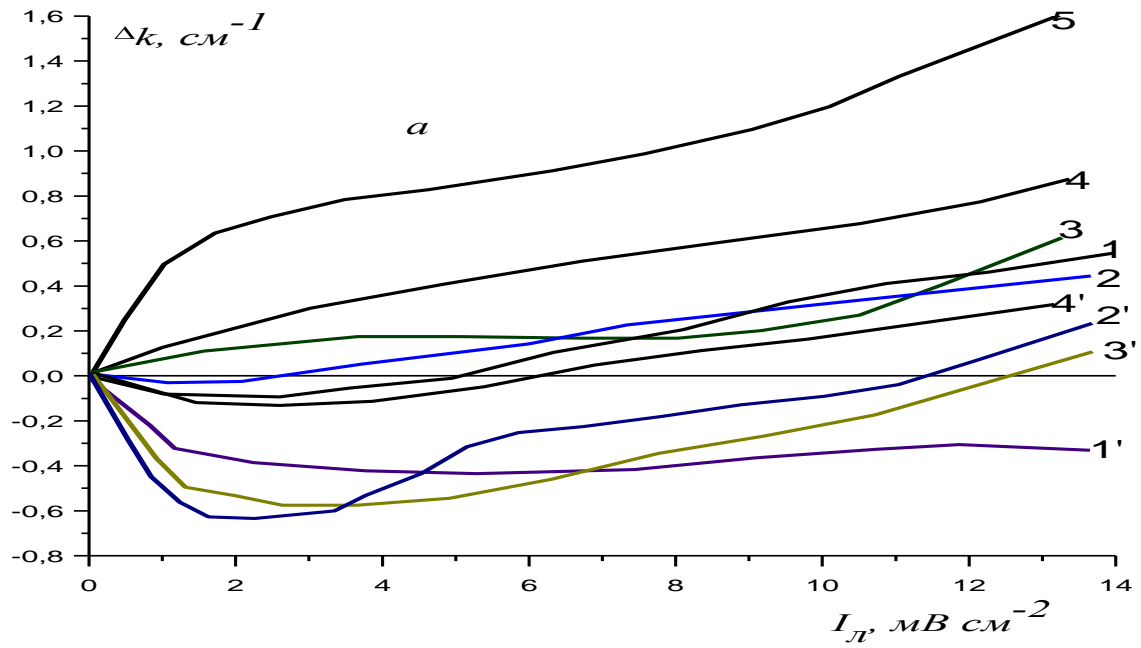


Рисунок 3.3. Залежність коефіцієнта НП від інтенсивності модулюючого лазерного випромінювання, при 300 К на вихідному (а) і відпалених в парах цинку (б) ZnGeP_2 у різних областях спектру.

$\hbar\omega$, еВ: 1, 1' - 1,24; 2, 2' - 1,32; 3, 3' - 1,41; 4, 4' - 1,67; 5 – 1,80.

1, 2, 3, 4, 5 – при 25нс після дії лазера.

1', 2', 3', 4' - при 200 нс після дії лазера.

спектрі нелінійного поглинання вихідних кристалів, отриманих методом Бріджмена, є вісім смуг додаткового поглинання з енергіями (визначеними у максимумі смуг): 1,28; 1,32; 1,40; 1,47; 1,60; 1,67; 1,72; 1,80 еВ. Спектральні залежності, отримані при 200 нс після початку дії лазера як у вихідних, так і у тих, які пройшли термообробку, кристалах характеризуються наявністю великого просвітлення. При чому його амплітуда зростає при віджиганні у парах цинку у порівнянні з вихідним кристалом. Характерно, що при віджиганні у парах цинку збільшується інтенсивність смуг поглинання з енергіями 1,28 еВ і 1,72 еВ, а також смуги просвітлення 1,40 еВ; інтенсивність смуг поглинання 1,47, 1,67 і 1,80 при термообробці зменшується. На *рисунку 3.3* представлені залежності коефіцієнта нелінійного поглинання від інтенсивності лазерного випромінювання як вихідних, так і тих які пройшли термообробку у парах цинку монокристалів дифосфіду цинку-германію. Світлоінтенсивнісні залежності мають складну форму, яка визначається конкуренцією нелінійного поглинання від цілого ряду глибоких центрів, причому, яка залежить від спектральної області вимірювання, та від термообробки кристалів (рисунк 3.3). Дані вимірювання проводились у широкому діапазоні інтенсивності модулюючого лазерного випромінювання з цілю знаходження швидко насичених вкладів у нелінійне поглинання від центрів з порівняно великими перерізами захватів.

ВИСНОВКИ

Після виконання роботи по дослідженню енергетичного спектра дефектів в напівпровідниках можна зробити такі висновки:

1. Одержані спектри поглинання свідчать про наявність глибоких центрів в забороненій зоні кристалів ZnGeP_2 .
2. Проаналізувавши результати досліджень з нелінійного поглинання для вихідних та відпалених в парах цинку кристалів ZnGeP_2 , енергетичне положення глибоких рівнів визначених з спектрів однофотонного поглинання корелює з енергетичним положенням відповідних рівнів в спектрах наведеного поглинання.
3. Аналіз спектрів як однофотонного так і наведеного поглинання для кристалів відпалених у парах цинку, свідчать що за рівень A_3 відповідають вакансії цинку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Горюнова Н.А. Складні алмазоподібні напівпровідники.- М: «Рад. радіо», 1968. – 268 с.
2. Яковенко А.А. Отримання і фізичні властивості з'єднання ZnGeP_2 . Автореферат канд. дис. Горький, 1977. – 16 с.
3. Тичина І.І., Федотов В.Г., Митюрєв В.К., Чернявський В. П., Бичков А.Г. Універсальна установка для синтезу і кристалізації напівпровідникових речовин. – ПТ, 1967, №2, с. 188 - 191.
4. Ріст кристалів/Під ред. Гудмана К., т.І. – М.: Світ, 1977, - 362 с.
5. Масагутова Р.В. Дослідження впливу дефектів решітки на властивості кристалів монокристалів ZnGeP_2 – Автореферат канд. дис., Ташкент, 1981, – 22 с.
6. Єпіфанов Г. І. Фізичні основи мікроелектроніки. М.: Радянське радіо, 1971, - 374 с.
7. Шалімова К. В. Фізика напівпровідників. М.: Енергія, 1976, - 417 с.
8. Гаман Н. І. Фізика напівпровідникових пристроїв. Томськ. Видавництво Томського університету, 1989, - 335 с.
9. Случинська І. А. Основи матеріалобачення і технології напівпровідників. М.: Лібрус, 2002, - 376 с.
10. Кіттель І. Квантова теорія твердого тіла. – М.: Світ, 1967, – 491 с.
11. Харрісон У. Теорія твердого тіла. – М.: Світ, 1978, – 616 с.
12. Ансельм А. І. Введення в теорію напівпровідників. – М.: Світ, 1965, – 588 с.
13. Бір Г.А., Пікус Г.Е. Симетрія і деформаційні ефекти в напівпровідниках. – М.: Наука, 1972, – 583 с.
14. Каллуей Дж. Теорія енергетичної зонної структури. – М.: Світ, 1969, – 354 с.
15. Рудь Ю.В., Масагутова Р.В. Експериментальні дослідження процесів процесів легування ZnGeP_2 власними дефектами. – Фіз. і техн. напівпровідників., 1980, т.І4, с. 2065-2066.
16. Болеста Іван Фізика твердого тіла.- Львів: Вид-во ЛНУ, 2003.- 480с.

17. Федорченко Адольф Михайлович Теоретична фізика.- К.: Вища школа, 1993.
18. Осипов Олексій Юхимович Статистична фізика в задачах.- Запоріжжя: ЗДУ, 2002.- 49с.
19. Цмоць Володимир Михайлович Молекулярна фізика.- Дрогобич: Коло, 2005.- 358с.
20. Яковенко А.А. Отримання і фізичні властивості з'єднання ZnGeP_2 – Канд.дис., Ленінград, 1977, - 219 с.
21. Машовець Т.В. Термодефекти в напівпровідниках. – Фіз. і техн. напівпров. 1982, т.16, в.І, с. 3-18.
22. Машовець Т.В. Термодефекти в напівпровідниках. – Фіз. і техн. напівпров. 1982, т.16, в.І, с. 25-30.
23. Горюнова Н.А. Складні алмазоподібні напівпровідники.- М: «Рад. радіо», 1968. – 280 с.
24. Яковенко А.А. Отримання і фізичні властивості з'єднання ZnGeP_2 . Автореферат канд. дис. Горький, 1977. – 23 с.
25. Каллуей Дж. Теорія енергетичної зонної структури. – М.: Світ, 1969, – 360 с.
26. Рудь Ю.В., Масагутова Р.В. Експериментальні дослідження процесів процесів легування ZnGeP_2 власними дефектами. – Фіз. і техн. напівпровідників., 1980, т.І4, с. 2070-2073.
27. Лодіз Р., Паркер. Ріст монокристалів. – М.: «Світ», 1974, - 540 с.
28. Шефер Г. Хімічні транспортні реакції. – М.: «Світ», 1964, - 189 с.
29. Чечік В.І. Електронні множники. – М.: ГПТЛ, 1957, -323 с.
30. Тарасов К.І. Спектральні прилади. Л.: Машинобудівництво, 1977,- 866 с.
31. Бонч-Бруевич В.Л., Калашніков С.Г. Фізика напівпровідників – М.: «Наука», 1977, с. 576 - 583.
32. Бонч-Бруевич В.Л., Калашніков С.Г. Фізика напівпровідників – М.: «Наука», 1977, - 587 с.