

Глубокие уровни собственных точечных дефектов и природа „аномального“ оптического поглощения в ZnGeP_2

© В.Н. Брудный, **В.Г. Воеводин***, С.Н. Гриняев

Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

* Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова,
634050 Томск, Россия

E-mail: brudnyi@mail.tsu.ru, gsn@phys.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2005 г.
В окончательной редакции 1 марта 2006 г.)

Методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки исследованы глубокие уровни одиночных вакансий и антиструктурных дефектов в соединении ZnGeP_2 . Проведено сравнение с соответствующими результатами для изоэлектронного аналога GaP. Показано, что за счет понижения симметрии решетки и анизотропии химической связи в ZnGeP_2 происходят значительные расщепления вырожденных в GaP глубоких уровней. В частности, расщепление уровня $V_{\text{P}}^0(t_2)$ составляет 1.58 eV. Усредненные уровни дефектов в ZnGeP_2 находятся в близком соответствии с уровнями дефектов в GaP. Вычислены коэффициенты поглощения в поляризованном свете с участием нейтральных и заряженных состояний дефектов, определены оптические переходы, вызывающие пики поглощения в инфракрасной области спектра ZnGeP_2 . Показано, что первые пики поглощения обусловлены переходами электронов на глубокие уровни V_{Zn}^{-1} и V_{P}^0 из состояний валентной зоны, находящихся в глубине зоны Бриллюэна, что приводит к существенному сдвигу (~ 0.3 eV) этих пиков в сторону больших энергий по сравнению с энергиями залегания глубоких уровней в запрещенной зоне относительно потолка валентной зоны. На основе анализа электронной плотности проведена согласованная интерпретация экспериментальных данных по фотоиндуцированным ЭПР-спектрам в постростовых и облученных электронами кристаллах ZnGeP_2 .

PACS: 61.72.Bb, 71.55.Ht, 81.05.Hd

1. Введение

Благодаря большим значениям коэффициентов нелинейной восприимчивости и выраженному двулучепреломлению тройной полупроводник ZnGeP_2 вызывает повышенный интерес как материал для создания параметрических преобразователей частоты оптического излучения, поляризационно-чувствительных фотоприемников, излучателей ближнего и среднего ИК-диапазонов, многофункциональных элементов оптической электроники [1–3]. Однако присущее данному материалу значительное оптическое поглощение в области прозрачности (0.65–13 μm) и особенно в области лазерной накачки (0.65–3 μm) ограничивает его практическое использование.

В настоящее время основной способ получения „оптического“ ZnGeP_2 состоит в оптимизации процесса синтеза и состава расплава в пределах области его гомогенности при кристаллизации. Известны также методы понижения оптических потерь ZnGeP_2 путем послеростового воздействия электронным облучением [4], длительным низкотемпературным (350–500 °C) отжигом [5], ультразвуковой обработкой [6] или лазерным облучением [7]. Определенное улучшение оптических свойств ZnGeP_2 достигается при синтезе материала методом твердофазных реакций [8]. Однако, несмотря на значительный объем исследований, природа „аномального“ примесного поглощения в ZnGeP_2 остается неизвестной. Его наличие связывают с высокой дефектностью материала,

в частности с оптическими переходами между уровнями дефектов и разрешенной зоной, внутрицентровыми переходами электронов, рассеянием и поглощением света на когерентных кластерах дефектов, двойниках, микровключениях посторонних фаз, микротрещинах и порах. В простых моделях в качестве дефектов рассматривают вакансии, прежде всего V_{Zn} и V_{P} , а также дефекты разупорядочения Ge_{Zn} и Zn_{Ge} . С точечными дефектами связывают и основные особенности спектров ЭПР и оптического поглощения [9], ЯМР [10], фотолюминесценции и катодолюминесценции [11]. Так, пик фотолюминесценции и околоразное поглощение в исходном ZnGeP_2 объяснялись оптическими переходами с участием донорно-акцепторной пары ($V_{\text{Zn}}-V_{\text{P}}$) [12]. Из спектров ЭПР образцов, облученных электронами, определены энергии ионизации ряда дефектов: $V_{\text{Zn}}^{(-2/-1)}$, $V_{\text{Zn}}^{(-1/0)}$, $V_{\text{Ge}}^{(-3/-2)}$, $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{(+1/+2)}$ [13]. Методами рентгеновской и электронной микроскопии обнаружено присутствие кластерных образований разупорядоченной халькопиритной фазы [14], преципитатов Zn_3P_2 и GeP [15], которые также могут играть определенную роль в формировании „аномального“ оптического поглощения в ZnGeP_2 [16]. Между тем надежная идентификация собственных дефектов и связанных с ними особенностей оптических спектров в тройных соединениях $A^2B^4C_2^5$ затрудняется из-за недостаточной изученности природы глубоких уровней, поскольку теоретические исследования до сих пор ограничивались лишь определением симметрии дефектов, расчетом мелких уровней и энергий

Таблица 1. Зонные энергии в ZnGeP_2 относительно потолка валентной зоны (eV)

Симметрия уровня	Теория		Эксперимент [20]
	Наст. раб.	[20]	
$\Gamma_{6v} (\Gamma_{5v})$	-0.12 (-0.07)	-0.15	-0.14
$\Gamma_{7v} (\Gamma_{5v})$	-0.05 (-0.07)	-0.08	-0.06
$\Gamma_{6v} (\Gamma_{4v})$	0	0	0
$\Gamma_{6c} (\Gamma_{3c})$	2.31 (2.33)	2.31	2.12
$\Gamma_{7c} (\Gamma_{1c})$	2.45 (2.46)	2.49	2.34
$\Gamma_{7c} (\Gamma_{2c})$	2.88 (2.89)	2.67	
$T_{6c} + T_{7c} (T_{1c} + T_{2c})$	2.11 (2.12)	2.24	2.05
$T_{6c} + T_{7c} (T_{1c} + T_{2c})$	2.36 (2.38)		
$(N_{2c} + N_{3c}), (N_{4c} + N_{5c}); (N_{1c})$	2.25 (2.27)	2.31	2.12
B_{\min}	2.01 (2.02)	2.17	1.99

образования „глубоких“ центров [17,18]. Кроме того, выполненные в последние годы экспериментальные [19] и теоретические *ab initio* [20] исследования зонной структуры ZnGeP_2 показали, что для непротиворечивой интерпретации края оптического поглощения этого соединения необходимо заменить предложенную ранее схему состояний ($\Gamma_3, \Gamma_2, \Gamma_1$) зоны проводимости [21] на схему с новым порядком уровней ($\Gamma_3, \Gamma_1, \Gamma_2$) и при оптических исследованиях наряду с прямыми и псевдопрямыми переходами учитывать также не прямые переходы, что делает задачу теоретического описания „глубоких“ дефектов в ZnGeP_2 особенно актуальной. Самосогласованный расчет глубоких уровней в соединениях $A^2B^4C_2^5$ достаточно сложен, поэтому на первом этапе представляется оправданным провести исследование, опираясь на соответствующие результаты для более изученных бинарных кристаллов A^3B^5 . Это может послужить основой для понимания природы дефектов в тройных полупроводниках и выявления их особенностей по сравнению с изоэлектронными бинарными аналогами.

В настоящей работе с использованием новых данных о зоне проводимости ZnGeP_2 проведено исследование глубоких уровней точечных собственных дефектов и связанного с ними оптического поглощения. Расчет состояний дефектов выполнен методом псевдопотенциала аналогично [22]. Определено положение глубоких уровней нейтральных и заряженных дефектов в окрестности запрещенной зоны ZnGeP_2 , установлена связь этих состояний в ZnGeP_2 и его бинарном аналоге GaP, выявлены оптические переходы с участием глубоких уровней дефектов, которые вызывают ИК-поглощение света, проведена интерпретация экспериментальных данных по спектрам ЭПР и фотолуминесценции в ZnGeP_2 .

2. Зонный спектр и оптические свойства идеальных кристаллов GaP и ZnGeP_2

Зонная структура кристаллов ZnGeP_2 и GaP рассчитывалась с использованием модельных локальных псевдопотенциалов [23], определенных на основе данных по

оптическим спектрам группы полупроводников A^4, A^3B^5 и A^2B^6 . Кристаллический потенциал представлялся в виде суммы псевдопотенциалов ионов, экранированных функцией диэлектрической проницаемости с поправками на обменное взаимодействие и корреляцию в модели Хаббарда–Шэма. Параметры ионных псевдопотенциалов (V_0, R_m — глубина и радиус параболической потенциальной ямы, λ — параметр спин-орбитального взаимодействия) для атомов An, Ga и Ge равны (в атомных единицах $\hbar = c = m = 1$) $V_0(\text{Zn}) = 0.7, R_m(\text{Zn}) = 3.25, \lambda(\text{Zn}) = 1.5, V_0(\text{Ge}) = -2.01, R_m(\text{Ge}) = 3.18, \lambda(\text{Ge}) = 2.5, V_0(\text{Ga}) = -0.5, R_m(\text{Ga}) = 3.22, \lambda(\text{Ga}) = 1.8$. Для атома фосфора параметры были изменены, чтобы улучшить согласие по межзонным переходам в GaP и ZnGeP_2 . В фосфиде галлия новые параметры равны $V_0(\text{P}) = -3.203, R_m(\text{P}) = 3.31, \lambda(\text{P}) = 0.8$; в тройном соединении $V_0(\text{P}) = -3.22, R_m(\text{P}) = 3.33, \lambda(\text{P}) = 0.8$. При расчетах использовались экспериментальные значения постоянных решетки $a_0(\text{GaP}) = 5.451 \text{ \AA}, a_0(\text{ZnGeP}_2) = 5.465 \text{ \AA}, c(\text{ZnGeP}_2) = 10.708 \text{ \AA}, \delta(\text{ZnGeP}_2) = 0.017a_0$, (δ — смещение анионов) и высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty(\text{GaP}) = 8.5, \epsilon_\infty(\text{ZnGeP}_2) = 10.1$. Блоховские функции представлялись в виде суперпозиции из ~ 150 плоских волн в GaP и ~ 480 волн в ZnGeP_2 , половина из которых учитывалась по теории возмущений Левдина.

Вычисленные вдоль симметричных линий зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной структуры зонные спектры GaP и ZnGeP_2 приведены на рис. 1, а, б. Для симметричных точек и линий, а также неприводимых представлений пространственной группы D_{2d}^{12} использованы обозначения работы [24]. В единицах $(2\pi/a_0, 2\pi/a_0, 2\pi/c)$ координаты симметричных точек равны $\Gamma(0, 0, 0), T(0, 0, 1), N(0.5, 0.5, 0), L(0, 0.5, 0.5), H(0, a/2, 1); a = 1 - (a_0/c)^2$. Волновой вектор $(1/3, 1/3, 2/3)$ находится в плоскости F . Энергии межзонных переходов в GaP согласуются с экспериментальными данными [25] с точностью $\sim 0.03 \text{ eV}$, а в ZnGeP_2 — с точностью $\sim 0.1 \text{ eV}$ (табл. 1). Полученные результаты близки к расчету методом функционала электронной плотности с квазичастичными поправками [20]. Зона проводимости

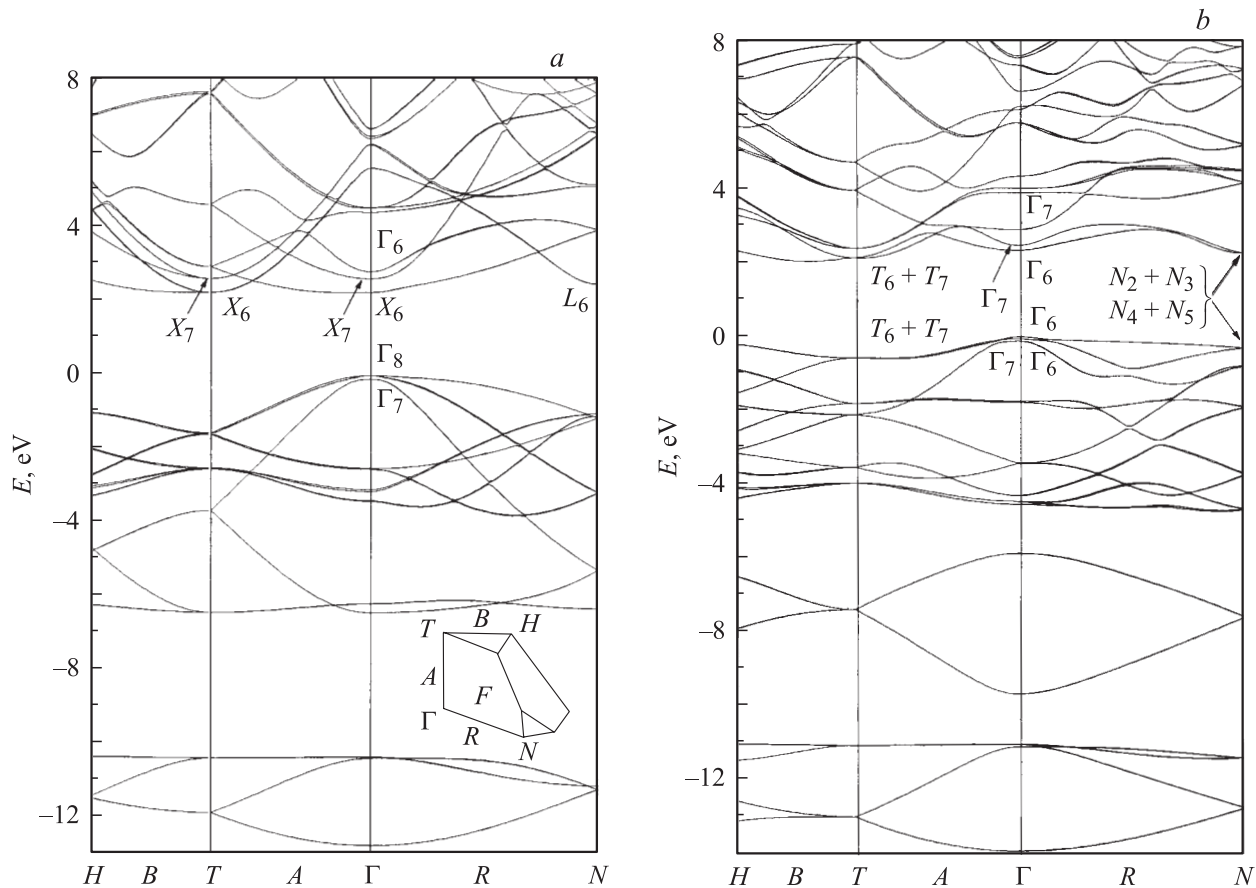


Рис. 1. Зонная структура GaP (a) и ZnGeP₂ (b) вдоль линий высокой симметрии зоны Бриллюэна халькопирита. На вставке (часть a) показана неприводимая 1/16 часть зоны Бриллюэна.

ZnGeP₂ обладает сложным многодолинным характером, а дно зоны проводимости находится на линии B зоны Бриллюэна на расстоянии ~ 0.4 длины линии TH от точки T, энергия непрямой запрещенной зоны равна 2.01 eV. Состояния в экстремуме линии B происходят из сфалеритных состояний линии Δ гипотетического твердого раствора (Zn+Ge)/2P со структурой цинковой обманки. В GaP вдоль этой линии вблизи точки X возникает двугорбая структура, экстремум которой расположен лишь на 0.002 eV ниже уровня X_{3c}. Минимум зоны на линии B в тройном соединении непосредственно связан с этой двугорбой структурой. Второй по энергии экстремум нижней зоны проводимости ZnGeP₂ расположен в точке T и имеет симметрию T_{6c} + T_{7c}. Этому состоянию отвечает энергия 2.11 eV, оно происходит из двух сфалеритных состояний X_{3c}(x) и X_{3c}(y). Следующая конкурирующая долина находится около точки N, ее экстремум несколько смещен вдоль симметричной линии R. Состояние в точке N, связанное со сфалеритным состоянием L_{1c}, имеет энергию 2.25 eV. Экстремумы вышележащих долин в точке Γ расположены в последовательности Γ_{6c}(Γ_{3c}), Γ_{7c}(Γ_{1c}), Γ_{7c}(Γ_{2c}) и происходят из сфалеритных состояний X_{6c}(X_{3c}(z)), Γ_{6c}(Γ_{1c}) и X_{7c}(X_{1c}(z)) соответственно. Два верхних уровня в отличие от предыдущей интерпретации [21] имеют обратный порядок. Энергии

нижних, центральных и боковых долин зоны проводимости различаются на величины, сравнимые с расщеплением потолка валентной зоны. Поэтому особенности края поглощения могут быть связаны как с прямыми и псевдопрямыми, так и с непрямыми переходами [20]. Результаты расчетов зонной структуры отвечают 0K, тогда как экспериментальные данные [26] получены при комнатной температуре. С учетом температурного сужения (~ 0.1 eV) теоретические и экспериментальные значения энергий переходов хорошо согласуются друг с другом.

Был проведен расчет оптических характеристик ZnGeP₂ в области фундаментальной полосы поглощения. Комплексная диэлектрическая проницаемость ε(E) находилась в приближении случайных фаз [27] с учетом 60 нижних энергетических зон. Для расчета интеграла по ZB применялась процедура аналитического продолжения ε(E) в область комплексных энергий (с мнимой добавкой к энергии 0.1 eV) с последующей интерполяцией на вещественную ось энергии по методу [28]. В таком случае благодаря сглаживанию сингулярных особенностей подынтегральной функции можно использовать довольно редкую сетку волновых векторов, генерируемых методом расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) размером 8 × 8 × 8, что заметно уменьшает объем вы-

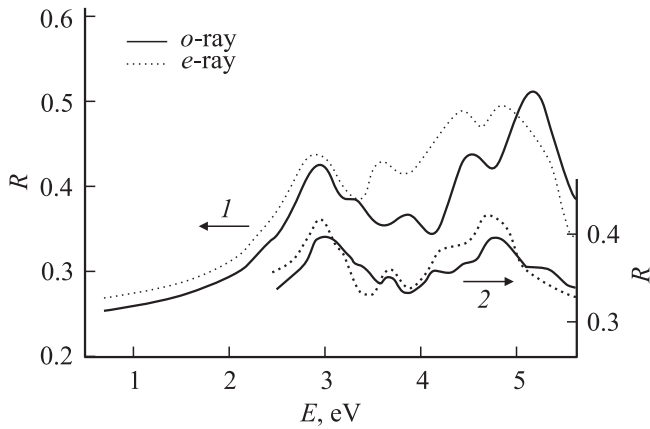


Рис. 2. Коэффициент отражения $R(E)$ для ZnGeP_2 (сплошные линии отвечают поляризации света $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, пунктирные — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). 1 — расчетный спектр, 2 — экспериментальный спектр при 5 К [30].

числений $\epsilon(E)$ без потери точности описания. На рис. 2 приведен коэффициент отражения $R(E)$, вычисленный при нормальном падении поляризованного света. Интерпретации нижних по энергии структур в $R(E)$ для тройных полупроводников хорошо известна [1,29,30]. Основные пики $R(E)$ при энергиях вблизи 3 и 5 eV в ZnGeP_2 являются аналогами пиков E_1 и E_2 в GaP, связанных с переходами вблизи критических точек L и X сфалерита. Особенности на теоретической кривой $R(E)$ в ZnGeP_2 согласуются с экспериментальным спектром отражения поляризованного света [30]. Этот же метод был применен и для расчета оптических свойств дефектных кристаллов.

3. Метод расчета глубоких уровней

Глубокие уровни дефектов определялись методом РЭЯ размером $4 \times 4 \times 4$ для GaP и $3 \times 3 \times 3$ для ZnGeP_2 . Точке Γ зоны Бриллюэна РЭЯ размером $3 \times 3 \times 3$ эквивалентны 27 точек ZB структуры халькопирита: Γ , $2(0,0,2/3)$, $8(1/3,0,1/3)$, $4(1/3,1/3,0)$, $8(1/3,1/3,2/3)$, $4(1/3,0,1)$. Цифры при волновых векторах указывают количество лучей в звездах. Точки $(0,0,2/3)$, $(1/3,1/3,0)$, $(1/3,0,1)$ расположены на симметричных линиях A ($\Gamma-T$), R ($\Gamma-N$), B ($T-H$) соответственно. Вдоль этих линий реализуются основные экстремумы зонного спектра ZnGeP_2 , состояния которых главным образом и формируют волновые функции собственных дефектов. Глубокие уровни дефектов отождествлялись с локализованными состояниями сверхрешетки при $\mathbf{k} = 0$. Резонансные состояния, расположенные в непрерывном спектре ZnGeP_2 , устанавливались на основе анализа волновых функций и распределения зарядовой плотности вокруг дефектов. Потенциалы вакансий строились из экранированных псевдопотенциалов [23] аналогично [31], а потенциалы антиструктурных дефектов — из разности псевдопотенциалов замещаемых

ионов (как в [32]). Благодаря относительно слабой чувствительности глубоких уровней к деталям дефектного потенциала эта модель дает близкие к самосогласованным расчетам результаты (с точностью $\sim 10-15\%$ [33]). Наиболее сильные потенциалы отвечают V_P и антиструктурным дефектам Zn_P , P_{Zn} . Потенциалы пар дефектов (Zn_P , P_{Zn} , Ge_{Zn}), (P_{Ge} , Ge_P) различаются лишь знаком. Анализ функций глубоких уровней показал, что они локализованы вблизи дефектов в пределах сферы радиусом $R = (\sqrt{3}/4)a_0$, поэтому для заряженных состояний дефектов дополнительный кулоновский потенциал представлялся экранированным потенциалом равномерно заряженного шара с радиусом R (как в [34]). Влиянием относительно слабых эффектов спин-орбитального взаимодействия в ZnGeP_2 на положение глубоких уровней пренебрегалось.

3.1. Глубокие уровни собственных дефектов в Ge, GaP, ZnS. Для проверки метода был проведен расчет глубоких уровней собственных точечных дефектов в родственных ZnGeP_2 кристаллах: гетероструктурного дефекта Zn_{Ge} и V_{Ge} в Ge, V_{Zn} в ZnS, V_{Ga} , V_P и антиструктурных дефектов Ga_P , P_{Ga} в GaP. Состояния дефектов находились в базе из 30–50 блоховских функций нижних зон идеальных кристаллов. Из полученных результатов видно следующее.

1) Нерелаксированный дефект Zn_{Ge}^0 создает в запрещенной зоне Ge акцепторный уровень с симметрией t_2 и энергией 0.066 eV (здесь и далее энергии глубоких уровней отсчитаны относительно потолка валентной зоны идеальных кристаллов). Положение уровня близко к экспериментальному значению ~ 0.08 eV [35].

2) Нерелаксированная вакансия V_{Ge}^0 порождает акцепторный уровень t_2 с энергией 0.18 eV. В равновесной конфигурации релаксация искажает тетраэдрическую координацию дефекта, понижая его локальную симметрию до точечной группы D_{2d} , при этом он имеет четыре длинных и два коротких ребра [36]. Учет такой релаксации приводит к расщеплению уровня t_2 на заполненный электронами уровень с симметрией B_2 и энергией 0.25 eV и пустой уровень с симметрией E и энергией 0.36 eV. Эти значения хорошо согласуются с соответствующими данными *ab initio* расчета [36]: $E(B_2) = 0.254$ eV, $E(E) = 0.319$ eV.

3) Нерелаксированная вакансия V_P^0 создает в запрещенной зоне GaP донорный уровень t_2 с энергией 1.55 eV. В равновесной конфигурации возникают сдвиги ближайших атомов в сторону вакансии с уменьшением длин четырех оборванных связей на 6.1% [37]. Учет этой релаксации понижает энергию уровня до величины 1.43 eV, близкой к значению ~ 1.4 eV, полученному методом функционала электронной плотности [37].

4) Нерелаксированная вакансия V_{Ga}^0 выталкивает в запрещенную зоны GaP акцепторный уровень t_2 с энергией 0.11 eV. Релаксация ближайших к вакансии атомов приводит к уменьшению длины оборванных связей на 3.7% [37], что понижает уровень до энергии 0.10 eV, совпадающей с результатами расчета [37] (~ 0.1 eV).

5) Нерелаксированный дефект Ga_P^0 выталкивает из валентной зоны в запрещенную зоны GaP заполненный четырьмя электронами акцепторный уровень t_2 с энергией 0.52 eV, согласующейся с расчетами методом сильной связи (0.69 eV [38]).

6) Нерелаксированный антиструктурный дефект P_{Ga}^0 создает в запрещенной зоне донорный уровень A_1 , заполненный двумя электронами. Энергия уровня ($E=1.64$ eV) соответствует данным расчетов 1.36 eV [38] и 1.70 eV [39].

7) Нерелаксированная вакансия V_{Zn}^0 выталкивает в запрещенную зону ZnS заполненный четырьмя электронами акцепторный уровень t_2 с энергией 0.10 eV, согласующейся со значением 0.16 eV, полученным методом сильной связи [40].

Были рассмотрены также заряженные состояния V_{Zn}^{-1} и V_{Zn}^{-2} . Вычисленные энергии уровней t_2 этих состояний соответственно равны 0.33 и 0.60 eV. С помощью спектров ЭПР и модулированного магнитным полем оптического спектра ZnS [41] установлена тригональная релаксация ближайшего окружения V_{Zn} и определены энергии дисторсии Яна-Теллера для состояния V_{Zn}^{-1} (~ 0.52 eV) и ионизации $V_{\text{Zn}}^{-1}/V_{\text{Zn}}^{-2}$ (~ 1.1 eV). Непосредственный учет этой релаксации затруднен из-за отсутствия прямых данных о смещениях атомов. Оценка же энергии ионизации из среднего значения рассчитанных уровней V_{Zn}^{-1} и V_{Zn}^{-2} с поправкой на дисторсию $(0.33 + 0.60)/2 + 0.52 = 0.99$ eV удовлетворительно согласуется с данными [41].

3.2. Глубокие уровни нейтральных собственных дефектов в ZnGeP_2 . Понижение симметрии решетки халькопирита по сравнению с решеткой ZnS приводит к изменению состояний соответствующих глубоких уровней. Так, кристалл ZnGeP_2 с одиночными нерелаксированными дефектами V_{Zn} , Ge_{Zn} , P_{Zn} , V_{Ge} , Zn_{Ge} , P_{Ge} , расположенными в узлах идеальной решетки, обладает симметрией точечной группы деформированного тетраэдра S_4 . Кристаллическое поле расщепляет трехкратно вырожденный сферический уровень t_2 (Γ_{15}) на одиночный уровень с симметрией B (Γ_4) и двукратно вырожденный уровень с симметрией E (Γ_5) согласно разложению представления $t_2 = B + E$. Состояние B антисимметрично относительно инверсионных поворотов S_4 вокруг оси z . Нерелаксированные дефекты V_P , Zn_P , Ge_P имеют в ближайшем окружении разные атомы (Zn и Ge), что приводит к понижению точечной симметрии до C_2 и расщеплению сферического уровня t_2 на три одномерных уровня согласно разложению представления $t_2 = A + 2B$ (символом A обозначено симметричное, а символом B — антисимметричное относительно поворота на 180° вокруг оси y представление).

„Атомистические“ расчеты энергий образования дефектов [18] показали, что у релаксированной вакансии V_{Zn} в ZnGeP_2 длины оборванных связей уменьшаются на 12% за счет смещения ближайших соседей (атомов фосфора), не меняя локальной симметрии дефектов. Для Zn_{Ge} подобная релаксация гораздо меньше

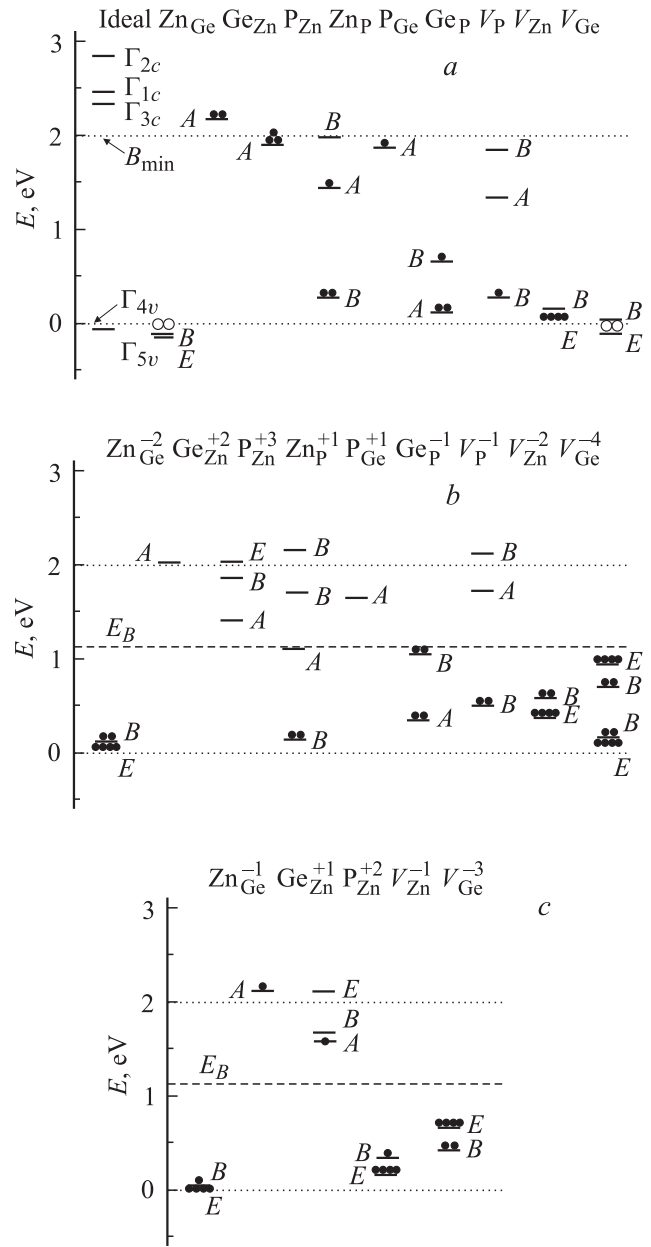


Рис. 3. Глубокие уровни нейтральных (a) и заряженных (b, c) точечных дефектов в ZnGeP_2 . Пунктирными горизонтальными линиями обозначены края запрещенной зоны, темными кружками показано заполнение уровней электронами, светлыми кружками — заполнение дырками. Положение уровня Ферми (E_F) в кристалле соответствует $E_F = E_B = 1.19$ eV.

($\sim 2\%$ от длины связи). Сведения о релаксации других дефектов в ZnGeP_2 отсутствуют. Поэтому для V_P в ZnGeP_2 использовались данные о релаксации V_P в GaP, а для антиструктурных дефектов релаксация не учитывалась. Волновые функции дефектного кристалла ZnGeP_2 находились в базисе из 120 нижних блоховских состояний идеального кристалла, что обеспечивает „сходимость“ энергий локализованных состояний не хуже 0.1 eV. Вычисленные уровни нейтральных дефектов

Таблица 2. Энергии глубоких уровней нейтральных и заряженных дефектов в ZnGeP_2 в окрестности запрещенной зоны (относительно потолка валентной зоны Γ_{4v} идеального кристалла) (eV)

V_P^0	V_P^{-1}	V_{Zn}^0	V_{Zn}^{-1}	V_{Zn}^{-2}	V_{Ge}^0	V_{Ge}^{-3}	V_{Ge}^{-4}	Ge_{Zn}^0	Ge_{Zn}^{+1}	Ge_{Zn}^{+2}	P_{Ge}^0	P_{Ge}^{+1}	P_{Zn}^0	P_{Zn}^{+2}	P_{Zn}^{+3}	Zn_{Ge}^0	Zn_{Ge}^{-1}	Zn_{Ge}^{-2}	Zn_P^0	Zn_P^{+1}	Ge_P^0	Ge_P^{-1}
0.27	0.51	0.05	0.19	0.39	-0.12	0.44	0.17	2.17	2.12	2.02	1.87	1.64	1.90	1.59	1.40	-0.15	0.01	0.10	0.27	0.15	-1.52	-1.48
1.33	1.72	0.14	0.35	0.59	0.02	0.69	0.18							1.68	1.86		0.06	0.12	1.44	1.11	0.11	0.36
1.85	2.12						0.71							2.12	2.03				1.98	1.69	0.65	1.06
							0.96								2.16							

приведены в табл. 2, а на рис. 3, а показано их положение в окрестности запрещенной зоны, а также заполнение электронами.

Из результатов расчетов следует, что нерелаксированные антиструктурные дефекты Zn_{Ge} и Ge_{Zn} создают резонансы акцепторного типа в валентной зоне и донорного типа в зоне проводимости соответственно. Уровни „квизитриплета“ E и B антиструктурного дефекта Zn_{Ge} почти вырождены, расщепление, вызванное кристаллическим полем, составляет лишь 0.0007 eV. Дефект Ge_{Zn} создает заполненный электронами резонансный уровень с симметрией A .

Антиструктурный дефект P_{Zn} выталкивает из зоны проводимости в запрещенную зону ZnGeP_2 заполненный двумя электронами глубокий донорный уровень A , состояние которого происходит в основном из состояний на линии B (1/3,0,1) нижней зоны проводимости идеального кристалла. Зарядовая плотность состояния A локализована на оборванных ковалентных связях $P-Zn$.

Дефект P_{Ge} создает вблизи дна зоны проводимости ZnGeP_2 глубокий донорный уровень с симметрией A , заполненный одним электроном. Его волновая функция является гибридом из состояний нижней зоны проводимости с различными волновыми векторами. Зарядовая плотность состояния A локализована вблизи дефекта и имеет s -подобный вид.

Дефект Ge_P выталкивает из валентной зоны два акцепторных уровня, волновые функции которых построены в основном из состояний потолка валентной зоны. Нижнее состояние с симметрией A полностью заполнено электронами. На верхнем уровне с симметрией B находится один электрон. Вследствие антисимметричного характера состояния B на дефектном центре зарядовая плотность равна нулю, а ее максимумы расположены на ковалентных связях Ge_P-Zn .

„Мощный“ потенциал дефекта Zn_P расщепляет акцепторный сфалеритный уровень t_2 на три одномерных уровня; расщепление составляет большую величину (1.71 eV). Нижний уровень B заполнен двумя электронами, средний уровень A — одним электроном. Верхний (пустой) уровень B находится вблизи дна зоны проводимости. Из трех состояний наиболее локализованным является уровень A , расположенный вблизи середины запрещенной зоны, его плотность сосредоточена на ковалентной связи Zn_P-Zn . У нижнего состояния B ($E = 0.27$ eV) плотность локализована на связи Zn_P-Ge .

У верхнего состояния B ($E = 1.98$ eV) плотность наименее локализована и распределена вдоль связи Zn_P-Zn .

Глубокие уровни V_P вычислялись с учетом релаксации ближайших атомов Zn и Ge . Длины четырех оборванных связей уменьшались на 6.1%, как и у V_P в GaP [37]. За счет большого различия потенциалов Zn и Ge сфалеритный уровень t_2 сильно (на величину 1.58 eV) расщепляется на три одномерных уровня: один симметричный A и два антисимметричных B . Отметим определенную близость положений глубоких уровней V_P и антиструктурного дефекта Zn_P на том же узле. Это показывает, что достаточно мощный локализованный дефект отталкивания создает глубокие уровни, энергии которых слабо зависят от детального вида потенциала дефекта.

Ближайшее окружение V_{Zn} испытывает существенную релаксацию [9,18]. С учетом сдвигов атомов фосфора [18] вакансия цинка выталкивает в запрещенную зону два глубоких акцепторных состояния: пустое с симметрией B и заполненное четырьмя электронами с симметрией E . Без учета релаксации уровень B понижается на 0.14 eV, а уровень E становится резонансом в валентной зоне. Хотя данные о релаксации V_{Ge} в ZnGeP_2 отсутствуют, можно ожидать, что релаксации V_{Ge} и V_{Zn} в тройном соединении будут подобны, так как у этих дефектов одно и то же окружение из атомов P , а изменение длин связей у вакансии Ge (уменьшение $\sim 11\%$ [9]) и вакансии Zn в ZnGeP_2 близки. Поэтому расчет был проведен с учетом 12% уменьшения длин связей $P-V_{Ge}$ в ZnGeP_2 . Найденное положение глубоких уровней B и E , как оказалось, слабо зависит от такой релаксации, поскольку их волновые функции имеют малую амплитуду в окрестности атомов фосфора.

3.3. Сравнение уровней нейтральных дефектов в GaP и ZnGeP_2 . Представляло интерес установить соответствие глубоких уровней в ZnGeP_2 и его бинарном аналоге GaP . Для этого сначала было определено относительное положение зонных спектров на гетерогранице $\text{ZnGeP}_2/\text{GaP}$. Разрыв валентной зоны находился из условия сшивания уровней E_B , отвечающих наиболее локализованным дефектным состояниям в запрещенной зоне двух кристаллов и выполняющих роль химических потенциалов [42]. Уровни E_B рассчитывались с учетом спин-орбитального взаимодействия двенадцати специальных точек тетрагональной структуры [43] и ~ 500 нижних зон. Из расчета ($E_B(\text{GaP}) = 1.25$ eV, $E_B(\text{ZnGeP}_2) = 1.19$ eV) следует, что потолок валентной

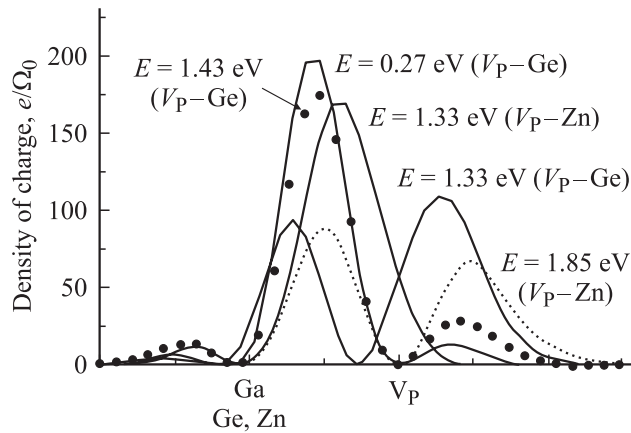


Рис. 4. Распределение зарядовой плотности вдоль ковалентных связей V_P^0 в GaP (точки) и $ZnGeP_2$ (сплошные и пунктирные линии). В скобках указаны ближайшие к вакансии атомы, в направлении которых сосредоточена зарядовая плотность (Ω_0 — объем элементарной ячейки). По оси абсцисс показано положение атомов Ga, Ge, Zn и V_P на линии связи.

зоны в GaP расположен ниже потолка валентной зоны в $ZnGeP_2$ на величину $\Delta E_v = 0.06$ eV. Уровень E_B находится в близком соответствии с уровнями наиболее локализованных состояний анионных вакансий в обоих кристаллах, причем в $ZnGeP_2$ такое состояние отвечает симметричному состоянию A с энергией $E = 1.33$ eV.

С учетом разрыва зон уровню t_2 релаксированной вакансии V_P в GaP с энергией (1.43 eV $- 0.06$ eV = 1.37 eV), отсчитанной от потолка валентной зоны $ZnGeP_2$, соответствует среднее от трех уровней релаксированной вакансии V_P в тройном соединении с энергией $E = 1.15$ eV. На рис. 4 приведены зарядовые плотности этих состояний вместе с плотностью состояния t_2 релаксированной вакансии V_P в GaP. Видно существенное влияние анизотропии электронной структуры $ZnGeP_2$ на характер функций одного и того же дефекта. В бинарном кристалле зарядовая плотность вдоль всех четырех связей распределена одинаково, в тройном соединении зарядовая плотность нижнего состояния B сосредоточена на двух связях V_P-Ge , верхнего состояния B — на двух связях V_P-Zn , а симметричного состояния A — на четырех связях, но с разной плотностью в парах.

Уровню t_2 релаксированной вакансии V_{Ga} в GaP ($E = 0.10$ eV $- 0.06$ eV = 0.04 eV) отвечает средневзвешенный уровень от уровней E и B релаксированных вакансий цинка и германия в $ZnGeP_2$ ($E = 0.01$ eV).

Уровню t_2 дефекта Ga_P в GaP ($E = 0.53$ eV $- 0.06$ eV = 0.47 eV) соответствует усредненный уровень от трех уровней B, A, B антиструктурных дефектов Zn_P в тройном соединении ($E = 0.49$ eV).

Аналогом уровня A_1 дефекта P_{Ga} в GaP является усредненный уровень A дефектов P_{Zn} и P_{Ge} в $ZnGeP_2$. Эти дефекты создают потенциалы притяжения, поэтому порожденные ими локализованные состояния построены в основном из функций зоны проводимости.

Такие состояния сильнее зависят от числа базисных функций, чем состояния, происходящие из валентной зоны и созданные потенциалами отталкивания (V_{Ga} , V_P , Ga_P , Zn_P , Ge_P). Поэтому энергии уровней дефектов P_{Zn} и P_{Ge} в $ZnGeP_2$, определенные в базе с меньшим числом функций (15 функций в расчете на один атом), получились несколько завышенными. Оценка сдвига по зависимости уровня A_1 дефекта P_{Ga} от числа базисных функций дала величину 0.13 eV, с учетом которой энергия среднего уровня дефектов P_{Zn} и P_{Ge} в $ZnGeP_2$ ($E = 1.88$ eV $- 0.13$ eV = 1.75 eV) приблизительно согласуется с энергией уровня A_1 дефекта P_{Ga} в GaP ($E = 1.64$ eV $- 0.06$ eV = 1.58 eV).

Установленное соответствие состояний глубоких центров GaP и $ZnGeP_2$ подкрепляет результаты, полученные для менее изученного тройного соединения.

3.4. Уровни заряженных дефектов в $ZnGeP_2$: анализ ЭПР-активных центров. Полупроводник $ZnGeP_2$ является высокоомным материалом p-типа проводимости с малой концентрацией дырок и уровнем Ферми E_F , расположенным ниже или вблизи середины запрещенной зоны. При низких температурах глубокие уровни, лежащие ниже E_F , в основном заполнены электронами, а выше лежащие пусты, что приводит к возникновению зарядовых состояний дефектов. Обнаружено, что при накоплении собственных дефектов в $ZnGeP_2$ за счет электронного облучения происходит сдвиг уровня Ферми к его предельному положению вблизи $E_g/2$ [4], что близко к значению $E_B = E_v + 1.19$ eV, вычисленному в настоящей работе. Именно это приводит к оптическому „просветлению“ материала в примесной области вследствие перезарядки ростовых дефектов [4].

При расчете уровней заряженных дефектов релаксация решетки $ZnGeP_2$ учитывалась так же, как и для нейтральных дефектов. Вычисленные уровни приведены на рис. 3, b, c и в табл. 2. Для анализа интенсивности оптических переходов были рассчитаны силы осцилляторов $f_{fi}^{(e)}(\mathbf{k}) = 2|\mathbf{eM}_{fi}(\mathbf{k})|^2/m(E_{fk}-E_{ik})$, где $\mathbf{M}_{fi}(\mathbf{k})$ — матричный элемент оператора импульса, вычисленный с волновыми функциями начального (i) и конечного (f) состояний, m — масса электрона, e — единичный вектор, параллельный вектору напряженности электрического поля E. Силы осцилляторов для некоторых дефектов приведены в табл. 3. Волновые векторы k состояний устанавливались на основе анализа коэффициентов разложения волновой функции дефекта по функциям идеального кристалла. Из полученных результатов следует, что в качестве парамагнитных центров, содержащих неспаренные электроны, могут выступать нейтральные дефекты Zn_P^0 , P_{Ge}^0 , Ge_P^0 , V_P^0 и заряженные дефекты Zn_P^{+2} , P_{Zn}^{+2} , Ge_{Zn}^{+1} , Ge_P^{+2} , Zn_{Ge}^{-1} , V_P^{-2} , V_{Zn}^{-1} , V_{Ge}^{-1} , V_{Ge}^{-3} . Уровни некоторых из ЭПР-активных заряженных центров показаны на рис. 3, c. В спектрах ЭПР $ZnGeP_2$ в настоящее время обнаружены сигналы, связанные с V_{Zn}^{-1} , V_P^0 , Ge_{Zn}^{+1} и, возможно, с P_{Ge}^0 , Zn_{Ge}^{-1} , V_{Ge}^{-3} .

Таблица 3. Энергии ($E_{fk}-E_{ik}$) и силы осцилляторов $f_{fi}^{(e)}(\mathbf{k})$ оптических переходов в ZnGeP_2 с участием глубоких уровней V_P , V_{Zn} и Ge_{Zn}

Дефект	Пик $\alpha(E)$	Переход	$E_{fk}-E_{ik}, \text{eV}$	$f_{fi}^{(e)}(\mathbf{k})$		
				$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$	
V_P^0	E_1	$B \rightarrow$ точка $(1/3,0,1/3)$ 16-й зоны	0.58	0.095	0.030	
			0.55	0.064	0.105	
			0.53	0.043	0.111	
	E_2	$B \rightarrow$ плоскость F 15-й зоны	0.78	0.017	0	
			0.77	0.021	0.006	
	E_3	$B \rightarrow$ точка $(1/3,0,1/3)$ 15-й зоны	0.98	0.054	0	
			$A \rightarrow B$ внутрицентровый	1.05	0.030	0.050
	E_4	$B \rightarrow$ линия B 15-й зоны	1.23	0.010	0.086	
				0.003	0.114	
	E_5	$A \rightarrow$ точка $(1/3,0,1/3)$ 16-й зоны	1.61	0.066	0	
				0.003	0.049	
	E_6	$A \rightarrow$ линия A 15,16-й зон	1.59	0	0.055	
			1.87	0.001	0.046	
	E_7	$A \rightarrow$ плоскость F 15-й зоны	1.83	0.011	0.048	
$A \rightarrow$ точка $(1/3,0,1/3)$ 15-й зоны			2.03	0	0.072	
E_8	Второй уровень $B \rightarrow$ точка $(1/3,0,1/3)$ 16-й зоны	2.16	0.001	0.088		
		2.11	0.021	0		
V_P^{-1}	E_1	$\Gamma_{1c} \rightarrow B$	2.20	0.127	0.864	
			$A \rightarrow B$ внутрицентровый	1.22	0.038	0.068
			Линия B_{\min} 17-й зоны $\rightarrow B$	1.72	0.002	0.020
E_2	Плоскость F и линия A 17-й зоны $\rightarrow B$	1.77	0.008	0		
		Γ_{1c} и плоскость F 17-й зоны $\rightarrow B$	1.97	0.081	0.412	
V_{Zn}^{-1}	E_1	$B \rightarrow$ линия R 16-й зоны	2.06	0.217	0.775	
			$B \rightarrow$ точки $(1/3,0,1/3)$ 16-й зоны	0.56	0.023	0
				0.62	0	0.073
				0.63	0.027	0
	E_2	$B \rightarrow$ плоскость F 15,16-зон	0.63	0	0.081	
			0.83	0.030	0	
	E_3	$B \rightarrow$ плоскость F 15-й зоны	0.84	0	0.015	
			$B \rightarrow$ линия R 15-й зоны	0.98	0.026	0
	E_3	$B \rightarrow$ точки $(1/3,0,1/3)$ 15-зон	1.07	0	0.094	
				1.09	0	0.077
	E_4	$B \rightarrow$ линия B 15-й зоны	1.23	0	0.085	
			$B \rightarrow$ плоскость F 14-й зоны	1.31	0.014	0
	E_5	$B \rightarrow$ плоскость F 13-й зоны	1.32	0	0.091	
			$B \rightarrow$ линия R 14-й зоны	1.62	0	0.008
E_6	$B \rightarrow$ линия R 14-й зоны	1.63	0.009	0		
		Линия B_{\min} 17-й зоны $\rightarrow B$	1.87	0.043	0	
E_7	$\Gamma_{1c} \rightarrow B$	2.11	0	1.774		
		Плоскость F 17-й зоны $\rightarrow B$	2.13	0.096	0	
E_8	Линия A 18-й зоны $\rightarrow B$	2.24	0	0.052		
		$\Gamma_{1c} \rightarrow E$	2.27	0.965	0	
V_{Zn}^{-2}	E_1	Плоскость F 17-зон $\rightarrow E$	2.29	0	0.075	
				0	0.048	
			Линия B_{\min} 17-й зоны $\rightarrow B$	1.64	0.042	0
			Плоскость F 17-й зоны $\rightarrow B$	1.89	0.082	0
	E_2	Γ_{1c} и плоскость F 17-й зоны $\rightarrow B$	1.90	0	1.120	
			Плоскость F 17-й зоны $\rightarrow E$	2.09	0	0.081
	E_3	Γ_{1c} и плоскость F 17-й зоны $\rightarrow E$	2.10	0.508	0	
			Плоскость F 17-й зоны $\rightarrow E$	2.12	0	0.091
	E_4	Точки $(1/3,0,1/3)$ 17-й зоны $\rightarrow B$	2.21	0.061	0	
			$A \rightarrow \Gamma_{4v}$	2.04	0	0.671
	$\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+2}$	E_1	$A \rightarrow \Gamma_{5v}$	2.10	0.271	0
			Γ_{1c} и линия B_{\min} 17-й зоны $\rightarrow \Gamma_{4v}$	2.23	0	0.288
	E_2	Γ_{1c} и линия B_{\min} 17-й зоны $\rightarrow \Gamma_{5v}$	2.29	0.115	0	

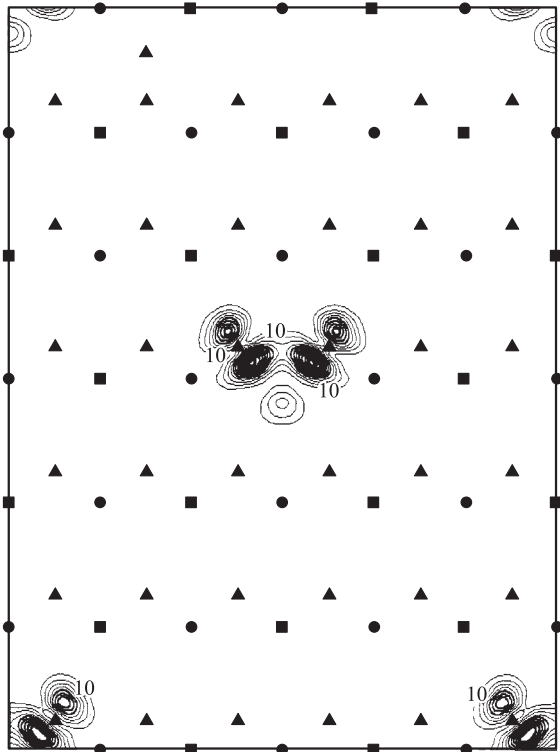


Рис. 5. Контуры зарядовой плотности состояния B ($E = 0.19$ eV) для V_{Zn}^{-1} в ZnGeP_2 в пределах сечения РЭЯ плоскостью (110). Квадратами обозначены атомы Zn, треугольниками — атомы P, кружками — атомы Ge, вакансии цинка символами не помечены. Минимальный контур и интервал между контурами равны 10 в единицах e/Ω_0 .

Рассмотрим свойства основных ЭПР-активных дефектов V_{Zn}^{-1} , V_{P}^0 , $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+1}$. Согласно данным расчета, в полностью компенсированных кристаллах ZnGeP_2 вакансии цинка находятся в диамагнитном состоянии V_{Zn}^{-2} . Энергии верхнего уровня с симметрией B этого центра (0.59 eV) близка к энергии активации акцептора 0.5–0.6 eV определенной на основе электрофизических свойств [4]. ЭПР-сигнал от V_{Zn} может возникнуть лишь при неполной компенсации парамагнитного состояния V_{Zn}^{-1} или вследствие фотоиндуцированной ионизации состояния V_{Zn}^{-2} . Зарядовая плотность антисимметричного состояния V_{Zn}^{-1} на дефекте равна нулю и в основном распределена вдоль связей $V_{\text{Zn}}-\text{P}$, простираясь до вторых и следующих соседей (рис. 5). Это приводит к большому числу линий в спектре ЭПР дефекта V_{Zn}^{-1} , причем у высокочастотной линии наблюдается триплетная структура, связанная со сверхтонким взаимодействием с ядрами двух ближайших атомов фосфора [10]. Показано [44], что лазерное излучение с длиной волны 0.633 μm вызывает двух-трехкратное увеличение интенсивности сигнала V_{Zn}^{-1} , тогда как излучение с длиной волны 1.064 μm , напротив, уменьшает ($\sim 20\%$) сигнал. Этот результат находит объяснение на основе анализа энергий и сил осцилляторов оптических переходов с участием V_{Zn}^{-1} и V_{Zn}^{-2} . Действительно, согласно данным

расчета, при облучении светом с длиной 0.633 μm электроны, принадлежащие V_{Zn}^{-2} , могут возбуждаться из заполненного состояния B во вторую зону проводимости Γ_{1c} и в нижнюю зону проводимости с волновым вектором в плоскости F , создавая парамагнитное состояние V_{Zn}^{-1} . Такие переходы сильно поляризованы: в основном поглощается необыкновенная волна (e -геу), вектор напряженности электрического поля которой параллелен тетрагональной оси кристалла $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. При облучении светом с длиной волны 1.064 μm электроны с гораздо меньшей вероятностью переходят из зонных состояний 15-й валентной зоны с волновым вектором на симметричной линии B и из 14-й зоны с волновым вектором в плоскости F в частично заполненное глубокое состояние B однократно ионизированной вакансии V_{Zn}^{-1} . В результате V_{Zn} переходит в диамагнитное состояние V_{Zn}^{-2} , что объясняет небольшое уменьшение интенсивности ЭПР-сигнала этого дефекта.

В отличие от случая V_{Zn}^{-1} фотоиндуцированный ЭПР-сигнал от V_{P}^0 не имеет сверхтонкой структуры и менее интенсивности, что указывает на слабое взаимодействие неспаренного спина с атомами ближайших соседей [44]. Это также находит объяснение при сравнении зарядовой плотности данных центров. Зарядовая плотность антисимметричного состояния B , в котором находится неспаренный электрон дефекта V_{P}^0 , имеет примерно в 3 раза меньшую величину в области атомов германия (рис. 4), чем зарядовая плотность состояния B дефекта V_{Zn}^{-1} в области атомов фосфора. Сигнал от V_{P}^0 обнаруживается лишь при низких температурах после лазерного облучения с длинами волн света 0.633 и 1.064 μm . Считалось [44], что нейтральное состояние возникает в результате переходов электронов из валентной зоны на глубокий уровень однократно ионизованного непарамагнитного центра V_{P}^{+1} . Эта интерпретация предполагает подобие уровней V_{P} в ZnGeP_2 и GaP. Однако из расчета следует, что за счет большого кристаллического расщепления заполненный электроном уровень с симметрией B нейтрального состояния V_{P} в ZnGeP_2 находится заметно ниже соответствующего уровня t_2 в GaP. Поэтому состояние V_{P}^0 в компенсированных кристаллах ZnGeP_2 нестабильно. Стабильным является диамагнитное заряженное состояние V_{P}^{-1} , которое при лазерном облучении переходит в нейтральное состояние V_{P}^0 или лежащее выше глубокое состояние с симметрией A . После выключения лазера вакансия фосфора возвращается в исходное диамагнитное состояние V_{P}^{-1} . Исследования фотоиндуцированных спектров ЭПР также показали [44], что затухание ЭПР-сигнала зависит от длины волны лазерного излучения: для большей длины волны света затухание происходит гораздо быстрее, что объяснялось переходами между близкими донорно-акцепторными парами. Из сравнения вычисленных энергий и сил осцилляторов переходов с участием глубокого уровня V_{P}^{-1} следует, что отличие в затухании волн допускает одноцентровую интерпретацию этого эффекта. Действительно, свет с длиной волны 0.633 μm вызывает переходы электронов с заполненного глубокого

уровня V_p^{-1} с симметрией B в состоянии на дне зоны проводимости, тогда как излучение с длиной волны $1.064 \mu\text{m}$ вызывает внутрицентральный переход электрона на вышележащий глубокий уровень A . При этом сила осциллятора для перехода ($B \rightarrow A$) значительно больше, а время рекомбинации соответственно меньше, чем для переходов с глубокого уровня B в зону проводимости.

Дефект Ge_{Zn} и ZnGeP_2 находится в двукратно ионизованном состоянии $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+2}$. Этот дефект имеет малую энергию образования и является основным донором, компенсирующим акцепторы в ростовых кристаллах. Показано [44], что парамагнитные центры $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+1}$ с концентрацией $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ возникают при лазерном облучении с длиной волны $0.633 \mu\text{m}$, но отсутствуют при облучении светом с длиной волны $1.064 \mu\text{m}$. При этом после выключения лазера ЭПР-сигнал от $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+1}$ затухает медленнее, чем сигнал от V_p^0 . Вычисленная энергия оптического перехода из валентной зоны на глубокий уровень A дефекта $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+2}$ (2.02eV) соответствует энергии коротковолнового облучения ($E = 1.96 \text{eV}$). Однако силы осцилляторов переходов двух центров находятся в обратном соотношении: переходу с резонансного уровня A центра $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+1}$ в состояние валентной зоны Γ_{4v} отвечает сила осциллятора (0.561 при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), намного большая силы осциллятора внутрицентрального перехода V_p^{-1} . Можно предположить, что более слабое затухание ЭПР-сигнала центра $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+1}$ связано с меньшим числом свободных конечных состояний. Анализ показывает, что зарядовая плотность резонансного состояния центра $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{+1}$ в основном локализована вблизи дефекта, но в направлении атомов фосфора у нее имеются значительные „хвосты“, вызывающие триплетную структуру ЭПР-сигнала [9].

Таким образом, расчет в целом согласуется с экспериментальными данными по ЭПР-активным центрам в ZnGeP_2 и уточняет прежние интерпретации.

4. Поглощение света, вызванное точечными дефектами

Исследования спектров ИК-поглощения и фотоиндуцированных спектров ЭПР в ZnGeP_2 показали [4,9,12,44–46], что: 1) широкая бесструктурная полоса поглощения в области $h\nu < E_g$ простирается от края фундаментального поглощения до $2\text{--}3 \mu\text{m}$, необыкновенная волна при всех температурах поглощается сильнее, чем обыкновенная; 2) поглощение обыкновенной волны при $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$ растет пропорционально интенсивности ЭПР-сигналов от V_p^0 и V_{Zn}^{-1} ; 3) электронное облучение кристаллов ZnGeP_2 уменьшает поглощение для волн с длинами $0.8\text{--}3 \mu\text{m}$, но увеличивает поглощение коротких волн с $\lambda < 0.8 \mu\text{m}$. Эти результаты находят объяснение на основе анализа рассчитанных коэффициентов поглощения $\alpha(E)$ дефектного ZnGeP_2 .

Вычисления проводились аналогично расчету оптических характеристик идеального кристалла, но с ис-

пользованием РЭЯ размером $3 \times 3 \times 3$. Для частично заполненных электронами состояний дефектов учитывались оптические переходы как из валентной зоны на глубокие уровни, так и с глубоких уровней в зону проводимости. Вычисленные коэффициенты $\alpha(E)$ затем интерполировались на характерную концентрацию дефектов $N_d = 10^{17} \text{cm}^{-3}$. На рис. 6 приведены результаты расчетов $\alpha(E)$ для кристалла ZnGeP_2 с V_p , V_{Zn} и Ge_{Zn} . Пики поглощения имеют заметную ширину, поскольку глубокие уровни являются гибридами блоховских состояний из разных зон и с различными волновыми векторами. Идентификация пиков поглощения с вызвавшими их наиболее интенсивными межзонными переходами дана в табл. 3. Из этих результатов следует, что ИК-поглощение света обусловлено рядом переходов с участием как нейтральных, так и заряженных состояний дефектов.

Для кристалла ZnGeP_2 , содержащего V_p^0 и V_{Zn}^{-1} , первые пики поглощения вызваны переходами на глубокие уровни не из состояний потолка валентной зоны (Γ_{4v} , Γ_{5v}), а из состояний с волновыми векторами, расположенными в глубине ZB (линия R , точки $(1/3, 0, 1/3)$, плоскость F). Поэтому энергии таких переходов больше энергии глубоких уровней, отсчитанных от потолка валентной зоны. Их различие зависит от дисперсии валентной зоны и волнового вектора начального состояния. Так, энергия первого пика E_1 ($\sim 0.6 \text{eV}$) для обоих центров примерно на 0.3eV больше энергии глубокого уровня B ($E = 0.2\text{--}0.3 \text{eV}$). Подобные сдвиги имеют место и для других переходов из валентной зоны. Их необходимо учитывать при интерпретации оптических спектров и идентификации дефектов. Например, энергии ионизации дефектов $V_p^{(0/+1)}$ ($E_{\text{opt}} = E_v + 0.64 \text{eV}$), $V_{\text{Zn}}^{(-1/0)}$ ($E_{\text{opt}} < E_v + 0.64 \text{eV}$), $\text{Ge}_{\text{Zn}}^{(+1/+2)}$ ($E_{\text{opt}} = E_v + 1.7 \text{eV}$), определенные из фотоиндуцированных ЭПР-спектров [13], соответствуют рассчитанным глубоким уровням с точностью $\sim 0.1 \text{eV}$ лишь после учета такого сдвига. С другой стороны, интенсивные высокоэнергетические пики (пик E_8 для V_p^0 , пик E_3 для V_p^{-1} , пики E_7 и E_8 для V_{Zn}^{-1} , пики E_2 и E_3 для V_{Zn}^{-2}) вызваны переходами с глубоких уровней в хорошо установленный экстремум второй зоны проводимости Γ_{1c} . Поэтому из энергий таких пиков можно точнее определить положение глубоких уровней.

Поглощение длинных волн $\sim 2 \mu\text{m}$ (пик E_1) связано с переходами из валентной зоны на глубокий уровень B для V_{Zn}^{-1} . Вакансия фосфора V_p^0 вносит вклад в поглощение в этой области лишь после лазерного облучения, переводящего ионизованное состояние V_p^{-1} в нейтральное состояние. Плато в коэффициенте поглощения волн с длиной $\sim 1 \mu\text{m}$ связано с переходами из состояния валентной зоны (точки $(1/3, 0, 1/3)$ 15-й зоны) на глубокий уровень B дефекта V_{Zn}^{-1} (пик E_3), внутрицентровыми переходами $A \rightarrow B$ дефектов V_p^{-1} (пик E_1) и V_p^0 (пик E_3), а также переходами из валентной зоны (линия B 15-й зоны) на уровень B дефекта V_p^0 (пик E_4). Это поглощение растет пропорционально интенсивности ЭПР-сигнала от

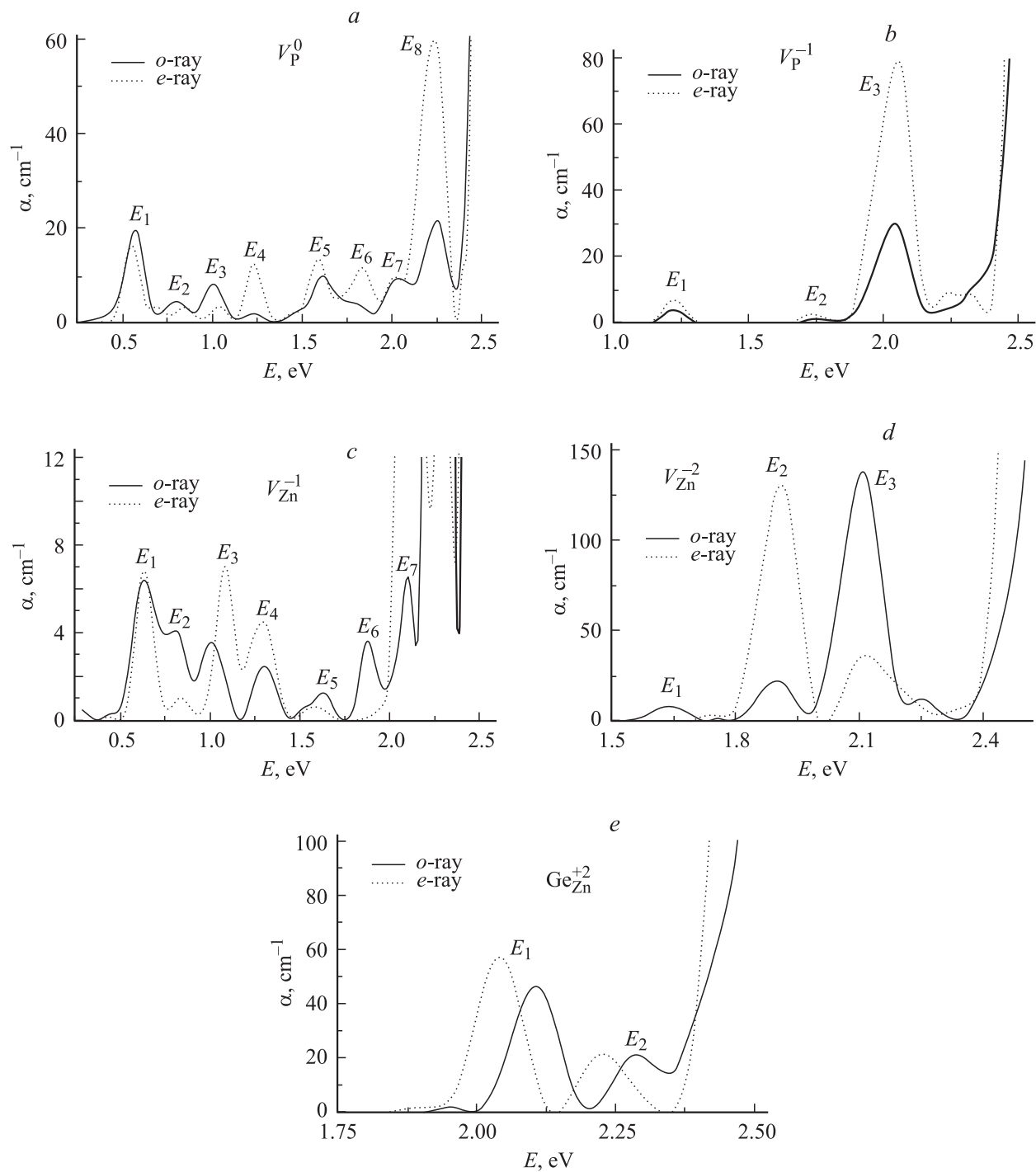


Рис. 6. Коэффициент поглощения $ZnGeP_2$, содержащего нейтральные V_P^0 (a) и заряженные V_P^{-1} (b), V_{Zn}^{-1} (c) и V_{Zn}^{-2} (d), заряженные антиструктурные дефекты Ge_{Zn}^{+2} (e).

центра V_{Zn}^{-1} за счет индуцированного коротковолновым лазерным излучением ($\lambda = 0.633 \mu m$) изменения зарядового состояния $V_{Zn}^{-1} \rightarrow V_{Zn}^{-2}$. При облучении лазером с длинными волнами ($\lambda = 1.064 \mu m$) поглощение и интенсивность ЭПР-сигнала от V_P^0 увеличиваются за счет перехода $V_P^{-1} \rightarrow V_P^0$. Из этих результатов, а также из корреляции интенсивности пика фотолюминесценции ($E \sim 1.4 eV$) с оптическим поглощением и величиной

ЭПР-сигнала [44,46] следует, что пик фотолюминесценции может быть обусловлен оптическими переходами с участием центров V_{Zn}^{-1} , V_{Zn}^{-2} , V_P^0 и V_P^{-1} .

У кристаллов $ZnGeP_2$ с центрами V_P^{-1} и V_{Zn}^{-2} поглощение длинных волн ($\lambda = 1-3 \mu m$) отсутствует, а в области коротких волн ($\lambda < 1 \mu m$) имеются интенсивные пики $\alpha(E)$, связанные с переходами с глубоких уровней в зону проводимости. Данные пики сдвинуты в

сторону меньших энергий по сравнению с пиками $\alpha(E)$ центров V_p^0 и V_{Zn}^{-1} , что согласуется с наблюдающимся уменьшением поглощения длинных волн и увеличением поглощения коротких волн в кристаллах $ZnGeP_2$, облученных электронами [4].

Дефект Ge_{Zn}^{+2} вызывает поглощение света вблизи края фундаментального поглощения ($\lambda \sim 0.6 \mu m$). Пик E_1 связан с переходами из состояний потолка валентной зоны на глубокий уровень А. В согласии с правилами отбора для оптических переходов [1] пик E_2 связан как с прямыми ($\Gamma_{1c} \rightarrow \Gamma_{4v}, \Gamma_{5v}$), так и с непрямыми переходами (минимум зоны проводимости на линии $B_{min} \rightarrow \Gamma_{4v}, \Gamma_{5v}$). Непрямые переходы происходят за счет смешивания состояний объемного спектра потенциалом дефекта Ge_{Zn}^{+2} . Это смешивание значительно, поскольку энергия резонансного состояния А дефекта близка к энергии минимума зоны проводимости B_{min} . Пики поглощения обыкновенной и необыкновенной волн сдвинуты на величину, близкую к величине кристаллического расщепления валентной зоны (0.07 eV). Для всех переходов заметна поляризационная зависимость, в целом сильнее поглощается необыкновенная волна.

5. Заключение

Проведенные исследования показали, что точечные собственные дефекты в соединении $ZnGeP_2$ создают в запрещенной зоне глубокие уровни, которые существенно отличаются от уровней в его бинарном аналоге GaP. За счет понижения симметрии для халькопиритной решетки, анизотропии химической связи, изменения локального окружения дефектов в тройном соединении происходят сильные расщепления вырожденных в GaP глубоких уровней, меняются интенсивность и поляризация оптических переходов. Лишь усредненные уровни в $ZnGeP_2$ соответствуют глубоким уровням в GaP. Установлен существенный сдвиг в сторону увеличения (~ 0.3 eV) энергий первых пиков поглощения по сравнению с энергетическим положением глубоких уровней относительно потолка валентной зоны $ZnGeP_2$. Этот сдвиг связан с тем, что первые интенсивные переходы на глубокие уровни дефектов происходят не из состояний потолка валентной зоны, как считалось ранее, а из состояний, находящихся в глубине ZB. Результаты расчетов качественно согласуются с изменениями спектров оптического поглощения $ZnGeP_2$ при высокоэнергетическом электронном облучении, с данными по фотоиндуцированным ЭПР-спектрам, спектрам фотолуминесценции и электрофизическим свойствам кристаллов. Можно надеяться, что настоящая работа будет стимулировать как новые экспериментальные и теоретические исследования по выяснению природы „аномального“ оптического поглощения в $ZnGeP_2$ и развитию технологии получения оптически совершенного материала, так и по исследованию собственных дефектов в полупроводниках группы $A^2B^4C_5^2$.

Список литературы

- [1] Полупроводники $A^2B^4C_5^2$ / Под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Валова. Сов. радио, М. (1974). 374 с; J.L. Shay, J.H. Wernick. Chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Pergamon Press, N.Y. (1975). P. 168; В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП **12**, 209 (1978); Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика **29**, 68 (1986); Г.А. Медведкин, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР № 1185. Л. (1987). 65 с; Ю.М. Андреев, В.Г. Воеводин, А.И. Грибенюков, В.П. Новиков. Квантовая электрон. **14**, 177 (1987); Ю.И. Рудь. ФТП **28**. 1105 (1994); K.L. Vodopyanov, V.G. Voevodin. Opt. Commun. **117**, 277 (1995); M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bull. *July*, 16 (1998).
- [2] В.Г. Воеводин, В.А. Чалдышев. Вестн. ТГУ **285**, 63 (2005).
- [3] G.C. Xing, K.C. Bachmann. Appl. Phys. Lett. **56**, 271 (1990); В.Г. Воеводин, О.В. Воеводина. Изв. вузов. Физика **36**, 40 (1993); N. Dietz, I. Tsveybak, W. rudemann, G. Wood, K. Bachmann. Appl. Phys. Lett. **65**, 2759 (1994).
- [4] V.N. Brudnyi, D.L. Budnitskii, M.A. Krivov, R.V. Masagutova, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud. Phys. Stat. Sol. (a) **50**, 379 (1978); В.Н. Брудный, В.А. Новиков, Е.А. Попова. Изв. вузов. Физика **29**, 123 (1986); P.G. Schunemann, P.J. Drevinsky, M.C. Ohmer, W.C. Mitchell, N.C. Fernelius. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Pittsburg) **354**, 729 (1995).
- [5] Ю.В. Рудь, Р.В. Масагутова. Письма в ЖТФ **7**, 167 (1981); P.G. Schunemann, T.H. Pollak. MRS Bull. *July*, 23 (1998).
- [6] В.Г. Воеводин, В.Е. Степанов. Изв. вузов. Физика **37**, 3 (1994).
- [7] P.G. Schunemann, P.J. Drevinsky, M.C. Ohmer. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Pittsburg) **354**, 579 (1995).
- [8] А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Т.Н. Ушакова. ФТП **33**, 1411 (1999).
- [9] S.D. Setzler, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, M.C. Ohmer, J.T. Goldstein, F.K. Hopkins, K.T. Stevens, L.E. Halliburton, N.C. Giles. J. Appl. Phys. **86**, 6677 (1999); S.D. Setzler, N.C. Giles, L.E. Halliburton, P.G. Schunemann, T.M. Pollak. Appl. Phys. Lett. **74**, 1218 (1999); M.H. Rakowsky, W.K. Kuhn, W.J. Lauderdale, L.E. Halliburton, G.J. Edwards, M.P. Scripsick, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, M.C. Ohmer, F.K. Hopkins. Appl. Phys. Lett. **64**, 1615 (1994).
- [10] K.T. Stevens, S.D. Setzler, L.E. Halliburton, N.C. Fernelius, P.G. Schunemann, T.M. Pollak. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **484**, 549 (1998).
- [11] G.K. Averkieva, V.S. Grigoreva, I.A. Maltseva, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud. Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 453 (1977); И.С. Горбань, В.В. Гришук, И.Г. Трерыб, М.В. Чукичев. ФТП **18**, 1426 (1984); J.E. McCrae, Jr., M.R. Gregg, R.L. Hengehold, Y.K. Yeo, P.H. Ostdieck, M.C. Ohmer, P.G. Schunemann, T.M. Pollak. Appl. Phys. Lett. **64**, 3142 (1994).
- [12] N.C. Giles, L.E. Halliburton, P.G. Schunemann, T.M. Pollak. Appl. Phys. Lett. **66**, 1758 (1995); N.C. Giles, L.E. Halliburton. Mat. Res. Soc. Bull. **7**, 37 (1998).
- [13] W. Gehlhoff, D. Azamat, A. Hoffman, N. Dietz. Books of Abstr. 13th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds. Paris (2002). P. 185.
- [14] Y. Shimony, G. Kimmel, O. Raz, M.P. Dariel. J. Cryst. Growth **198/199**, 583 (1999).
- [15] G.A. Verozubova, A.I. Gribenyukov, A.W. Vere, C. Flynn, Y.V. Ivanov. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **607**, 457 (2000).
- [16] V.G. Voevodin, S.N. Grinyaev, O.V. Voevodina. Mater. Sci. Semicond.. Proc. **6**, 385 (2003).

- [17] А.И. Губанов. ФТТ **27**, 2724 (1985); ФТП **19**, 1145 (1985).
- [18] P. Zapol, R. Pandey, M. Ohmer, J. Gale. J. Appl. Phys. **79**, 671 (1996).
- [19] M.C. Petcu, N.C. Giles, P.G. Schunemann, T.M. Pollak. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 881 (1996).
- [20] S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, B. Segall. Phys. Rev. B **60**, 8087 (1999).
- [21] A. Shileika. Surf. Sci. **37**, 730 (1973); А. Шилейка. В кн.: В. Денис, Ж. Канцлерис, А. Матуленис, Ю. Пожела, А. Реклайтис, А. Шилейка, Р. Толутис. Многодолинные полупроводники / Под ред. Ю. Пожелы. Мокслас, Вильнюс (1978), С. 143.
- [22] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. ФТП. **30**, 2195 (1996); **32**, 1094 (1998); **35**, 84 (2001).
- [23] С.Н. Гриняев, С.Г. Катаев, А.В. Нявро, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика **28**, 122 (1985).
- [24] В.А. Чалдышев, В.Н. Покровский. Изв. вузов. Физика **3**, 173 (1960).
- [25] C. Varea de Alvarez, J.P. Walter, M.L. Cohen, J. Stokes. Phys. Rev. B **6**, 1412 (1972).
- [26] J.L. Shay, B. Tell, E. Buchler, J.H. Wernick. Phys. Rev. Lett. **30**, 983 (1973).
- [27] H. Ehrenreich, M.H. Cohen. Phys. Rev. **115**, 786 (1959).
- [28] K.C. Hass, B. Velicky, H. Ehrenreich. Phys. Rev. B **29**, 3697 (1984).
- [29] Полупроводники II–IV–V2. Физические исследования, проблемы и возможности применений. Темат. вып. / Под ред. В.М. Тучкевича. Изв. вузов. Физика **29**, 8 (1986).
- [30] C. Varea de Alvarez, M.L. Cohen, S.E. Kohn, Y. Petroff, Y.R. Shen. Phys. Rev. B **10**, 5175 (1974).
- [31] С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев. ФТП **31**, 545 (1997).
- [32] С.Г. Гриняев, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика **39**, 13 (1996).
- [33] M. Jaros. Adv. Phys. **29**, 409 (1980); J. Jaros, S. Brand. J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 525 (1979).
- [34] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП **39**, 409 (2005).
- [35] P. Vogl. Festkörperprobleme **XXI**, 191 (1981).
- [36] A. Fazzio, A. Janotti, A.J. de Silva. Phys. Rev. B **61**, R2401 (2000).
- [37] G. Schwartz, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Phys. Rev. B **58**, 1392 (1998).
- [38] W. Potz, D.K. Ferry. Phys. Rev. **31**, 968 (1985).
- [39] T.L. Reinecke, P.J. Lin-Chung. Solid State Commun. **40**, 285 (1981).
- [40] A. Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow. Phys. Rev. B **28**, 946 (1983).
- [41] K.M. Lee, K.P. O'Donnell, G.D. Watkins. Solid State Commun. **41**, 881 (1982).
- [42] В.Н. Брудный, С.Н. Гриняев, Н.Г. Колин. ФТП **37**, 557 (2003); V.N. Brudnyi, S.N. Grinyayev, N.G. Kolin. Physica B **348**, 213 (2004).
- [43] P.J. Lin-Chung. Phys. Stat. Sol. (b) **85**, 743 (1978).
- [44] K.T. Stevens, S.D. Setzler, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, N.C. Giles, L.E. Halliburton. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **607**, 379 (2000); M. Moldovan, K.T. Stevens, L.E. Halliburton, P.G. Schunemann, T.M. Pollak, S.D. Setzler, N.C. Giles. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **607**, 445 (2000).
- [45] A. Hoffmann, H. Born, A. Naser, W. Gehlhoff, J. Maffetone, D. Petrov, W. Ruderman, I. Zwieback, N. Dietz, K.J. Bachmann. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **607**, 373 (2000).
- [46] I. Zwieback, J. Maffetone, D. Perlov, J. Harper, W. Ruderman, K. Bachmann, N. Dietz. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **607**, 409 (2000).