

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

Для большинства из рассмотренных систем расщепление ΔE 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 ΔE и Δ_{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 (ЭВ)	E_1 (ЭВ)	$U_0 G_1$	ΔE (ЭВ)	Δ_{so} (ЭВ)	T (°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>BAs : 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 ΔE 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