

І.І. Пацкун, Л.М. Маркович

Лазерна спектроскопія GaP, вирощеного з розчину-розплаву в Ga з використанням тиглів і трубок із синтетичного корунду, і опроміненого протонами

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова
вул. Пирогова, 9, м. Київ, 01601, E-mail: rec@npu.kiev.ua

При опроміненні спостерігається поява двох нових домішкових рівнів енергії Γ і s і зникнення e і d -рівнів. Центри s – аналоги центрів V_2 , а центри Γ є аналогами V_4 -центрів в KCl. s -центри складаються із двох вакансій гелію, одного іонізованого донорного центра e та однієї дірки. Центром e може бути або міждомішковий атом решітки, або домішковий атом P_{Ga} . Γ -центри – складаються із двох вакансій Ga, іонізованого атому кисню d , який займає місце фосфору, та дірки. Побудована таблиця енергетичних рівнів домішкових центрів неопромінених і опромінених протонами зразків GaP, в якій приведені критичні точки першого роду та відповідні їм точки і вісі симетрії зони Брілюена кристалу.

Ключові слова: лазерна спектроскопія, корунд, домішкові центри.

Стаття постуила до редакції 29.09.2003; прийнята до друку 07.06.2004.

Вивчення процесів виникнення радіаційних дефектів і їх впливу на оптичні властивості напівпровідників приваблюють до себе увагу багатьох дослідників. Результати цих досліджень мають не тільки принципове значення, але й визначають успіхи в розв'язанні практично важливих задач. На відміну від традиційних оптичних методів поглинання, метод сучасної лазерної спектроскопії напівпровідників володіє високою чутливістю і роздільною здатністю. Він дозволяє виявляти дефекти з концентрацією 10^{13} см^{-3} [1].

Досліджувані кристали вирощувались із розчину-розплаву в Ga з використанням тиглів і трубок із синтетичного корунду і опромінювались протонами. Зразки були однофазними. Ідентифікація одержаних кристалів проводилась за допомогою рентгенографічного аналізу, а однофазність контролювалась за розробленою нами методикою. Дебаєграми відповідали структурі цинкової обманки. Результати дослідження лауєграм добре узгоджувались з результатами дослідження порошкових рентгенограм. Всі неопромінені кристали мали електронну провідність. Тип провідності встановлювався методом Холла. Опромінення зразків проводилось протонами з енергією 2 МеВ при кімнатній температурі.

Вимірювання проводились при кімнатній температурі на описаній в роботі [2] установці. Експериментально проводилось вимірювання зміни коефіцієнта поглинання зондувального або пробного випромінювання з частотою ω_2 $\Delta K(\omega_2, t)$ під впливом

на кристал хвилі накачування з частотою ω_1 . Хвилею накачування являлось випромінювання неодимового лазера на ітрій-алюмінієвому гранаті з модульованою добротністю, а пробною хвилею – випромінювання ксенонової лампи. Час висвічування лазерного імпульсу 31 нс, а тривалість висвічування ксенонової лампи – 200 мкс. Експериментально $\Delta K(\omega_2, t)$ визначалось за формулою [3]:

$$\Delta K(\omega_2, t) = \frac{1}{z} \ln \frac{1}{1 - \Delta N(\omega_2, t) / H_0(\omega_2)}, \quad (1)$$

де $z = 1,82$ мм – товщина зразків, через які проходили пучки ω_1 і ω_2 світла, $H_0(\omega_2)$ – обумовлене дією на кристал зондувального світла відхилення на екрані осцилографа електронного пучка від нульового рівня в початковий момент дії лазерного імпульсу ($t_0 = 0$), $\Delta N(\omega_2, t)$ – зумовлене збудженням кристалу імпульсом накачування відхилення від $H_0(\omega_2)$ при $t > 0$.

На рис. 1 приведені одержані на опромінених протонами (1) зразках осцилограми $\Delta N(\omega_2, t)$ при $\hbar\omega_2 = 1,95$ еВ, $q_1 \parallel q_2 \parallel c \perp e_1 \parallel e_2$ і інтенсивності лазерного імпульсу в його максимумі $I_1 = 10$ МВт·см⁻², де q_1 і q_2 – хвильові вектори, а e_1 і e_2 – вектори лінійної поляризації відповідно хвилі накачування ω_1 і пробної хвилі ω_2 , c – вектор оптичної вісі кристалу. Якщо в забороненій зоні знаходяться глибокі центри f , то зміна коефіцієнта домішкового зонного однофотонного поглинання виражається формулою [1]

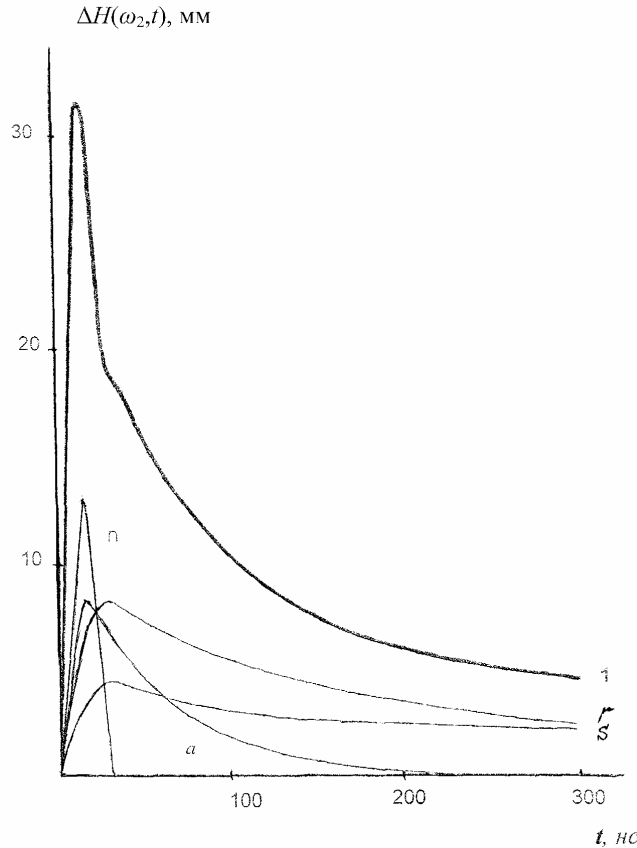


Рис. 1. Осцилограма $\Delta H(\omega_2, t)$, отримана на кристалах GaP, які були вирощені із розчину-розплаву в Ga з використанням тиглів і трубок із синтетичного корунду і опромінених протонами, в точці $\hbar\omega_2 = 1.95$ eV при $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ і $I_1^{M.3} = 10$ МВт·см⁻². a-, r-, s- – складові осцилограми 1.

$$\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t) = N_f (\sigma'_{vf} - \sigma''_{fc}) \left(\rho_{ff}(0) - \frac{\sigma'_{vf}}{\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}} \right) \delta_f(t_f^e) \quad (2)$$

де N_f – концентрація f-центрів, σ' і σ'' – перерізи поглинання відповідно лазерного і зонduючого світла на вказаних переходах, $\rho_{ff}(0)$ – заселеність f-центрів в момент часу $t_0 = 0$,

$$\delta_f(t_b) = \eta_f \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma'_{vf} + \sigma'_{fc}}{\hbar\omega_1} I_1 t_f^e \right) \right], \quad (3)$$

де t_f^e – час в межах ширини лазерного імпульсу, за який f-складова осцилограми $\Delta H_f(\omega_2, t)$ відхиляється від прямолінійності, t_b – час вимірювання осцилограми, $\eta_f = \Delta H_f(\omega_2, t_b) / \Delta H_f(\omega_2, t_f^e)$. З (2) і (3) видно, що інтенсивнісні залежності, зумовлені зміною заселеності f-центрів, являються експоненціальними.

Вимірювання інтенсивнісних залежностей $\Delta K(\omega_2, t_b) = f(I_1)$ проводились при $t_b = 35$ нс і $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$, при значеннях $\hbar\omega_2$ від 1,25 до 2,25 eV через інтервал $0,005 \div 0,02$ eV. На рис. 2 приведені інтенсивнісні залежності, одержані в точці $\hbar\omega_2 = 1,40$ при $t = 35$ нс, $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ на опроміненому протонами (2) зразку GaP. Для одержання спектральних залежностей використовувались інтенсивнісні залежності. Спектральні залежності для

опромінених протонами (1) зразків приведені на рис. 3. Позначені буквами спектри являються складовими спектра 1, які були одержані за значеннями відповідних інтенсивнісних складових. Спектри одержані при $t_b = 35$ нс, $I_1 = 10$ МВт·см⁻² і $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$. Інтенсивнісні і спектральні залежності проведені по усередненим експериментальним точкам, які являються усередненням десятків вимірювань. Довірчі інтервали відповідають довірчій імовірності 0,8.

Одержані на неопромінених зразках інтенсивнісні залежності розкладаються по всьому спектру на три експоненціальні складові з максимумами згинів при $I_1^{M.3} = 8$ (a); 0,7 (e) і 13 МВт·см⁻² (d). На опромінених протонами зразках проявляються три експоненціальні складові з $I_1^{M.3} = 8$ (a); 10 (r) і 6 МВт·см⁻² (s). На рис. 1 буквами позначені складові осцилограми, які були одержані шляхом розкладання на складові інтенсивнісних залежностей при $t = 10; 15; 20; 25; 31; 35; 40; 45; 50; 65; 80; 100; 150; 200; 300$ нс.

Складна структура складових спектрів залежить від спектральних залежностей $\sigma''_{vf}(\omega_2)$ і $\sigma''_{fc}(\omega_2)$ в формулі (2), які являються пропорційними густині станів електронів в зонах. Тому особливі точки першого роду M_0 -типу проявлятимуться на спектрах

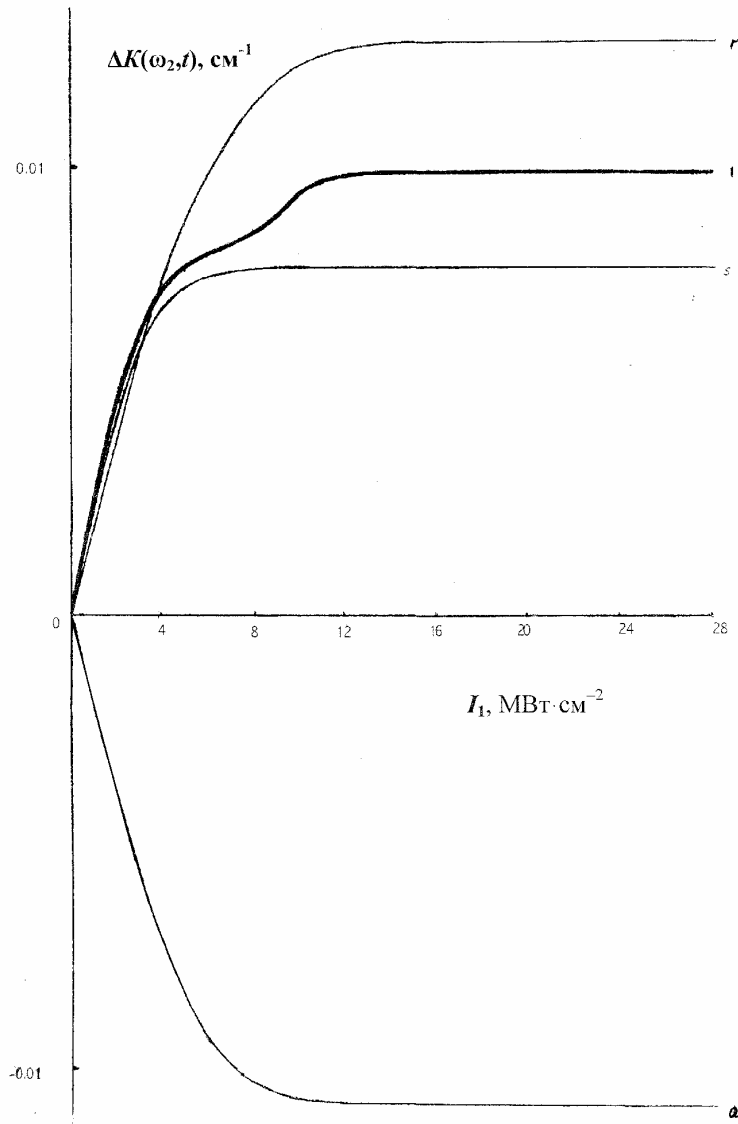


Рис. 2. Інтенсивнісна залежність $\Delta K(\omega_2, t) = f(I_1)$ опроміненого протонами кристала GaP в точці $\hbar\omega_2 = 1.40$ eV при $I_1^{M.3} = 10$ MBT·cm⁻², $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ і $t = 35$ нс. *a*-, *r*-, *s*- – складові інтенсивнісної залежності 1.

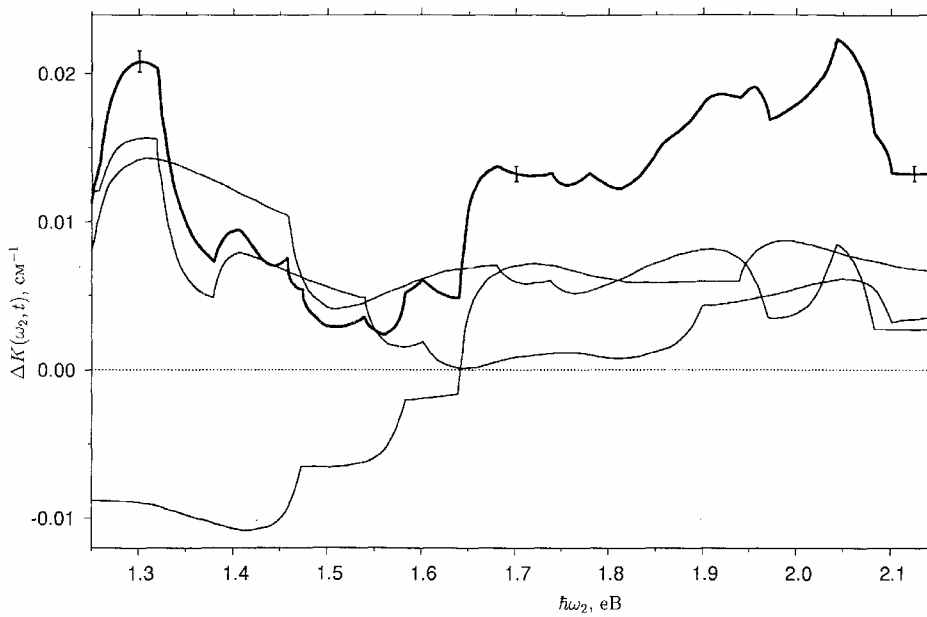


Рис. 3. Спектральна залежність $\Delta K(\omega_2, t) = \varphi(\hbar\omega_2)$ опроміненого протонами кристала GaP при $t = 35$ нс, $I_1^{M.3} = 10$ MBT·cm⁻² і $\mathbf{q}_1 \parallel \mathbf{q}_2 \parallel \mathbf{c} \perp \mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$. *a*-, *r*-, *s*- – складові спектральної залежності 1.

f у вигляді сходинок вгору або вниз у високочастотну область, а точки M₃-типу – у вигляді таких же сходинок, але в низькочастотну область. Положення початку таких сходинок на спектрі $\Delta K_f^{(1)}(\omega_2, t_b) = \varphi(\hbar\omega_2)$ відповідає енергетичній відстані особливих точок першого роду в зонах від дефектних рівнів енергії f в забороненій зоні. На спектральних складових d, s проявляються по дві точки M₀-типу, відповідно: 1,41 і 1,53 eV; 1,26 і 1,38 eV. Відстані між цими точками дорівнюють спин-орбітальному розщепленню валентної зони [4]. Отже, домішкові рівні енергії в забороненій зоні d, s знаходяться на відстані 1,41 і 1,26 eV від вершини валентної зони. Ці центри лазерним імпульсом з енергією квантів $\hbar\omega_1 = 1,17$ eV спустошуються, так як ширина забороненої зони при кімнатній температурі $E_g = 2,26$ eV. Знаючи енергетичну глибину залягання в забороненій зоні енергетичних рівнів d і s, було визначено за початковими положеннями сходинок і їх характером глибини залягання в зоні провідності і у валентній зоні особливих точок Ван-Хова і їх тип. Відстані d і s від дна зони провідності відповідно рівні 0,87 eV і 1,02 eV. Глибини дефектних рівнів енергії a, r визначались шляхом співставлення

структури відповідних їм спектрів з глибинами залягання особливих точок першого роду в V- і C-зонах. Одержані результати приведені в таблиці 1.

Порівнюючи результати, одержані на неопромінених і опромінених протонами кристалах бачимо, що при опроміненні спостерігається поява двох нових домішкових рівнів енергії r і s, а також зникнення e і d-рівнів енергії, які проявлялись на неопромінених зразках. Найпростішим типом дефектів при радіаційному опроміненні є вакансія і атом між вузлами (дефекти Френкеля). Для того, щоб атом перейшов між вузла, частинка, яка налітає, повинна мати енергію не меншу від “порогової” E_p . Сукупність даних, одержаних із дослідів, показують, що радіаційні дефекти мають складний спектр. Найбільш повно вивчені створювані радіацією дефекти в лужноалюїдних кристалах [5-7]. В напівпровідниках створення радіаційних дефектів вивчене менше. Найпростішими типами центрів забарвлення є F-центри, які складаються з електрона і аніонної вакансії. Можуть виникати також комбінації F-центрів. Крім того, під впливом опромінення частинками можуть також виникати і катіонні вакансії. Центри з катіонними вакансіями були

Таблиця 1

Зона	Точки відліку глибин залягання особливих точок першого роду і домішкових рівнів енергії	Глибина залягання особливих точок першого роду і домішкових рівнів енергії, eV		Типи особливих точок першого роду і позначення домішкових рівнів		Позначення точок і осей симетрії зони Бриллоена, які належать особливим точкам першого роду
		Неопромінені зразки	Опромінені протонами зразки	Неопромінені зразки	Опромінені протонами зразки	
Зона провідності		1,29		M ₃		Δ
		0,88		M ₃		
Заборонена зона		0,58		M ₀		Λ L ₆ Γ ₆ X ₇ X ₆
		0,52		M ₀		
		0,30		M ₀		
		0,00		M ₀		
Заборонена зона		-0,44		e		
		-0,87	-1,02	d	s	
			-1,16		r	
			-1,64	a	a	
Заборонена зона		1,85		e		
		1,41		d		
			1,26		s	
			1,13		r	
Валентна зона		0,63	0,62	a	a	Γ ₈ Γ ₇ L _{4,5} L ₆
			0,00		M ₀	
			-0,12		M ₀	
Валентна зона			-0,84		M ₃	Γ ₈ Γ ₇ L _{4,5} L ₆
			-0,95		M ₃	

названі V-центрами. V_1 -центри складаються з катіонної вакансії і дірки; V_2 -центри – асоціація двох V_1 -центрів; V_3 -центри – асоціація двох катіонних вакансій і однієї дірки; V_4 -центри – асоціація двох катіонних, однієї аніонної вакансії і дірки. З міркувань, що базуються на збереженні заряду, ясно, що деякі типи V-центрів повинні створюватись однозначно з F-центрами, які виникають при опроміненні. V- і F-центри мають збуджені стани поблизу вершини валентної зони і дна зони провідності. При переході електрона або дірки із основного стану в збуджений стан спостерігаються смуги поглинання. Для KCl V-смугами поглинання є смуги з максимумами: 3,48 eV (V_1); 5,37 eV (V_2); 5,83 eV (V_3) і 4,85 eV (V_4). Ширина забороненої зони KCl $E_g = 9,44$ eV.

В роботах [6,7] розглядалась також зміна властивостей вузькозонних напівпровідників під дією важких заряджених частинок. Було виявлено, що поява при опроміненні глибоких дефектних рівнів енергії обумовлено взаємодією структурних точкових дефектів з домішками, зокрема з киснем. В результаті такої взаємодії створюються асоціації, які характеризуються визначеними енергіями зв'язку. Методами спінового парамагнітного електронного резонансу в кремнії n-типу, який опромінювався швидкими електронами, було встановлено, що вакансія, яка виникає внаслідок виходу зміщеного атому з вузла, переміщується в область напруження поблизу атому кисню, який займає положення між вузлами [6]. Імовірно, вакансія діє як акцепторний центр, який захоплює неспарений електрон. В роботі [8] на легованих напівпровідниках виявлений механізм електростатичної нестійкості, який ґрунтується на тому, що народження багатократного іона поруч з позитивно зарядженим домішковим іоном дозволяє ефективно здійснювати викидання іонів з вузлів кристалічної решітки в міжвузли з народженням френкелівських дефектів. В оптимальних умовах цей домішково-іонізаційний механізм створює в легованих напівпровідниках френкелівські дефекти у великій кількості, ніж надпороговий механізм ударних зміщень. Ці експерименти показали, що в регулярних ділянках

напівпровідникових кристалів дефектоутворення малоефективне, тоді як біля заряджених домішок і біля поверхні кристалу, тобто при наявності виділених напрямків для розвитку дефектоутворення, дефектоутворення дуже дієздатне. При великих дозах опромінення частинками радіаційні дефекти вступають у взаємодію один з одним і з дорадіаційними дефектами, що призводить до створення складних асоціацій.

При співставленні глибин залягання s- і g-домішкових енергетичних рівнів, що виникають при опроміненні GaP протонами, з оптичними переходами в KCl, бачимо, що рівні s і g знаходяться в добрій узгодженості з енергетичними рівнями відповідно V_2 - і V_4 -асоціацій. Враховуючи, що міжвузловий атом – донор, вакансія – акцептор, а також збіг співвідношень енергетичних глибин дефектних рівнів енергії s і g до ширин забороненої зони GaP і відношень енергетичних рівнів V_2 - і V_4 -асоціацій до ширини забороненої зони KCl, ми приходимо до висновку, що s-центри є аналогами V_2 -центрів, а g-центри – аналоги V_4 -центрів. В цьому випадку s-центри можуть складатися із двох вакансій галію, одного іонізованого донорного центра e і однієї дірки. Центром e може бути або міждомішковий атом решітки GaP, або домішковий атом, в тому числі P, на місці Ga. В зв'язку зі зникненням в опроміненні протонами зразках d-дефектних рівнів, які приписуються домішкам кисню [4], g-центри можна інтерпретувати як асоціації, що складаються з двох вакансій Ga, іонізованого атома кисню, який знаходиться на місці фосфору, і дірки.

В роботі [9] приведена схема локальних центрів і електронних переходів в GaP, на якій зображено донорний дефектний рівень в забороненій зоні на глибині $E_c - 0,43$ eV. Природа цих центрів невідома. Цей рівень дуже близький до нашого дефектного рівня e, який спостерігається на неопроміненні протонами кристалах і який також слабо проявляється на опроміненні зразках.

- [1] А. Байдуллаева, П.Е. Мозоль, И.И. Пацкун, Е.Л. Сальков, И.В. Фекешгази. Способ неразрушающего контроля концентрации глубоких примесей в твердых телах. – *Авт.свид. № 990026*. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СРСР 14 сентября 1982 г.
- [2] И.И. Пацкун. Амплитудная модуляционная спектроскопия нерезонансного и резонансного двухфотонного поглощения в дифосфиде цинка // *Квантовая электроника*, “Наукова думка”, К., Вып. 45, сс. 3-30 (1993).
- [3] И.И. Пацкун, А.В. Рыбалко. Двухфотонная спектроскопия ZnSiP₂ // *Оптика и спектроскопия*, 1(87), сс. 56-61 (1999).
- [4] А.Э. Юнович. Излучательная рекомбинация и оптические свойства фосфида галлия *Излучательная рекомбинация в полупроводниках*. Сб. статей / Под. ред. Я.Е. Покровского. Наука, М. 304 с. (1972).
- [5] Ч.Б. Луцик, А.Ч. Луцик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*. Наука, М. 262 с. (1989).
- [6] В.С. Вавилов. *Действие излучений на полупроводники*. Гос. издат. физ.-мат. литературы, М. 263 с. (1963).
- [7] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. *Действие излучений на полупроводники*. Наука, М. 190 с. (1988).
- [8] М.И. Клиндер, Ч.Б. Луцик, Т.В. Машовец и др. // *УФН*, 3(147), сс. 523-558 (1985).

- [9] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравновесные процессы в фотопроводниках*. “Наукова думка”, К. 264 с. (1981).

I.I. Patskun, L.M. Markevich

Laser Spectroscopy GaP, brought up from a Solution - расплава in Ga with use тиглей and трубок from Synthetic корунда, and Irradiated by Protons

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

At an irradiation the occurrence two new примесных of levels of energy r and s both disappearance e and d-levels is observed. The centres s – analogues of the centres V_2 , and centres r are analogues of the V_4 -centres in KCl. The s-centres consist of two vacancies He, one ionised донорного of the centre e and one дырки. The centre e can be or межпримесной atom of a lattice, or примесной atom PGa. the r-centres consist of two vacancies Ga, ionized atom of oxygen d, which borrows(occupies) a place of phosphorus, and дырки. The table энергетических of levels примесных of the centres of the samples, not irradiated and irradiated with protons GaP, is constructed, in which the critical points of the first sort and respective them both points and axes of symmetry of a Brilluen's zone of a crystal are given.