

ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені Лесі Українки

Павлова Наталія Юрїївна



УДК 535.343.2

**НЕЛІНІЙНА АБСОРБЦІЯ СВІТЛА І СТРУКТУРА ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ
МОНОКРИСТАЛІВ α - ZnP_2**

01.04.10 — Фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Луцьк-2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі експериментальної і теоретичної фізики та астрономії Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент,

Пацкун Іван Іванович,

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,

Дегода Володимир Якович,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, провідний науковий співробітник;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, **Хижун**

Олег Юліанович, Інститут проблем матеріалознавства імені І.М.

Францевича НАН України, провідний науковий співробітник.

Захист відбудеться „17" червня 2009 року о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К32.051.01 при Волинському національному університеті імені Лесі Українки за адресою: 43025, м. Луцьк, вулиця Потапова, 9, ауд. №101.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Волинського національного університету імені Лесі Українки за адресою: 43025, м. Луцьк, вул. Винниченка, 30.

Автореферат розісланий „6 " травня 2009 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

В.В.Божко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Сучасна напівпровідникова техніка потребує нових матеріалів з різноманітними властивостями. Нинішній рівень знань про фізичні властивості дифосфіду цинку тетрагональної модифікації (α -ZnP₂) вказує на те, що цей напівпровідник є перспективним для застосування в області нелінійної оптики, оптоелектроніки та мікроелектроніки. Значна анізотропія оптичних властивостей при високій симетрії кристалічної ґратки α -ZnP₂ роблять кристали цього напівпровідника цікавими модельними об'єктами для розвитку методик спектроскопії твердого тіла. Удосконалення створених та розробка нових приладів на основі α -ZnP₂ вимагає поглиблення знань про його фізичні властивості. Донині в кристалах α -ZnP₂ досліджувались головним чином спектри власного поглинання світла, а з практичної і теоретичної точок зору важливим є з'ясування впливу локальних центрів на енергетичний спектр даного напівпровідника. Необхідні для цього дані можна отримати, досліджуючи поглинання світла, яке зумовлено власними дефектами або сторонніми домішками.

При дослідженні важливих для нелінійної оптики фізичних властивостей α -ZnP₂ особливу увагу доцільно приділити вивченню саме кубічної нелінійної сприйнятливості χ^3 оскільки ця характеристика речовини несе багато незамінної інформації про нелінійні властивості. Практичне використання нелінійних оптичних властивостей в квантовій електроніці і нелінійній оптиці робить актуальним дослідження власного та резонансного двофотонного поглинання (ВДФП та РДФП) світла. Важливе місце в таких дослідженнях займає вивчення поляризаційних ефектів, оскільки вони безпосередньо пов'язані з кристалічною симетрією та особливостями зонної структури досліджуваних кристалів. Однак вивченню впливу поляризації світла на нелінійне поглинання світла в α -ZnP₂ донині не приділялось належної уваги. Зауважимо також, що недостатня вивченість двофотонного поглинання (ДФП) в напівпровідниках зумовлена тим, що в цих матеріалах проявляються і конкурують з ДФП інші некогерентні процеси. При цьому знижується якість експериментальних досліджень двофотонних процесів. Але, з іншого боку, дослідження некогерентних процесів є перспективним для вивчення зонної структури, глибоких домішкових станів, генераційно-рекомбінаційних процесів в напівпровідниках, тощо.

Актуальність теми. Унікальні властивості тетрагонального дифосфіду цинку привертають до цього напівпровідника значну увагу не тільки вчених, але і розробників нових напівпровідникових приладів. Про це свідчить існування експериментальних зразків подовжувачів тривалості лазерних імпульсів, ма-лошерційних фоторезисторів, магнітооптичних датчиків для реєстрації імпульсних магнітних полів, швидкодіючих перемикачів електричного струму, поляризаційних датчиків температури та люмінофорів. Нелінійні оптичні властивості α -ZnP₂ та структура його енергетичних станів вивчені ще недостатньо. Зокрема, це стосується поляризаційних залежностей нелінійного поглинання світла, а також поглинання, зумовленого власними дефектами або домішками в цьому

напівпровіднику. При проведенні досліджень доцільним є використання амплітудної та поляризаційної лазерно-модуляційної спектроскопії, оскільки перевагою цього методу є можливість вивчати як вимушені когерентні двофотонні, так і однофотонні переходи у напівпровідниках. Це відкриває унікальні можливості дослідження оптичних переходів методами лазерної спектроскопії у порівнянні з традиційними спектроскопічними методами. Зокрема, переваги методу полягають в його: диференціальності, в результаті чого досягається незалежність спектру зміни коефіцієнта поглинання ΔK від інтенсивності фону стаціонарного розсіювання; чутливості до зміни знаку заповнення досліджуваних центрів при перезарядці їх лазерним світлом; можливості вимірювання інтенсивнісних залежностей ΔK в широкому діапазоні значень; високій чутливості до індукованого поглинання, та інше. Актуальною проблемою вивчення α -ZnP₂ є встановлення особливостей власного та резонансного двофотонного поглинання світла, дослідження оптичних властивостей, які зумовлені центрами дефектів кристалічної ґратки, та уточнення і доповнення даних про енергетичні стани цього напівпровідника.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась згідно плану науково-дослідницької роботи Національного педагогічного університету імені М. П. Драгоманова за напрямком: „Проблеми природничо-математичних наук” і темою „Вплив ростових і стимульованих дефектів на нелінійно-адсорбційні властивості фосфідів (α -ZnP₂)”.

Мета і завдання дослідження. Метою експериментальних досліджень було вивчення локальних станів в α -ZnP₂, зумовлених неконтрольованими дефектами, вивчення характеристик поглинання цих локальних центрів, виявлення особливостей власного та резонансного двофотонного поглинання світла в цьому напівпровіднику, та дослідження особливостей структури енергетичних станів зон. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розмежувати нелінійні когерентні і супутні їм некогерентні оптичні процеси, використовуючи дослідження залежності індукованого поглинання від інтенсивності та поляризації випромінювання, розділити власне двофотонне та резонансне двофотонне поглинання, та встановити їх фізичні характеристики;
- визначити положення енергетичних рівнів, зумовлених дефектами в α -ZnP₂ за спектрами індукованого поглинання;
- виявити критичні точки у валентній зоні та зоні провідності α -ZnP₂ і встановити їх енергетичне положення;
- виявити вплив підсвічування на інверсію знаку зміни коефіцієнта поглинання ΔK , дослідити міждомішкові та внутрішньоцентрові оптичні переходи, екситонно-домішкові комплекси, використовуючи метод лазерно-модуляційної спектроскопії напівпровідників;
- теоретично розрахувати структуру енергетичних станів дефектів в α -ZnP₂.

Об'єктом дослідження були спеціально нелеговані і леговані Ge, In та Se монокристали α -ZnP₂.

Предметом дослідження - оптичні властивості та структура енергетичних станів в цьому напівпровіднику. Дослідження проводились методом амплітудної та поляризаційної лазерно-модуляційної спектроскопії напівпровідників. При цьому проводились лазерно-модуляційні, інтенсивнісні, спектральні, поляризаційні і релаксаційні дослідження поглинання світла. Розрахунок структури енергетичних станів α -ZnP₂ проводився рекурсійним методом в наближенні сильного зв'язку.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Обґрунтовано, що в α -ZnP₂ спектральні лінії індукованого поглинання 1,34 1,51, 1,70, 1,79, 1,90 та 2,07 еВ обумовлені резонансним двофотонним поглинанням (РДФП), яке відбувається через локальні рівні домішок, що залягають в забороненій зоні на відстані 1,32 та 1,51 еВ від вершини валентної зони, причому за участю трьох її підзон. Час релаксації у проміжних станах РДФП на вказаних рівнях становить $7,7 \cdot 10^{-14}$ та $5,2 \cdot 10^{-14}$ с, відповідно. Встановлено залежність коефіцієнта РДФП від співвідношення між поляризаціями модулюючого та зондуємого світла.
2. Вперше методом лазерно-модуляційної спектроскопії в нелегованих кристалах α -ZnP₂ виявлено сім, а в легуваних Ge - ще й восьмий тип оптичних центрів. В спеціально нелегованому кристалі точковим центрам в забороненій зоні відповідають такі енергетичні рівні (відстані в еВ):

$$E_v + 0,22 \text{ (a)}, E_v + 0,47 \text{ (b)}, E_v + 0,72 \text{ (d)}, E_v + 1,02 \text{ (e)}, \\ E_v + 1,08 \text{ (o)}, E_c - 0,88 \text{ (p)} \text{ і } E_c - 0,70 \text{ (r)},$$

а в кристалах α -ZnP₂:Ge додатково - рівень $E_c - 0,38 \text{ (s)}$.

Оцінено поперечні перерізи поглинання випромінювання Nd-лазера на переходах між дефектними центрами восьми типів (a, b, d, e, o, p, r, s) та валентною зоною і зоною провідності. Отримано такі значення ($\text{в} \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$) для α -ZnP₂: $\sigma'_a = 2,5$, $\sigma'_{vb} = 0,9$, $\sigma'_{vd} = 1,8$, $\sigma'_{ve} = 4,2$,

$$\text{і } \sigma'_{vo} + \sigma'_{oc} = 6,2, \sigma'_{rc} = 0,7, \sigma'_{pc} = 1,3,$$

а для s-центра в α -ZnP₂:Ge значення $\sigma'_{sc} = 1,4$.

3. В спектрах індукованого неодимовим лазером поглинання світла в α -ZnP₂ виявлено аномальні спектральні лінії з максимумами 1,40 і 1,63 еВ, які пов'язані з двома центрами. Встановлено, що ці центри мають схожу фізичну природу, яка, напевне, зумовлена наявністю двох нееквівалентних положень атомів фосфору. Запропоновано модель, згідно якої лінія 1,93 еВ пов'язана з оптичними переходами із основного стану нейтральних комплексів в збуджений енергетичний стан однократно іонізованих неглибоких донорів, а смуга 1,55 еВ - з оптичними переходами між основним та збудженим станом комплексу, до якого входить структурний дефект у парі з нейтральним донором.

4. В спектрах нелегованих та легованих In і Se кристалах α -ZnP₂ виявлено спектральні лінії поглинання з максимумами 2,14, 2,136, 2,12, 2,09 та 2,08 еВ. Особливості цих ліній можна пояснити в рамках моделі, де екситон зв'язується з нейтральними „молекулярними” аксіальними центрами. В спектрах також виявлено спектральну лінію з максимумом при 1,49 еВ, яка інтерпретується як така, що пов'язана з комплексом, утвореним екситоном та нейтральним донором.
5. Вперше методом лазерно-модуляційної спектроскопії експериментально встановлено, що валентна зона α -ZnP₂ містить п'ять особливих точок M_0 -типу на відстанях 0,33, 0,38, 0,51, 0,66 і 0,87 еВ від вершини валентної зони, а зона провідності - п'ять особливих точок M_0 -типу з відстанями 0,09, 0,25, 0,43, 0,84 і 1,19 еВ від дна зони провідності та дві M_3 -типу з відстанями-1,03 і 1,15 еВ.
6. Вперше застосовано рекурсійний метод для розрахунку густини електронних станів як ідеального α -ZnP₂, так і такого, що містить власні дефекти.

Практичне значення одержаних результатів.

- Продемонстрована можливість застосування методів лазерно-модуляційної спектроскопії для дослідження напівпровідників з глибокими дефектними центрами, а також для вивчення нелінійних оптичних властивостей цих матеріалів.
- Експериментально виявлене РДФП через глибокі дефектні центри може бути використане для селективного керування когерентними нелінійно-оптичними властивостями кристалів з метою їх застосування в нелінійній оптиці і квантовій електроніці.
- Розкрито широкі можливості лазерно-модуляційної спектроскопії напівпровідників для дослідження структури енергетичних станів, екситонно-домішкових комплексів, міждомішкових і внутрішньоцентрових переходів в кристалах.
- Результати, отримані в ході дисертаційних досліджень, поглиблюють розуміння принципів роботи електронних приладів на основі α -ZnP₂, що сприятиме удосконаленню існуючих, а також розробці принципово нових електронних приладів.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора полягав в участі в формулюванні завдань дослідження, в налаштуванні експериментальної установки, підготовці дослідних зразків, проведенні експериментальних досліджень, математичній обробці, аналізі та інтерпретації отриманих даних, побудові моделей, комп'ютерному моделюванні електронної структури α -ZnP₂, підготовці наукових публікацій та виступів на конференціях.

Постановка проблеми, обговорення і формулювання задач дослідження, вибір експериментальних методик, обговорення результатів досліджень, розробка моделей та формулювання висновків проводились спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на таких наукових конференціях і семінарах:

- конференція „Физическая химия и технология фосфидов и фосфоросодержащих сплавов" (Алма-Ата, 1992),
- II Українська конференція „Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу" (Ніжин, 1993),
- IV науково-технічний семінар по фосфору „Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Львів, 1993),
- IX науковий семінар „Тугоплавкие соединения. Получение, свойства, применение" (Київ, 1998),
- V Всеукраїнська наукова конференція „Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики" (Київ, 2000),
- VII Всеукраїнська наукова конференція „Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики" (Київ, 2002),
- IX Всеукраїнська наукова конференція „Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики" (Київ, 2004).

Досліджувані кристали α -ZnP₂ отримано співробітниками лабораторії напівпровідників КДП імені О.М. Горького Ковалем В.С. та Федотовським А.В.

Публікації. Основні матеріали дисертації опубліковано в 17 роботах, в тому числі в 7 статтях у фахових журналах та 10 тезах доповідей на конференціях та семінарах.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, п'ятих розділів, висновків та списку цитованої літератури, який включає 165 найменувань. Дисертаційну роботу викладено на 165 сторінках формату А4 і вона містить 40 рисунків та одну таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми дисертаційної роботи, формулюється мета та задачі досліджень, а також формулюються положення, які претендують на наукову новизну, дається оцінка практичного значення одержаних результатів, а також відображено особистий внесок автора.

В **першому розділі** проведено огляд загальних співвідношень теорії двофотонного поглинання в напівпровідниках, наведено наближені вирази для двофотонного поглинання при врахуванні зонних, екситонних і домішкових станів дія дозволено-дозволенних і дозволено-заборонених переходів.

Зокрема, коефіцієнт двофотонного поглинання $K_{CV}^{(2)}(\omega_2)$ фотонів енергії $\hbar\omega_2$ при наявності (в одиниці об'єму) N_1 , фотонів енергії $\hbar\omega_1$ при переходах з валентної зони в зону провідності можна розраховувати за формулою [1]:

$$K_{CV}^{(2)}(\omega_2) = \frac{8\pi^3 \hbar e^4 N_1}{cm^4 n_1^2 n_2 \omega_1 \omega_2} \int_{CA} \frac{2}{(2\pi)^3} \left\| M_{CV}(\vec{k}, \vec{e}_1, \vec{e}_2) \right\|^2 \delta\{E_C(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2\} d\tau_{\vec{k}}$$

де n_1 та n_2 - показники заломлення на відповідних частотах, c — швидкість світла, e та m - елементарний заряд та маса електрона. Матричний елемент

$$M_{CV}(\vec{k}, \vec{e}_1, \vec{e}_2) = \sum_l \left| \frac{(\vec{e}_2 \vec{P}_{Cl})(\vec{e}_1 \vec{P}_{IV})}{E_1(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega_1} + \frac{(\vec{e}_1 \vec{P}_{Cl})(\vec{e}_2 \vec{P}_{IV})}{E_1(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega_2} \right|,$$

де через l позначено проміжний стан, через який відбувається перехід електрона з валентної зони в зону провідності, $\vec{e}_1$ та $\vec{e}_2$ - вектори поляризації фотонів, а

$$\vec{P}_{IV}(\vec{k}) = -i\hbar \langle l, \vec{k} | \vec{\nabla}_r | V, \vec{k} \rangle, \quad \vec{P}_{Cl}(\vec{k}) = -i\hbar \langle C, \vec{k} | \vec{\nabla}_r | l, \vec{k} \rangle,$$

В розділі наведено результати теоретичних досліджень поляризаційних і кутових залежностей двофотонного поглинання в напівпровідниках. Вказується на те, що важливою особливістю двофотонного поглинання є виконання закону збереження енергії тільки для всього процесу поглинання в цілому при виконанні закону збереження хвильового вектора електрона для кожного етапу поглинання окремо.

У **другому розділі** описуються технічні засоби лазерної спектроскопії напівпровідників. Наведено блок-схему оригінальної установки, в якій задіяні три джерела випромінювання: неодимовий лазер на ітрій-алюмінієвому гранаті з модульованою добротністю ($\hbar\omega_1 = 1,17\text{В}$), який використовувався для накачування, та дві ксенонові лампи (джерело зондуючого світла $\hbar\omega_2$ і джерело підсвічування ($\hbar\omega_3$)). Нестабільність інтенсивності лазерного випромінювання не перевищувала 5%. Роздільна здатність за часом фотоелектричного помножувача була в межах $20 \div 50$ нс, а роздільна спектральна здатність вимірювальної установки визначалась переважно роздільною спектральною здатністю монохроматора МДР-3, яка становила $1 \div 3$ нм для використаних щілин. В даному розділі приділено увагу аналізу факторів, які ускладнюють експериментальні дослідження та описуються методи ослаблення впливу цих факторів. В результаті використання згаданих методів вдалось довести чутливість вимірювань зміни коефіцієнта поглинання до $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Описується кріостат, розроблений для вивчення кінетики фотопровідності.

Розглянуто теоретичні аспекти амплітудної і поляризаційної лазерно-модуляційної спектроскопії напівпровідників і наведено робочі формули. Дається характеристика методів розділення ВДФП, РДФП та однофотонного до-мішкового поглинання світла в напівпровідниках.

В даному розділі коротко описані статистичні методи, які застосовувались для обробки результатів експериментальних досліджень, а також проведені оцінки довірчих інтервалів.

Третій розділ присвячено результатам досліджень ВДФП і РДФП в кристалах α -ZnP₂. Наведено результати комплексу кінетичних, інтенсивнісних, спектральних, поляризаційних і кутових експериментальних досліджень поглинання світла. В результаті цих досліджень було одержано спектр когерентного ВДФП. Показано, що отримані результати досліджень ВДФП корелюють з теорією ВДФП дозволено-забороненого типу, яка враховує континуальні екситон-ні стани.

Описано результати досліджень РДФП. Приведено розрахунки за кінетичними рівняннями для РДФП, які виражають інтенсивнісні залежності РДФП при умові, що реальними проміжними станами РДФП є глибокі домішкові центри. Встановлено, що РДФП на таких центрах має дипольно дозволено-дозволений тип переходів. Згідно отриманої теоретичної залежності спектральна лінія РДФП має вигляд вузької лоренцевої лінії. Наведено також формулу для визначення поперечного перерізу поглинання лазерного випромінювання на переходах „валентна зона - домішковий рівень” та „домішковий рівень - зона провідності”. Згідно літературних даних, резонансне двофотонне поглинання залежить від співвідношення між поляризаціями фотонів. Резонансне двофотонне поглинання не спостерігається у випадку використання пучків світла з однаковими циркулярними поляризаціями збуджуючого та зонduючого світла (див. рис. 1, штрихова крива), але спостерігається при використанні пучків протилежних циркулярних поляризацій. Також воно спостерігається при використанні падаючих на кристал пучків лінійних поляризацій ($e_1 \| e_2$), з кожного з яких в кристалі утворюються дві нормальні циркулярно поляризовані хвилі протилежної спіральності (рисі, суцільна лінія). Показано, що РДФП - перехід при якому фаза хвильової функції електрона в початковому та кінцевому станах не змінюється. У спектрі двофотонного поглинання в α -ZnP₂ виявлено шість вузьких з лоренцевими контурами ліній з максимумами при енергії квантів зонduючого світла 1,34, 1,51, 1,70, 1,79, 1,90, 2,07 еВ. Для цих ліній відношення коефіцієнтів двофотонного поглинання $K_{\text{лп}}^{(2)} / K_{\text{цп}}^{(2)}$ помітно більше одиниці (тут циркулярно поляризоване світло зонduючого та лазерного променів мало однакову спіральність). Вказані лінії проявляються тільки під час імпульсу лазера, їх форма і положення добре узгоджуються з теоретичними передбаченнями для РДФП. Ці лінії за напівшириною та інтенсивнісними залежностями можна поділити на дві групи. До групи *p* відносяться лінії 1,34, 1,70 та 1,79 еВ, а до групи *r* - 1,51, 1,90 і 2,07 еВ. Встановлено, що домішковий рівень групи *p* залягає в забороненій зоні на відстані 1,32 еВ, а групи *r* - на відстані 1,51 еВ від вершини валентної зони. Наявність такої кількості ліній можна пояснити тим, що спектральні лінії групи *p* (1,70 і 1,79 еВ) та лінії групи *r* (1,90 і 2,07 еВ) обумовлені розщепленням валентної зони на три підзони.

За експериментальними залежностями оцінено співвідношення ефективних мас дірок у валентних підзонах (V_1 , V_2 , V_3) і електронів в зоні провідності (*C*) в точках зони Бріллюена, в яких відбувається РДФП. Відповідні числові значення такі:

$$m_{V_2} / m_{V_1} = 0,59, \quad m_{V_3} / m_{V_1} = 0,22, \quad m_{V_3} / m_{V_2} = 0,37, \quad \text{і} \quad m_{V_C} / m_{V_1} = 0,08,$$

Розраховано, що час релаксації електронів в реальних проміжних станах груп r та p у випадку РДФП становить $7,7 \cdot 10^{-14}$ та $5,2 \cdot 10^{-14}$ с, відповідно. Оцінено також поперечні перерізи поглинання випромінювання неодимового лазера на переходах „ p -рівень - зона провідності” ($2,9 \cdot 10^{-18}$ см²) та „ r -рівень - зона провідності” ($5,2 \cdot 10^{-18}$ см²). Максимально можливі заселеності рівнів дефектних центрів r та p при кімнатній температурі виявились рівними 0,30 та 0,38 відповідно.

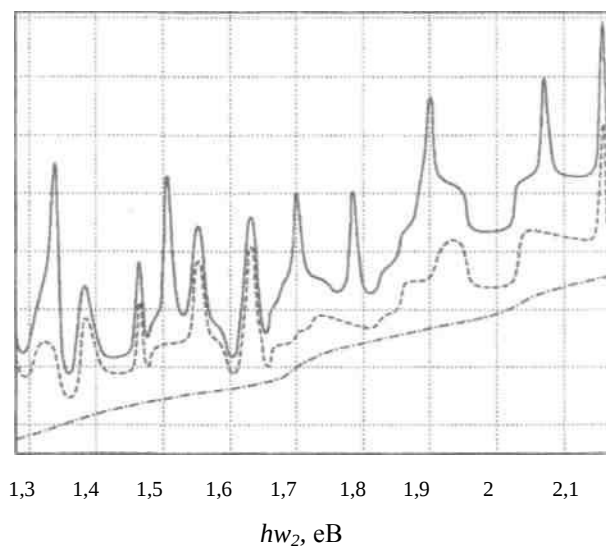


Рис1. Спектральні залежності індукованої зміни коефіцієнта поглинання світла ΔK . Суцільна крива відповідає випадку лінійних поляризацій модулюючого та зондуючого (ω_2) променів, що падають на кристал α -ZnP₂. Штрихова - циркулярно поляризованим променям однакової спіральності. Штрих-пунктирна лінія відповідає власному двофотонному поглинанню світла. Модулюючий та зондуючий промені поширювались паралельно оптичній вісі кристалу. Інтенсивність лазерного імпульсу становила $8,1 \text{ МВтсм}^{-2}$.

В **четвертому розділі** наведено результати досліджень впливу дефектів кристалічної структури α -ZnP₂ на його оптичні властивості. На кривих амплітудної лазерно-модуляційної спектроскопії α -ZnP₂ виявлено вузькі симетричні спектральні лінії поглинання з максимумами при енергії квантів зондуючого світла 1,40 та 1,63 еВ. Поглинання в цих смугах відсутнє при малих інтенсивностях лазерного випромінювання. У різних кристалів співвідношення інтенсивностей цих ліній зберігалось. Встановлено, що центри, які відповідають за процеси поглинання, мають схожу фізичну природу, яка, напевне, обумовлена наявністю двох нееквівалентних положень атомів фосфору, тобто ці центри пов'язані з фосфором і мають однакову природу, але знаходяться в двох різних нееквівалентних положеннях кристалічної ґратки.

На спектрах поглинання, індукованого лазерним імпульсом, (ΔK) виявлено смуги з максимумами при енергії квантів зондуючого світла 1,55 і 1,93 еВ. Залежності ΔK у вказаних смугах поглинання від інтенсивності лазерного випромінювання можна апроксимувати трьома експоненціальними

складовими, які мають максимальні згини при $I_1^{M.3.} = 5, 9,5, 2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (для смуги 1,55 eV) та 5, 9,5, 13 $\text{МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (для смуги 1,93 eV). Отримані експериментальні результати, з урахуванням літературних даних про аналогічні смуги, добре пояснюються запропонованою моделлю, в якій розглядаються переходи між рівнями донор-но-акцепторних комплексів і не дуже глибоких донорів. Згідно цій моделі смуга з максимумом при 1,93 eV пов'язана з оптичними переходами із основних станів нейтральних комплексів на енергетичні рівні збуджених станів однократно іонізованих неглибоких донорів, а смуга з максимумом при 1,55 eV - з переходами з основних станів комплексів в збуджені стани комплексів, що знаходяться в парі з нейтральними неглибокими донорами. Ці комплекси можуть утворюватись із відомих глибоких донорів, яким у вільному стані відповідають енергетичні рівні на глибині $E_c - 0,7$ і $E_c - 0,9$ eV, та акцепторних центрів, з вільними станами яких пов'язані локальні рівні $E_v + 0,21$ і $E_v + 0,47$ eV. Проведено теоретичний аналіз залежностей ΔK від інтенсивності лазерного імпульсу. Отримано формули, які добре узгоджуються з відповідними експериментальними інтенсивністними залежностями. При підсвічуванні фотонами з енергією квантів від 2,07 до 2,10 eV спостерігається невелике збільшення інтенсивності смуги 1,93 eV і невелике зменшення інтенсивності смуги 1,55 eV. Таку поведінку інтенсивностей можна пояснити поглинанням фотонів підсвічування на переходах „валентна зона - донорні центри", що призводить до збільшення концентрації відповідних рівнів. Симетричність контурів згаданих смуг може вказувати на нейтральність одного із компонентів пари рівнів. Одержані оцінки поперечних перерізів поглинання лазерного випромінювання на таких переходах: „валентна зона - комплекси в нейтральному стані" ($5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$), „валентна зона - іонізований комплекс в парі з нейтральним донором" ($1,9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$), „валентна зона - іонізований комплекс з іонізованим донором" ($1,25 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$) і „нейтральний комплекс в парі з нейтральним донором - зона провідності" ($2,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$).

Проведено експериментальне дослідження впливу підсвічування на індуковане лазерним імпульсом поглинання або просвітлення в кристалах $\alpha\text{-ZnP}_2\text{:Ge}$ (ΔK). Підсвічування дозволяло змінювати заселеність енергетичних рівнів кристалу на початку лазерного імпульсу. Коли енергія фотонів зонduючого світла становила $\hbar\omega_2 = 1,67$ eV, а енергія фотонів підсвітки знаходилась в межах від 0,98 до 1,15 eV спостерігалась інверсія знаку ΔK . Подібні зміни ΔK спостерігались і при деяких інших значеннях $\hbar\omega_2$ та діапазонах енергій фотонів підсвітки. Проаналізовано виявлені залежності. Отримано співвідношення, за допомогою якого вдалось пояснити особливості залежності ΔK від спектрального складу та інтенсивності підсвічування. Із залежностей поглинання фотонів зонduючого світла від інтенсивності лазерного імпульсу визначено поперечні перерізи поглинання зонduючого світла з енергією квантів 1,67 eV. Перерізи поглинання такі: $2,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ („валентна зона - центр e^- ") і $2,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ („центр e^- - зона провідності").

На нелегованих і легованих Se або In кристалах α -ZnP₂ виявлено спектральні лінії поглинання з максимумами при енергії фотонів зондуєчого світла 2,14, 2,136, 2,12, 2,09 і 2,08 еВ. На нелегованих кристалах проявляється симетрична смуга поглинання при 2,14 еВ. У кристалах α -ZnP₂:Se виявлено смугу з двома максимумами при 2,12 еВ і 2,136 еВ за умови, що світло поширювалось уздовж оптичної вісі кристалу ($\vec{E} \perp \vec{c}$). Коли ж вектор поляризації світла при проходженні через кристал був паралельним оптичній вісі кристалу ($\vec{E} \parallel \vec{c}$), спостерігалась лише смуга з максимумом при 2,12 еВ. У зразках α -ZnP₂:Se я-типу та α -ZnP₂:In при ($\vec{E} \perp \vec{c}$) виявлено смуги поглинання з максимумами при енергії квантів зондуєчого світла 2,09 та 2,08 еВ, відповідно, які спостерігались також і при ($\vec{E} \parallel \vec{c}$). Отримано інтенсивнісні залежності, що відповідають цим смугам. Із літератури відомо, що при 4,2 К на легованих зразках спостерігалась вузька екситонна лінія при 2,15 еВ зі слабкими фононними повтореннями. На зразках α -ZnP₂:Se *n*-типу при гелієвій температурі спостерігались екситонні лінії катодолюмінесценції при 2,119 і 2,148 еВ, а на зразках α -ZnP₂:Se *n*-типу при 4,2 К проявлявся пік з максимумом при 2,10 еВ (за умови $\vec{E} \perp \vec{c}$). В цій роботі на α -ZnP₂:In *n*-типу при 82 К та $\vec{E} \parallel \vec{c}$ виявлені вузькі піки поглинання: 2,172 еВ та 2,182 еВ. Автори вважають, що згадані піки пов'язані зі збудженням екситонно-домішкових комплексів. Вказані піки корелюють з лініями, які були виявлені в наших дослідженнях, оскільки при зменшенні температури ширина забороненої зони збільшується. Отримані результати з врахуванням літературних даних вдалося пояснити в рамках запропонованої нами моделі екситонно-домішкових комплексів, в яких екситони зв'язуються з нейтральними "молекулярними" аксіальними центрами. Вважаємо, що парними центрами є $Zn_i^+ - Si_p^-$, $Se_p^+ - Si_p^-$ і $In_{zn}^+ - Si_p^-$. Домішки Se + Si ізоелектронно заміщують пару $P+P, a$ In + Si - пару $Zn+P$; вони є ізоелектронними парними пастками. Властивості таких пасток аналогічні властивостям азоту в α -ZnP₂, за винятком більшої енергії зв'язку на них екситонів. Зв'язані на центрах $Zn_i^+ - Si_p^-$, екситони збуджуються при обох поляризаціях світла, тоді як екситони на парах $Se_p^+ - Si_p^-$ тільки при $\vec{E} \perp \vec{c}$, а на парах $In_{zn}^+ - Si_p^-$ - лише при $\vec{E} \parallel \vec{c}$. Ізоелектронні пастки $Se_p^+ - Si_p^-$ та $In_{zn}^+ - Si_p^-$ мають спорідненість до дірки і ведуть себе в цілому як ізоелектронні донори. Домішки Se і In у таких центрах знаходяться в іонізованому стані і мають невеликий позитивний заряд. В парних же центрах $Zn_i^+ - Si_p^-$, міжвузельний цинк може знаходитись як в позитивно іонізованому, так і в нейтральному станах.

У спектрах поглинання світла у кристалах α -ZnP₂ також виявлено вузьку симетричну спектральну лінію з максимумом при енергії квантів зондуєчого світла 1,49 еВ. Дослідження цієї лінії показало, що вона пов'язана з екситонно-домішковим комплексом, який створюється при локалізації екситону на нейтральному донорі. Для таких комплексів енергія іонізації донора дорівнює $E_c - 1,97$ еВ. Із літератури відомо, що на такій глибині знаходяться рівні комплексів K° донорного типу, які

складаються з атомів кисню у вузлах фосфору та вакансії цинку, на яких локалізовані електрон та дірка. У зразках *p*-типу згадані центри знаходяться переважно в іонізованому стані. Лазерний імпульс нейтралізує ці центри, в результаті чого утворюються донорно-екситонні комплекси, які зумовлюють появу спектральної лінії 1,49 еВ. Крім цього, лазерний імпульс, руйнуючи донорно-екситонні комплекси, сприяє виникненню нейтральних K° центрів, на яких зв'язуються екситони, що, в свою чергу, посилює інтенсивність спектральної лінії 1,49 еВ. Описані процеси призводять до двох згинів на інтенсивнісній залежності лінії 1,49 еВ.

В п'ятому розділі описано та проаналізовано результати досліджень зонної та домішкової структури α -ZnP₂. В даному розділі вказано на основні недоліки традиційних оптичних методів дослідження зонної структури напівпровідників. Викладено принципи дослідження зонної структури напівпровідників методами лазерно-модуляційної спектроскопії і показано головні переваги цього методу. Цей метод базується на використанні оптичних переходів між локальними станами в забороненій зоні та рівнями валентної зони або зони провідності. Поглинання світла на таких переходах незначне, але завдяки високій чутливості установки, це поглинання або просвітлення легко спостерігається. До переваг методів лазерно-модуляційної спектроскопії відносяться такі: диференціальність, в результаті чого досягається незалежність спектру від інтенсивності фону стаціонарного розсіювання світла в кристалі; чутливість до знаку зміни заповнення електронами або дірками рівнів досліджуваних центрів; можливість вимірювати релаксацію заселеностей домішкових центрів; можливість проводити вимірювання в широких межах потужностей лазерних імпульсів та енергій квантів зондуючого випромінювання.

Інтенсивнісні залежності ΔK , одну з яких наведено на рис. 2, отримані при різних енергіях зондуючого випромінювання, розкладались на експоненціальні складові. За інтенсивнісними залежностями та їх складовими будувалась спектральна залежність ΔK для нелегованого α -ZnP₂ (рис.3) та для α -ZnP₂:Ge. Відомо, що на складових спектрах поглинання, кожна з яких пов'язана з певним типом домішкових центрів, особливі точки M_0 -типу проявлятимуться у вигляді сходинки вгору, або вниз у високочастотну область, а особливі точки M_3 -типу у вигляді сходинки вгору або вниз в низькочастотну область. Положення початку такої сходинки на спектрі відповідає енергетичній відстані відповідної особливої точки від домішкового рівня енергії в забороненій зоні. Для того, щоб визначити положення особливих точок першого роду, необхідно знати енергетичне положення рівня дефектного центра. Для α -ZnP₂ таким рівнем є *e*-рівень, глибина залягання якого була визначена за довгохвильовим краєм спектру поглинання зондуючого світла в даному напівпровіднику.

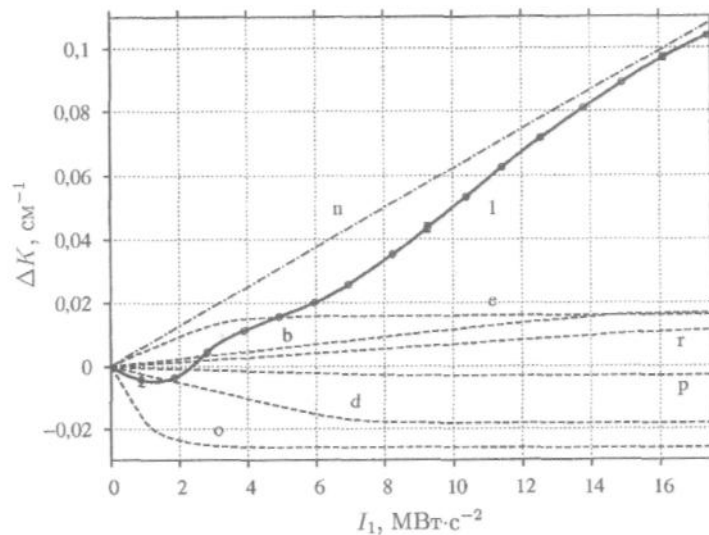


Рис. 2. Залежність індукованої зміни коефіцієнта поглинання світла ΔK від інтенсивності лазерного імпульсу (крива 1). Вимірювання проводились на нелегованому кристалі α -ZnP₂ через 15 нс після початку імпульсу лазера. Модулюючий та зондуєчий промені поширювались в кристалі вздовж його оптичної вісі. Буквами позначено експоненціальні складові залежності 1.

У нелегованих кристалах α -ZnP₂ виявлено у валентній зоні п'ять особливих точок M_0 -типу, які залягають на відстанях від вершини валентної зони 0,33, 0,38, 0,51, 0,66 та 0,87 еВ. Для цих же кристалів у зоні провідності виявлено п'ять точок M_0 -типу та дві точки M_3 -типу, відстані яких від дна зони провідності становлять 0,09, 0,25, 0,43, 0,84 і 1,19 еВ та 1,03 і 1,15 еВ, відповідно. У кристалах α -ZnP₂ виявлено сім типів домішкових центрів. Визначено положення енергетичних рівнів цих центрів в забороненій зоні. Оцінено площі поперечних перерізів поглинання лазерного випромінювання на переходах „валентна зона - домішковий рівень" і „домішковий рівень - зона провідності". Відповідні значення (в 10^{-18} см²) такі:

$$\sigma'_{va} = 2,5, \quad \sigma'_{vb} = 0,9, \quad \sigma'_{vd} = 1,8, \quad \sigma'_{va} = 2,5, \quad \sigma'_{vc} = 4,2, \quad \sigma'_{vo} + \sigma'_{oc} = 6,2, \quad \sigma'_{rc} = 0,7, \quad \sigma'_{pc} = 1,3.$$

Дослідження α -ZnP₂, легovanого Ge, не дало додаткових критичних точок, але виявило вісім типів домішкових центрів. Визначено положення відповідних енергетичних рівнів цих центрів в забороненій зоні. Для додатково виявленого рівня в α -ZnP₂:Ge площа поперечного перерізу поглинання лазерного випромінювання на переході „домішковий рівень - зона провідності" $\sigma'_{sc} = 1,4 \cdot 10^{-18}$ см². В таблиці 1 наведено характеристики визначених критичних точок. У α -ZnP₂:Ge, крім наведених в таблиці, виявлено в забороненій зоні рівень s на глибині E_c - 0,38. Симетрію особливих точок першого роду в зоні Бріллюена було визначено шляхом порівняння отриманої зонної структури з розрахованою в роботі [2].

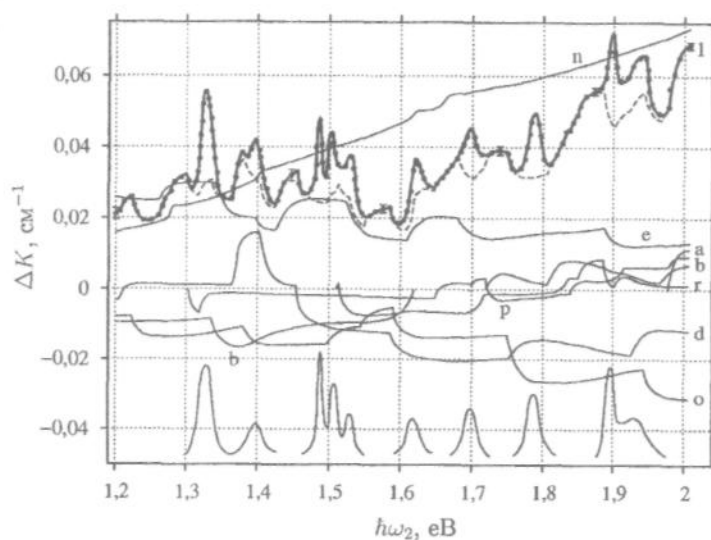


Рис. 3. Спектральна залежність індукованої зміни коефіцієнта поглинання світла ΔK (крива 1). Вимірювання проводились на нелегованому кристалі α -ZnP₂ через 15 нс після початку імпульсу лазера. Інтенсивність лазерного імпульсу становила 9 МВт-см². Модулюючий та зондуючий (ω_2) промені поширювались паралельно оптичній вісі кристалу. Буквами позначено складові залежності 1. Пунктиром нанесено суму цих складових. В нижній частині рисунка зображено контури додаткових смуг, які є різницею між кривою 1 та пунктирною лінією.

Проведено теоретичне дослідження електронного спектру α -ZnP₂ при наявності окремих власних дефектів, що виникають при заміні в ідеальній кристалічній структурі одного атома цинку атомом фосфору і навпаки. Розрахунки локальних парціальних густин електронних станів проводились рекурсійним методом з використанням наближення сильного зв'язку. Для побудови матриці гамільтоніана кристалу використано відомі універсальні параметри сильного зв'язку Харісона [3]. Розраховано локальні парціальні густини електронних станів для атомів цинку та фосфору в ідеальному α -ZnP₂, а також густини станів, що відповідають дефектам структури кристалу, які виникають внаслідок заміни одного з атомів цинку атомом фосфору та навпаки. Виявлено, що вказані дефекти призводять до утворення в забороненій зоні енергетичної структури кристалу додаткових енергетичних рівнів. Оцінено енергетичне положення цих рівнів та типи симетрій, які їм відповідають.

Експериментально встановлено, що при зниженні температури зразка α -ZnP₂ відбувається різке зростання швидкої складової кінетики фотопровідності. Це може бути зумовлено зміною часу життя вільних носіїв внаслідок збільшення їхньої рухливості. Залежність рухливості від температури пропорційна $T^{3/2}$, що пов'язано зі зменшенням амплітуди коливань кристалічної ґратки при зниженні температури.

Таблиця 1. Характеристики виявлених в α -ZnP₂ критичних точок густини електронних станів.

Валентна зона			Заборонена зона		Зона провідності		
Енергія, еВ	Тип	Т. з. Б.	Енергія, еВ	Домішк. рівень	Енергія, еВ	Тип	Т. з. Б.
$E_v - 0,33$	Mo	Γ	$E_c - 0,70$	Γ	$E_c + 1,19$	Mo	Z
$E_y - 0,38$	Mo	Γ	$E_c - 0,88$	ρ	$E_c + 1,15$	M_3	Γ
$E_y - 0,51$	Mo		$E_v + 1,08$	θ	$E_c + 1,03$	M_3	R
$E_v - 0,66$	Mo		$E_y + 1,02$	e	$E_c + 0,84$	Mo	M
$E_v - 0,87$	Mo		$E_v + 0,72$	d	$E_c + 0,43$	Mo	Z
			$E_v + 0,47$	b	$E_c + 0,25$	Mo	Γ
			$E_v + 0,22$	a	$E_c + 0,09$	Mo	Z

Т. з. Б. - точка зони Бріллюена, E_c - енергія дна зони провідності, E_v - енергія вершини валентної зони.

ВИСНОВКИ

1. Для кристалів α -ZnP₂ проведено розмежування нелінійних когерентних і не-когерентних оптичних процесів. Виявлено, що в α -ZnP₂ власне двофотонне поглинання світла належить до дипольно дозволено-забороненого типу з внеском континууму екситонних станів.

В α -ZnP₂ виявлено шість смуг резонансного двофотонного поглинання (РДФП), яке здійснюється через реальні проміжні стани, що належать центрам з енергетичними рівнями на відстані 1,32 еВ та 1,51 еВ від вершини валентної зони. Ці шість ліній виникають внаслідок розщеплення валентної зони на три підзони. Розраховано відношення ефективних мас дірок у валентних підзонах і електронів в зоні провідності.

2. В спектрах поглинання α -ZnP₂ спостерігаються дві спектральні лінії поглинання з максимумами при 1,40 і 1,63 еВ, поглинання в яких є аномальним, оскільки не спостерігається при малих інтенсивностях лазерного імпульсу. Центри, які відповідають за процеси поглинання, мають схожу фізичну природу, а їх положення обумовлені наявністю двох нееквівалентних положень атомів фосфору.
3. Для ліній 1,55 і 1,93 еВ запропоновано модель, згідно якої смуга поглинання 1,93 еВ пов'язана з оптичними переходами із основних станів нейтральних комплексів на збуджені енергетичні стани однократно іонізованих неглибоких донорів, а смуга 1,55 еВ - з оптичними переходами із основних станів комплексів в збуджені стани комплексу, що знаходиться в парі з нейтральним донором. Оцінено перерізи поглинання лазерного випромінювання на переходах: „валентна зона - комплекси в нейтральному стані“, „валентна зона - іонізований комплекс в парі з нейтральним донором“, „валентна зона - іонізований комплекс з іонізованим донором“, „нейтральний комплекс в парі з нейтральним донором - зона провідності“.
4. Встановлено, що п'ять симетричних екситонних ліній поглинання у нелего-ваних та легованих Se і In кристалах α -ZnP₂ обумовлені екситонами, які зв'язуються з нейтральними „молекулярними“ аксіальними центрами $(Zn_i^+ - Si_p^-, Se_p^+ - Si_p^-, In_{zn}^+ - Si_p^-)$, а одна лінія пов'язана з екситонно-домішковим комплексом на нейтральному донорі.
5. У нелегованих кристалах α -ZnP₂ виявлено сім, а в легованих Ge - ще й восьмий тип оптичних

центрів, яким відповідають енергетичні рівні в забороненій зоні:

$$1) E_v + 0,22, \quad 2) E_v + 0,47, \quad 3) E_v + 0,72, \quad 4) E_v + 1,02, \\ 5) E_v + 1,08, \quad 6) E_c - 0,88, \quad 7) E_c - 0,70, \quad 8) E_c - 0,38 \text{ (eV)}.$$

Визначено поперечні перерізи поглинання на переходах між усіма цими дефектними центрами та валентною зоною або зоною провідності.

6. Валентна зона α -ZnP₂ містить п'ять особливих точок M₀-типу на відстані від вершини зони 0,33, 0,38, 0,51, 0,66 та 0,87eV; а зона провідності має п'ять особливих точок M₀-типу, відстані яких від дна зони становлять 0,09, 0,25, 0,43, 0,84 і 1,19eV та дві M₃-типу з відстанями 1,03 і 1,15eV.

Основні результати дисертаційної роботи викладено в наступних публікаціях:

1. Пацкун И.И., Павлова Н.Ю., Тичина И.И. Лазерная модуляционная спектроскопия ассоциированных глубоких центров в α -ZnP₂ // Квантовая электроника. - 1994. - Выш. 46. - С. 61-68.
2. Пацкун И.И., Павлова Н.Ю. Исследование методами лазерной спектроскопии межпримесного и внутрицентрального поглощения в α -ZnP₂ // Квантовая электроника. - К.: Наукова думка. - 1994. - Выш. 46. - С. 68-74.
3. Пацкун И.И., Павлова Н.Ю., Тичина И.И. Экситонно-примесные комплексы в α -ZnP₂ // Квантовая электроника. - 1995. - Выш. 47. - С. 6-Ю.
4. Пацкун И.И., Павлова Н.Ю. Дослідження впливу підсвічування на процес лазерної модуляції домішкового поглинання зондуємого світла в α -ZnP₂:Ge // Наукові записки НПУ імені М.П. Драгоманова. Фізико-математичні науки. - Т. 2. - К.: НПУ імені М.П. Драгоманова. - 2001. - С. 108-114.
5. Павлова Н.Ю., Пацкун И.И. Дослідження зонної структури кристалів α -ZnP₂:Ge методами лазерно-модуляційної спектроскопії // Наукові записки НПУ імені М.П. Драгоманова. Фізико-математичні науки. - Київ. - 2003. - Т.4.-С. 78-85.
6. Павлова Н.Ю., Пацкун И.И. Исследование зонной структуры α -ZnP₂ методами лазерно-модуляционной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. -2004. - Т. 96. - №1. - С. 74-77.
7. Пацкун И.И., Павлова Н.Ю. Дослідження структури енергетичних станів монокристалів α -ZnP₂:Ge методами лазерно-модуляційної спектроскопії // УФЖ. - 2006. - Т. 51. - № 5. - С. 502-504.
8. Тичина И.И., Пацкун И.И., Грищенко Г.А., Згура Г.В., Павлова Н.Ю. Двух-лучевая лазерная спектроскопия ZnP₂ // Труды конфер. „Физическая химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов". - Часть 2. - Алма-Ата: Гылим. - 1992. - С. 147-150.

9. Пацкун И.И., Тычина И.И., Павлова Н.Ю. Межпримесные и внутрицентровые оптические переходы в ZnP_2 // Труды конфер. „Физическая химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов". - Часть 2. - Алма-Ата: Гылым. - 1992. - С. 150-154.
10. Павлова Н.Ю., Пацкун И.И., Тычина И.И., Шевченко В.И. Плотность злектронных состояний в α - ZnP_2 , рассчитанная рекурсионным методом // Тези доповідей II Української конференції „Матеріалознавство і фізика напівпровідникових фаз змінного складу" - Частина 2. - Ніжин. - 1993. - С. 221-223.
11. Пацкун І.І., Павлова Н.Ю., Тичина І.І. Використання легування для дослідження домішкової і зонної структури α - ZnP_2 методами амплітудної лазерної модуляційної спектроскопії // Тези доповідей VI науково-технічного семінару по фосфору „Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Фосфор України - 93). - Львів: УПІ ім. ів. Федорова. - 1993. - С. 112.
12. Пацкун І.І., Павлова Н.Ю., Тичина І.І. Перехід від індукованого лазерним імпульсом поглинання до індукованого просвітлення в α - ZnP_2 // Тези доповідей VI науково-технічного семінару по фосфору „Наукові і матеріалознавчі проблеми хімії фосфору і його неорганічних сполук" (Фосфор України 93). - Львів: УПІ ім. ів. Федорова. - 1993. - С. 113.
13. Пацкун І.І., Павлова Н.Ю. Дослідження впливу підсвічування на процес лазерної модуляції домішкового поглинання зондуючого світла в $\text{ZnP}_2\text{:Ge}$ // Тези доповідей V Всеукраїнської наукової конференції „Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики". - К.: НПУ імені М.П. Драгоманова. - 2000. - С. 187.
14. Пацкун І.І., Павлова Н.Ю. Дослідження зонної структури α - $\text{ZnP}_2\text{:Ge}$ методами лазерної спектроскопії // Тези доповідей VII Всеукраїнської наукової конференції „Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики". К.: НПУ імені М.П. Драгоманова. - 2002. - С. 156.
15. Павлова Н.Ю., Каргузов В.В., Тычина И.И., Шевченко В.И. Исследование электронной структуры естественных дефектов в α - ZnP_2 рекурсионным методом. // Тугоплавкие соединения. Получение, свойства и применение. Сб. науч. тр. - Киев: ИПМ НАНУ. - 1999. - С. 14-18.
16. Пацкун І.І., Павлова Н.Ю. Дослідження зонної і домішкової енергетичної структури α - ZnP_2 методами лазерної спектроскопії // Матеріали VI Всеукраїнської конференції „Фундаментальна та професійна підготовка вчителів фізики". - Миколаїв: МДПУ. - 2001. - С. 212-223.
17. Пацкун І.І., Павлова Н.Ю. Донорно-екситонні комплекси в дифосфіді цинку тетрагональної модифікації // Тези доповідей IX Всеукраїнської наукової конференції „Фундаментальна та професійна підготовка фахівців з фізики". К.: НПУ імені М.П. Драгоманова. - 2004. - С. 88.

Цитована література

1. Бассани Ф., Пастори-Парравичини Д. Злектронные состояния и оптические переходы в твердых

телах. - М.: Наука, 1972. - 391 с.

2. Sobolev V.V., Kozlov A.J., Polygalov Yu.J., Tupitsyn V.E. and Poplavnoj A.S. Reflectivity Spektra and Band Structure of the Zinc and Cadmium Diphosphides // Phys. Stat. Sol. (b). - 1989. - V. 154. - P. 377-388.
3. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: В 2 т: Пер. с англ. -М.: Мир, 1983. - Т. 1. - 381 с. -Т.2.- 332 с.

Павлова Н.Ю. Нелінійна абсорбція світла і структура енергетичних станів монокристалів α -ZnP₂.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників та діелектриків. - Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, 2009.

Дисертацію присвячено експериментальному дослідженню власного й резонансного двофотонного поглинання, структури енергетичних станів, глибоких локальних центрів і комплексів та генераційно-рекомбінаційних процесів у напівпровідникових кристалах α -ZnP₂ тетрагональної модифікації. Досліджувались нелеговані та леговані Ge, Se і In кристали α -ZnP₂. Вперше детально досліджено резонансне двофотонне поглинання в α -ZnP₂. В α -ZnP₂ експериментально виявлено 12 критичних точок першого роду в зоні провідності та у валентній зоні. У α -ZnP₂ виявлено 7, а в α -ZnP₂:Ge - 8 типів локальних центрів; встановлено глибини залягання відповідних їм енергетичних рівнів у забороненій зоні. Оцінено перерізи домішкового поглинання випромінювання неодимового лазера у кристалах α -ZnP₂. Визначені дефектні центри, яким належать реальні проміжні стани резонансного двофотонного поглинання та оцінено час релаксації електронів на цих центрах. Проведено дослідження впливу підсвічування на індуковане поглинання світла в α -ZnP₂. Рекурсійним методом у наближенні сильного зв'язку розраховано парціальні густини електронних станів ідеального α -ZnP₂ та такого, що містить власні дефекти.

Ключові слова: резонансне двофотонне поглинання, структура енергетичних станів, критичні точки першого роду, перерізи домішкового поглинання, дефектні центри, рекурсійний метод.

Павлова Н.Ю. Нелинейная абсорбция света и структура энергетических состояний монокристаллов α -ZnP₂.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. - Волинский государственный университет им. Леси Украинки, Луцк, 2009.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию собственного и резонансного двухфотонного поглощения, структуры энергетических состояний, глубоких локальных центров и комплексов, а также генерационно-рекомбинационных процессов в кристаллах полупроводника -

дифосфида цинка тетрагональной модификации (α -ZnP₂). Методами лазерно-модуляционной спектроскопии проведен комплекс релаксационных, интенсивностных, спектральных, поляризационных и угловых исследований нелинейного поглощения света в кристаллах α -ZnP₂. Полученные спектры собственного двухфотонного поглощения являются разрешенно-запрещенными с вкладом континуальных экситонных состояний. В α -ZnP₂ обнаружены шесть спектральных линий, которые принадлежат резонансному двухфотонному поглощению разрешенно-разрешенного типа. Определено время поперечной релаксации в этих промежуточных состояниях. В кристаллах α -ZnP₂ экспериментально обнаружены две-надцать критических точек первого рода: в валентной зоне пять точек M₀-типа, а в зоне проводимости - пять M₀-типа и две - M₃-типа. Проведено исследование влияния подсветки третьим источником света на спектральные зависимости коэффициента поглощения света в α -ZnP₂. Для исследованных кристаллов α -ZnP₂ определены сечения примесного поглощения излучения неодимового лазера. Рекурсионным методом в приближении сильной связи рассчитаны локальные парциальные плотности электронных состояний для атомов цинка и фосфора в идеальном α -ZnP₂, а также плотности состояний, которые возникают вследствие замены атома цинка атомом фосфора и наоборот. Обнаружено, что упомянутые дефекты приводят к образованию в запрещенной зоне дополнительных энергетических уровней.

Ключевые слова: резонансное двухфотонное поглощение, структура энергетических состояний, критические точки первого рода, сечения примесного поглощения, дефектные центры, рекурсионный метод.

Pavlova N.Yu. Non linear absorption of light and structure of energy states of α -ZnP₂ single crystals.- Manuscript.

Thesis on adjudges scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences on specialty 01.04.10 - physics of semiconductors and dielectrics. - Lesi Ukrainki Volynsk State University, Luck, 2009.

The dissertation is devoted to experimental study of intrinsic and resonance two-photon absorption, band structure, deep local centers and complexes and generation-recombination processes in semiconducting ZnP₂ crystals of tetragonal modification (α -ZnP₂). There were studied undoped and doped with Ge, In and Se crystals of α -ZnP₂. The resonant two-photon absorption in α -ZnP₂ is studied in detail for the first time. In α -ZnP₂ there were experimentally identified 12 critical points of the first order in conduction band and in valence band. There were identified 7 types of local centers in α -ZnP₂ and 8 - in α -ZnP₂:Ge; determined location depths of corresponding energy levels in band gap. The cross-section of absorption of Nd-laser radiation by impurities in α -ZnP₂ is estimated. There were identified the defect centers, which provide real intermediate states of resonant two-photon absorption. The time of transverse relaxation of electrons in these centers is estimated. Study of influence of enlightenment on induced absorption in α -ZnP₂ is performed. With recursion method using tight-binding approximation there were calculated partial local densities of electronic states of ideal α -ZnP₂ and that with natural defects.

Key words: resonant two-photon absorption, band structure, critical points of the first order, cross-sections of impurity absorption, defect centers, recursion method