

## ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ И ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

А. Г. Кязым-заде, Г. И. Абуталыбов, С. А. Джакангирова

Для исследования примесных и экситонных состояний в полупроводниках применяются различные методы, основанные на измерении температурной зависимости электропроводности, спектральной зависимости пропускания, поглощения и фотопроводимости, ТСП, ТОПЗ и т. д. Обзор этих методов можно найти в [1]. Однако при этом часто требуется довольно низкие температуры и необходимо работать в далекой ИК области спектра, особенно в том случае, когда примесные атомы являются водородоподобными и обладают малой энергией связи. В данной работе предлагается новая методика для исследования мелких примесных и экситонных состояний в полупроводниках, основанная на измерении температурной зависимости пропускания кристалла на определенной частоте лазерного излучения.

Суть предлагаемого метода заключается в следующем. Полупроводниковый образец, помещенный в термостате, освещается излучением лазера с энергией кванта света  $\hbar\omega$  и измеряется интенсивность прошедшего через образец света в зависимости от температуры образца. Использование лазерного излучения при этом необходимо для обеспечения высокой монохроматичности света. Энергия кванта лазерного света выбирается таким образом, чтобы она была меньше, чем ширина запрещенной зоны  $\epsilon_g(T)$  полупроводника порядка энергии связи мелких примесных состояний, т. е. на несколько десятков мэВ. С этой целью, в частности, можно использовать перестраиваемые лазеры. В области относительно низких температур, когда  $\hbar\omega < \epsilon_g(T)$ , при отсутствии мелких примесных и других локальных состояний вблизи краев зон не происходит поглощения света и наблюдается максимальное пропускание. Поскольку ширина запрещенной зоны большинства полупроводников с ростом температуры уменьшается в виде [2]  $\epsilon_g(T) = \epsilon_g(0) - \beta T^2 / (\gamma + T)$ , где  $\epsilon_g(0)$  — ширина запрещенной зоны при  $T = 0$ ,  $\gamma$  и  $\beta$  — некие коэффициенты, то можно принять, что в области  $T \gg \gamma$   $\epsilon_g(T) = \epsilon_g(0) - \beta T$ . При некоторой температуре выполняется соотношение  $\hbar\omega \approx \epsilon_g(T)$ , и с дальнейшим увеличением температуры интенсивность прошедшего через образец света резко падает вследствие сильного поглощения. При наличии примесных и экситонных состояний вблизи краев зон свет поглощается и в области  $\hbar\omega < \epsilon_g(T)$ . Поскольку энергия этих уровней также зависит от температуры, то при соответствующих температурах, когда  $\hbar\omega$  резонансно совпадает с энергией  $\epsilon_l(T) - \epsilon_g(T)$ , где  $\epsilon_l(T)$  — энергия связи примесного атома или экситона при данной температуре, будут наблюдаться минимумы в температурной зависимости пропускания.

Следует отметить, что в отличие от вышеуказанных методов в данном случае не требуется заполнение примесных уровней, что может иметь место лишь при достаточно низких температурах. Дело в том, что при этом примесные уровни просто играют роль посредника при поглощении света аналогично тому, как это имеет место при двухфотонном поглоще-

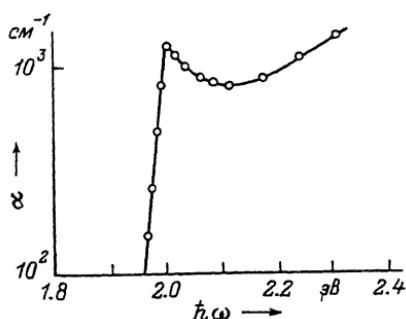


Рис. 1. Спектр поглощения монокристаллов GaSe в области экситонного поглощения.  $T = 292$  К.

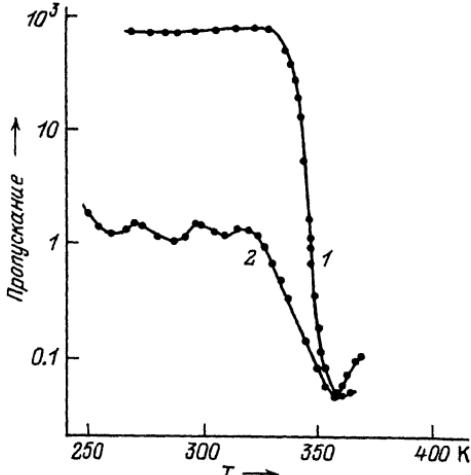


Рис. 2. Температурная зависимость пропускания высокочастотных (1) и низкочастотных (2) кристаллов GaSe при  $\hbar\omega = 1.96$  эВ.

ния света. Однако в отличие от двухфотонного поглощения света, когда переходы электронов происходят с участием виртуальных состояний, в данном случае поглощение происходит через реальные состояния, и поэтому коэффициент поглощения может иметь довольно большое значение. Кроме того, если учесть высокую монохроматичность лазерного света, а также то, что для большинства полупроводников коэффициент  $\beta \sim 10^{-4}$  эВ/К, то становится ясно, что разрешающая способность предлагаемого метода будет достаточно высокой. Естественно, что при незначительном изменении частоты лазерного света заметно будет меняться температура, соответствующая минимуму для определенного состояния. В свою очередь это позволяет определить также коэффициенты термического смещения энергии примесных и экситонных уровней и их температурной зависимости.

Для экспериментальной проверки предлагаемой методики была исследована температурная зависимость пропускания монокристаллов GaSe с использованием излучения лазера ЛГ-52-3 с энергией кванта  $\hbar\omega \approx 1.96$  эВ ( $\lambda = 0.6328$  мкм). Измерения проводились в области 250–400 К. Для определения энергетического положения экситонных состояний предварительно был исследован спектр поглощения изучаемых кристаллов в области экситонного поглощения. Как было установлено, во всех исследованных кристаллах наблюдается экситонный пик, соответствующий энергии  $\hbar\omega = 2.004$  эВ ( $\lambda = 0.6186$  мкм) при 292 К (рис. 1). Если принять, что энергия связи прямого экситона в GaSe равна  $\sim 53$  мэВ [3], то для ширины запрещенной зоны при 292 К получаем значение  $\epsilon_g \approx 2.057$  эВ.

На рис. 2 представлены типичные кривые температурной зависимости пропускания высокочастотных (кривая 1) и низкочастотных (кривая 2) кристаллов GaSe (с одинаковой толщиной порядка 100 мкм) на частоте используемого лазера. При этом свет падал перпендикулярно плоскости слоев и не учитывалось отражение света. Как было установлено, во всех исследованных кристаллах наблюдаются резкое уменьшение пропускания в области  $T =$

= 330 К и четкие минимумы при 350—360 К, что свидетельствует об экситонном механизме поглощения света. Если принять, что экситонный пик при T = 357 К соответствует энергии  $\hbar\omega = 1.96$  эВ, то для коэффициента термического смещения экситонного пика в рассмотренном интервале температур получаем значение  $\beta_{\text{экс}} \approx 6.8 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Однако в области T >

> 330 К пропускание кристаллов имеет различный характер. В высокоомных кристаллах наблюдается максимальное пропускание в указанной области температур, что свидетельствует об отсутствии примесных состояний вблизи краев зон. В то же время в низкоомных кристаллах наблюдается относительно большое поглощение и минимумы в температурной зависимости пропускания в области 250—330 К. Как видно из рисунка, это свидетельствует о наличии по крайней мере трех групп примесных уровней, глубина залегания которых больше, чем энергия связи экситона на величину  $\Delta\varepsilon_1 \approx 32$  МэВ,  $\Delta\varepsilon_2 \approx 47$  МэВ и  $\Delta\varepsilon_3 \approx 66$  МэВ соответственно.

Если принять, что энергия связи экситона равна ~ 53 МэВ, то для глубины залегания указанных уровней соответственно получаем значения  $\varepsilon_1 \approx 85$  МэВ,  $\varepsilon_2 \approx 100$  МэВ и  $\varepsilon_3 \approx 120$  МэВ. Наличие уровней с глубиной залегания ~80 и ~120 МэВ в GaSe ранее было показано в [4] методом ТСП. Следует также отметить, что край полосы экситонного поглощения в низкоомных кристаллах является более размытым, чем в случае высокоомных кристаллов, что связано влиянием примесных состояний. Указанные примеси, по-видимому, имеют акцепторный характер, что приводит к уменьшению сопротивления кристаллов.

В заключение отметим, что указанным методом можно оценить также концентрации примесей. Согласно [5], коэффициент поглощения  $\alpha$  связан с концентрацией примесей соотношением

$$\alpha = 8.3 \cdot 10^{-17} \frac{Nm_0}{mnE_i},$$

где  $E_i$  — энергия, поглощенная примесями;  $n$  — показатель преломления на частоте  $\omega = E_i/\hbar$ ;  $m$  — эффективная масса.

Если учесть, что для GaSe  $m = 0.5 m_0$  [6],  $n = 3.55$  при  $\hbar\omega = 1.96$  эВ [3],  $\alpha \approx 10^2 \text{ см}^{-1}$ , то для концентрации примесей получаем значение  $N \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

#### Список литературы

- [1] Блад П., Ортон Дж.В. // Зарубежная электроника. 1981. № 1. С. 3—50. Там же. № 2. С. 3—49.
- [2] Varshni Y.P. // Physica. 1967. Vol. 34. P. 149.
- [3] Гасанова Н.А. Канд. дис. Баку, 1969. 114 с.
- [4] Тагиев Б.Г., Нифтшев Г.М. // Некоторые вопросы экспериментальной и теоретической физики. Баку: Эльм, 1977. С. 86—93.
- [5] Фен Г. // УФН. 1958. Т. 64. С. 316.
- [6] Manfredotti C., Mancini A.M., Murri R. et al. // Nuovo Cimento, 1977. Vol. 39. N 1. P. 257—268.