

УДК 539.2

Канд. физ.-мат. наук ЩЕРБАК Я. Я. (ДонНТУ)

## **РАСЩЕПЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИЗОЭЛЕКТРОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

Твердые растворы полупроводников  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$  находят широкое применение в технике, поскольку с изменением состава раствора многие их характеристики можно направленно изменять. К ним относятся ширина запрещенной зоны, проводимость, оптические, и другие свойства. Поскольку эти свойства определяются энергетическим спектром системы, актуальной является задача его изучения.

Теоретически роль примесей в образовании дополнительных «примесных» состояний энергетического спектра, а также «хвостов» зон обстоятельно изучена Лифшицем [1].

В ряде же случаев для объяснения экспериментально наблюдаемых свойств полупроводников и их растворов, недостаточно тех представлений об энергетическом спектре, которые следуют из этих работ. Так, в работе [2] особенности края поглощения в системе  $CdTe:Se$ , объясняют исходя из представлений о снятии вырождения валентной зоны при  $\vec{k} = 0$  ( $\vec{k}$  - волновой вектор) полем дефектов упаковки.

В работах [2,3] наблюдаемые аномалии в термоэлектрических и оптических свойствах растворов  $PbTe:SnTe$ ,  $PbSe:PbS$  также объясняются исходя из модели двух валентных зон («тяжелых» и «легких» дырок), разделенных энергетическим зазором.

По результатам дополнительного поглощения, наблюдаемого в оптических спектрах, которое связывают с переходами между подзонами валентной зоны, была определена величина этого расщепления. Для растворов  $PbS:PbTe$  её значение лежит в интервале  $0,1 \div 0,33$  Эв.

В работе [4] в предположении независимых зон без учёта затухания состояний было показано, что поправки к спектру подзон валентной зоны, связанные с введением изовалентных примесей, различны, т.е. возможно снятие вырождения состояний.

Более детально с учетом перенормировки спектра этот вопрос изучен в работе [5], где на основании полученных результатов был сделан вывод о расщеплении токовых состояний валентной зоны в таких растворах.

Представляет интерес оценить величину этого расщепления для различных полупроводниковых растворов и применить полученные результаты.

Из выражения для плотности состояний, полученного в работе [5], положив  $\rho(x, \omega)$  равным нулю ( $x$  - концентрация примесных центров,  $\omega$  - энергетический параметр) для энергетической границы токовых состояний подзоны валентной зоны с номером  $n$  ( $n=1,2$ , где 1 соответствует подзоне «тяжелых», 2 – подзоне «легких» дырок) получим

$$E^n = \text{Re} \sum_n - \frac{m_n^3 U_0^4}{32 \pi^4} ((F_n)'_y)^2 \quad (1),$$

где массовый оператор  $\Sigma_n = U_0 F_n(x, G_n(x, \omega) U_0)$ ,  $U_0$  - параметр, характеризующий примесный потенциал,  $G_n(x, \omega)$  - функция Грина,  $m_n$  - эффективная масса дырки,  $y = G_n U_0$ .

Для оценки величины расщепления необходимо иметь явное выражение для массового оператора. В случае систем, для которых  $GU < 1$  (условие отсутствия связанных состояний на примесном центре. Таких систем, как показано в работе [6], большинство) можно использовать разложение, предложенное в работе [7].

$$\Sigma_n = xU + x(1-x)UG_nU \quad (2)$$

Тогда 
$$F_n = x + x(x-1)G_nU \quad (3)$$

Используя (1), при указанных условиях для величины расщепления токовых состояний валентной зоны получим:

$$\Delta E = U_0^2 x(1-x) \left[ (G_1 - G_2) - x(1-x)U_0^2 \left( \frac{1}{E_1^3} - \frac{1}{E_2^3} \right) \right], \quad (4)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  - ширина подзоны тяжелых и легких дырок соответственно.

Принимая, что согласно [8]  $G_n \approx \frac{2}{E_n}$  и учитывая тот факт, что в большинстве случаев  $E_2 > E_1$ , для  $\Delta E$  получим выражение:

$$\Delta E \approx U_0^2 x(1-x) \frac{1}{E_1} (2 - x(1-x)U_0^2 \frac{1}{E_1^2}), \quad (5)$$

которое и используем для расчета.

Положим  $x=0,5$  (максимальное расщепление), значение параметра  $U_0$  возьмем из [6], значения  $E_1$ , из [9].

Результаты расчета величины  $\Delta E$  ( $x=0,5$ ) для 27 систем приведены в пятой колонке таблицы. В шестой колонке для сравнения приведено значение величины спин-орбитального расщепления валентной зоны  $\Delta_{so}$ , взятое из [10]. В седьмой колонке таблицы приведены значения абсолютной температуры, при которой  $\Delta E = kT$

Для большинства из рассмотренных систем расщепление  $\Delta E$  по порядку величины сравнимо с энергией ионизации акцепторной примеси. Этот факт нужно иметь в виду при постановке опытов по обнаружению такого расщепления.

Кроме того, из данных приведенных в 5 и 6 колонках таблицы видно, что в таких системах как  $ZnP : As$ ,  $GaP : As$ ,  $GaAs : Sb$ ,  $ZnS : Se$  величина  $\Delta E$  и  $\Delta_{so}$  одного порядка, для большинства же представленных в таблице систем  $\Delta E_c < \Delta_{so}$ , что позволяет на опыте отделить эффекты, связанные с одним расщеплением от таковых, обусловленных вторым расщеплением.

Расщепление таковых состояний валентной зоны можно обнаружить как при изучении оптических спектров поглощения, так и спектров люминесценции таких систем.

В первом случае оно проявится в виде дополнительного поглощения вблизи края, обусловленного переходами между подзонами валентной зоны.

В случае фотолюминесценции при достаточно низких температурах ( $kT < \Delta E_c$ ) расщепление приводит к изменению структуры краевой линии люминесценции.

**Табл. 1.** Расщепление токовых состояний валентной зоны в полупроводниковых твердых растворах

| №  | Система          | $U_0$<br>(Эв) | $E_1$<br>(Эв) | $U_0 G_1$ | $\Delta E$<br>(Эв) | $\Delta_{so}$<br>(Эв) | T<br>(°K) |
|----|------------------|---------------|---------------|-----------|--------------------|-----------------------|-----------|
|    | 1                | 2             | 3             | 4         | 5                  | 6                     | 7         |
| 1  | <i>AlSb : Zn</i> | 0,41          | 2             | 0,41      | 0,042              | 0,4                   | 500       |
| 2  | <i>AlSb : Ga</i> | -0,6          | 2             | -0,6      | 0,09               | 0,4                   | 1000      |
| 3  | <i>AlP : Ga</i>  | 0,16          | 2,2           | 0,5       | 0,006              |                       | 70        |
| 4  | <i>GaSb : Al</i> | 0,32          | 1,7           | 0,36      | 0,03               | 0,47                  | 350       |
| 5  | <i>GaSb : Zn</i> | -0,57         | 1,8           | -0,64     | 0,092              | 0,47                  | 1000      |
| 6  | <i>GaP : Zn</i>  | 0,14          | 2,63          | 0,11      | 0,005              | 0,1                   | 60        |
| 7  | <i>GaAs : Zn</i> | 0,5           | 2,35          | 0,42      | 0,053              | 0,24                  | 600       |
| 8  | <i>ZnP : Ga</i>  | -0,53         | 2,14          | -0,5      | 0,066              | 0,14                  | 700       |
| 9  | <i>BP : Zn</i>   | 0,6           | 4             | 0,3       | 0,045              |                       | 500       |
| 10 | <i>BAAs : Zn</i> | 0,77          | 3             | 0,5       | 0,1                |                       | 1150      |
| 11 | <i>ZnP : As</i>  | 0,7           | 2,1           | 0,66      | 0,12               | 0,14                  | 1400      |
| 12 | <i>ZnP : Sb</i>  | -0,56         | 2,1           | -0,52     | 0,075              | 0,14                  | 900       |
| 13 | <i>ZnSb : P</i>  | 0,75          | 2             | 0,75      | 0,14               | 0,98                  | 1600      |
| 14 | <i>ZnSb : As</i> | 0,42          | 1,42          | 0,59      | 0,062              | 0,98                  | 700       |
| 15 | <i>ZnAs : P</i>  | -0,43         | 2             | -0,46     | 0,05               | 0,43                  | 600       |
| 16 | <i>GaP : As</i>  | 0,61          | 2,63          | 0,46      | 0,07               | 0,1                   | 900       |
| 17 | <i>GaP : Sb</i>  | -0,1          | 2,63          | -0,07     | 0,002              | 0,1                   | 30        |
| 18 | <i>GaAs : P</i>  | -0,65         | 2,35          | -0,35     | 0,09               | 0,24                  | 1000      |
| 19 | <i>GaAs : Sb</i> | -0,7          | 2,35          | -0,6      | 0,104              | 0,24                  | 1200      |
| 20 | <i>CaTe : Zn</i> | -0,14         | 1,6           | -0,25     | 0,006              |                       | 700       |
| 21 | <i>CaTe : S</i>  | -0,2          | 1,6           | -0,25     | 0,0125             | 0,43                  | 120       |
| 22 | <i>CaSe : Te</i> | 0,11          | 1             | 0,22      | 0,006              |                       | 70        |
| 23 | <i>CaTe : Se</i> | 0,1           | 1,6           | 0,12      | 0,003              | 0,43                  | 35        |
| 24 | <i>ZnS : Se</i>  | 0,51          | 1,56          | 0,63      | 0,086              | 0,072                 | 1000      |
| 25 | <i>ZnSe : S</i>  | -0,43         | 1,56          | -0,56     | 0,065              |                       | 700       |
| 26 | <i>ZnSe : Te</i> | -0,34         | 1,56          | -0,45     | 0,038              |                       | 450       |
| 27 | <i>ZnTe : S</i>  | 0,27          | 1,23          | 0,46      | 0,032              | 0,9                   | 300       |

В работе [11], например, при изучении спектров фотолюминесценции твердого раствора  $GaAs_{1-x}Sb_x$  ( $x \leq 0,05$ ) было обнаружено, что при

$T < 10^0$  К краевая линия представляет собой наложение двух линий, максимумы которых разделены энергетическим интервалом  $\approx 0,013$  Эв. С ростом температура

наблюдалось перераспределение энергии между этими линиями, а при  $T \approx 135^0$  К длинноволновая полоса практически не наблюдалась. Указанные особенности спектров люминесценции в работе [11] не объясняются.

Расчет величин  $\Delta E$  для системы  $GaAs : Sb (x = 0,05)$  по формуле (5) дает значение 0,012 Эв, которое близко к значению энергетического расстояния между максимумами в спектре люминесценции.

Наблюдаемое на опыте перераспределение энергии между двумя линиями в спектре с увеличением температуры также может быть объяснено расщеплением состояний валентной зоны. Действительно, с ростом температуры увеличивается вероятность перехода электронов из подзоны легких дырок в подзону тяжелых дырок.

Последняя становится заметной при  $T \geq 20^0$ , а при  $T \geq 100^0$  К подавляющее число электронов из подзоны легких дырок переходит в состояния подзоны тяжелых дырок. Поэтому спектр люминесценции при  $T \geq 100^0$  К будет определяться переходами в сравнительно пустую подзону легких дырок, т.е. будет состоять из одной коротковолновой полосы, что и наблюдалось экспериментально при  $T=136^0$  К.

Таким образом, все наблюдаемые на опыте особенности спектра люминесценции системы  $GaAs : Sb$ , можно объяснить исходя из модели расщепленных подзон валентной зоны.

### Библиографический список

1. **Лифшиц Н. М.** «О структуре энергетического спектра и квантовых неупорядоченных конденсированных систем»-УФН, 1964, т.83, вып.4, с. 617–663
2. **Tauber R. N. and Cadoff I. B.** «Thermal and Optical Energy Gaps in  $Pb^{0,93}Sn^{0,07}Te$ » – J.Appl.Phys., 1967, Vol.38, №9, p.p. 3714–3720.
3. **Орлецкий В. В., Сизов Ф. Ф., Лошкарев Г. В., Товстюк К. Д.** «Определение некоторых параметров зонной структуры твердого раствора  $Pb^{0,82}Sn^{0,18}Te$ ». -ФТП, 1975, т.9, вып.2., с. 269–275.
4. **Браташевский Ю. А.** «Расчет энергии электронов в твердых растворах изовалентного замещения». В КН.: «Методы расчета энергетической структуры и физических свойств кристаллов». Киев.«Наукова думка»,1977, с. 132–136.
5. **Щербак Я. Я.** «Структура валентной зоны в изовалентных твердых растворах». Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: «Гірничо-геологічна». Вип. 85., 2005 р, с. 62–66.
6. **Захаров А. Ю., Щербак Я. Я.** «Локальные уровни в твердых растворах». – ФТП, 1979. т. 13, вып. 10, с. 1906–1911.
7. **Jonesawa F., Matsubara T.** “Note on electronic state of random lattice”. Progr. Theor. Phys., 1963, с. 119–122.
8. **Губанов А. И.** «Квантово-электронная теория аморфных полупроводников», - М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 119–122.
9. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ /Справочник под редакцией А.В.Новоселовой./- М. Наука, 1978. –340 с.
10. **Барановский П. Н., Клочков В. П., Потыкевич Н. В.** «Полупроводниковая электроника». Справочник. – Киев. «Наукова думка».1975, – 704 с.
11. **Бирюлин Ю. Ф., Ичкитидзе Р. Р, Кригель В. Г.** «Температурная зависимость ширины запрещенной зоны нелегированного твердого раствора  $GaAs_{1-x}Sb_x$ » ( $x \leq 0,05$ ). – ФТП, 1979, т.13, №11, с.2276-2281.

© Щербак Я. Я., 2006