

Roll

ISSN 0024-2969

LIETUVOS
FIZIKOS
RINKINYS

ЛИТОВСКИЙ
ФИЗИЧЕСКИЙ
СБОРНИК

Nr. 3
1983

464893

УДК 548.55 : 535.338

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ТЕРМООТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ CdP_2

Г. Амбразявичюс, Г. Бабонас, Н. С. Корец, С. Марцинкявичюс

(Поступило 17.V.1982)

Проведены экспериментальные исследования спектров отражения и термоотражения монокристаллов тетрагонального CdP_2 в поляризованном свете. Из сопоставления спектров отражения с данными по рентгеновской эмиссии установлено, что главные пики отражения определяются структурой валентной зоны. Используя спектры термоотражения, дана интерпретация пиков вблизи запрещенной зоны.

1. Введение

Известно [1], что в системе $Cd-P$ образуется несколько соединений. Дифосфид кадмия тетрагональной модификации ($\beta-CdP_2$) является полианионным соединением и характеризуется сложной химической связью: она образуется не только между разноименными ($Cd-P$), но и между одноименными ($P-P$) атомами [2]. Несмотря на несомненный интерес исследования этого кристалла со сложной структурой и химической связью, оптические свойства, особенно их анизотропия, а также зонная структура CdP_2 недостаточно изучены.

В данной работе с целью изучения общих закономерностей и особенностей зонной структуры исследуются спектры отражения и термоотражения (ТО) монокристаллов CdP_2 .

2. Методика

Исследовались монокристаллические ориентированные образцы тетрагональной модификации, выращенные из паровой фазы [3]. Для снятия поверхностного слоя, поврежденного при механической шлифовке образцов, использовался травитель метанола с бромом. Спектры отражения при 300 К измерялись с помощью монохроматора SPM-2 в области 2–6 эВ в поляризованном свете и на вакуумном монохроматоре ВМР-2 в интервале 5–12 эВ для света $e \perp c$. Поляризованные спектры ТО измерялись, используя косвенный нагрев образца, при 90 и 300 К. При этом использовались образцы толщиной 30–50 мкм и глубина модуляции равнялась примерно 6 К. При анализе Крамерса–Кронига оптических спектров использовалась методика, описанная в [4]. Спектр отражения при $e \parallel c$ в области 6–12 эВ определялся по спектру для $e \perp c$, введя соответствующий множитель.

3. Экспериментальные результаты

Спектры отражения монокристаллов CdP_2 показаны на рис. 1. Как видно, проявляется большое количество пиков. Примечательна сильная анизотропия спектров: большинство пиков проявляется только для $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ или для $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ поляризации. По сравнению с ранними измерениями отражения CdP_2 для $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ [5] в настоящих спектрах обнаружено большее количество пиков, а высокоэнергетическая область ярче выражена. Это свидетельствует о

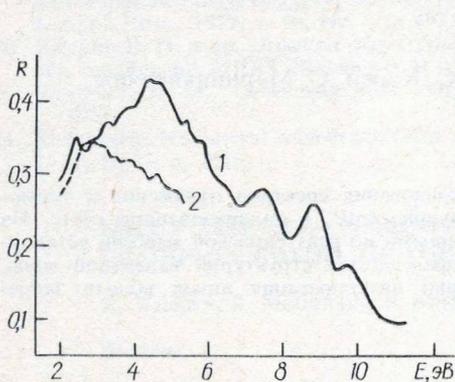


Рис. 1. Спектры отражения CdP_2 при 300 К в поляризованном свете: 1 — $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$

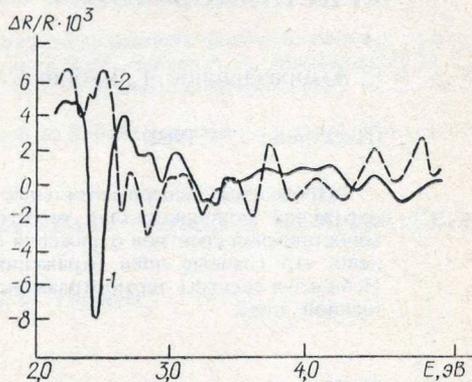


Рис. 2. Спектры термоотражения CdP_2 при 90 К в поляризованном свете: 1 — $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$

хорошем качестве поверхности исследованных образцов. Тонкая структура отражения разрешается в спектрах ТО (рис. 2). При повышении температуры от 90 до 300 К разрешение структуры спектров из-за уширения ухудшается, а энергия пиков смещается с коэффициентом $-(2,5-4,5) \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Энергии максимумов отражения и минимумов ТО приведены в таблице наряду с результатами других измерений [5, 6]. Следует отметить, что энергии максимумов отражения, наблюдаемых ранее [5, 6] для $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$, хорошо согласуются с настоящими данными, хотя форма спектров несколько различается.

Из анализа Крамерса—Кронига спектров отражения CdP_2 были вычислены спектральные зависимости оптических функций ϵ_1 , ϵ_2 , n , k , n_{eff} , ϵ_{0eff} , α , β [4]. В спектрах $\epsilon_2(E)$ и $k(E)$ в основном проявляются те же пики, что и в спектрах отражения. Спектры $n_{eff}(E)$ не насыщаются до 12 эВ. Этого для данного интервала следует ожидать, так как валентная зона CdP_2 имеет ширину примерно 20 эВ [7]. Значения n_{eff} при 12 эВ равны 2,2 и 2,6 для $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ соответственно. На величину n_{eff} при больших энергиях, по-видимому, могут оказывать влияние и вклад из d зон Cd.

Эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_{0eff} при энергиях, больших 6 эВ, стремится к насыщению. Это показывает, что основной вклад в электронную диэлектрическую проницаемость ϵ_0 дают оптические переходы из верхних валентных подзон. Значения показателей преломления, вычисленные по величине ϵ_{0eff} , близки к экспериментальным [8]. Расчетное значение двупреломления $\Delta n = n_e - n_o = -0,14$ удовлетворительно согласуется с экспериментальной величиной $\Delta n = -0,09$ [8]. Результаты анализа Крамерса—Кронига показывают, что несмотря на приближение, использованное для описания отражения в поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ в области 6–12 эВ, вычисленные функции хорошо отражают оптические свойства кристаллов CdP_2 .

Таблица. Энергии (в эВ) минимумов термоотражения (ТО), максимумов отражения, выраженной поляризации, литературных данных отражения и предполагаемых валентных подзон

| ТО | | Отражение 300 К | Поляри- зация | Отражение 293 К | | Валентные подзоны [12] |
|------|-------|--------------------|------------------|-----------------|------|------------------------------|
| 90 К | 300 К | | | [5] | [6] | |
| 2,31 | | | ⊥ | | | |
| 2,41 | 2,32 | 2,29 | ∥ | | | |
| 2,48 | | | ∥ | | | |
| 2,51 | 2,43 | 2,39 | ⊥ | 2,40 | 2,42 | <i>B</i> |
| 2,68 | 2,62 | 2,60 | ∥ | | | |
| 2,83 | | | ⊥ | | | |
| 2,88 | 2,80 | 2,78 | ∥ | | | |
| 2,98 | 2,90 | 2,83 | ⊥ | | 2,82 | |
| 3,10 | | | ⊥, ∥ | | 2,99 | |
| 3,28 | 3,20 | 3,21 | ⊥, ∥ | 3,25 | 3,32 | |
| 3,36 | | | ⊥ | | | |
| 3,42 | | | ∥ | | | |
| 3,51 | | | ∥ | | | |
| 3,57 | | | ⊥ | 3,60 | 3,56 | |
| 3,62 | 3,53 | 3,45 | ∥ | | | |
| 3,85 | 3,77 | 3,78 | ⊥ | | 3,87 | |
| 3,92 | 3,86 | 3,83 | ∥ | | | |
| 4,05 | | | ⊥ | | | |
| 4,11 | | | ⊥ | | | |
| 4,28 | 4,20 | 4,18 | ∥ | | | |
| 4,37 | 4,32 | 4,34 | ⊥ | | 4,36 | <i>C</i> |
| 4,66 | 4,61 | 4,55 | ∥ | | | |
| 4,71 | 4,68 | 4,60 | ⊥ | | 4,67 | |
| 4,93 | 4,88 | 4,90 | ∥ | | | |
| | 5,21 | 5,10 | ∥ | | | |
| | 5,35 | 5,33 | ⊥, ∥ | | | |
| | 5,55 | 5,66 | ⊥, ∥ | | | |
| | | 6,45 | ⊥ | 6,0 | | |
| | | 7,4 | ⊥ | 7,50 | | <i>A'</i> |
| | | 8,7 | ⊥ | 9,00 | | <i>A</i> |
| | | 9,7 | ⊥ | | | <i>D</i> |

4. Обсуждение результатов

Большое количество пиков в оптических спектрах CdP_2 свидетельствует о множестве сильных межзонных переходов, имеющих близкие энергии. Действительно, в [7] вычисленные энергетические положения подзон валентной зоны и зоны проводимости в различных точках высокой симметрии зоны Бриллюэна близки для тех же подзон, и можно ожидать, что энергетический спектр тетрагонального CdP_2 представляется довольно плоскими зонами.

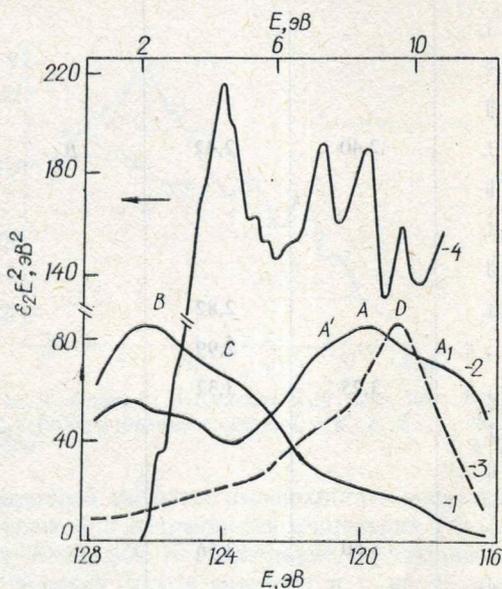


Рис. 3. Рентгеновские спектры [12] фосфора $\text{PK}\beta$ (1), $\text{PL}_{2,3}$ (2), кадмия $\text{CdL}_{\beta_2,15}$ (3) и спектр $\epsilon_2 E^2$ (4, верхняя шкала энергий), вычисленный из данных отражения для $e \perp c$. Энергии в нижней шкале приведены относительно $\text{P } 2p$ -уровня

Это затрудняет прямое сопоставление положений экспериментальных пиков в спектрах с определенными энергетическимизорами в зоне Бриллюэна. Поэтому сначала укажем на общие черты спектров соединений $\text{Cd}-\text{P}$.

Отражение Cd_3P_2 исследовалось в [9] в широком спектральном интервале, но в неполяризованном свете, а для CdP_4 [10] — в небольшой спектральной области. Однако из сравнения спектров отражения CdP_2 (рис. 1) и Cd_3P_2 [9] видно, что положения высокоэнергетических главных пиков близки в обоих соединениях. Это позволяет предполагать сходное расположение энергетических уровней в этих кристаллах.

Структура валентной зоны в соединениях $\text{Cd}-\text{P}$ исследовалась по рентгеноэмиссионным и рентгеноэлектронным спектрам [11–13]; установлен ряд общих закономерностей. Вблизи вершины валентная зона состоит в основном из $\text{P } 3p$ -состояний со значительной примесью $\text{P } 3s$ - и небольшой примесью $\text{Cd } s(d)$ -состояний (пик B [12], см. рис. 3). В следующей валентной подзоне (C) имеется более высокое содержание $\text{Cd } s(d)$ -состояний. В нижней части валентной зоны (A', A, A_1) структура для соединений со связями $\text{P}-\text{P}$ усложняется. Хотя форма спектров для разных соединений несколько изменяется, однако относительное расположение многих характерных пиков остается постоянным. Следует также отметить роль d -состояний Cd в формировании валентной зоны соединений $\text{Cd}-\text{P}$ [12, 13], проявляющуюся в образовании в рентгеновских эмиссионных спектрах характерного пика D с приблизительно

постоянной энергией во всех соединениях Cd—P и только в Cd_3P_2 несколько смещенного в нижнюю часть валентной зоны.

Если принять, что оптические переходы в основном происходят на сравнительно плоское дно зоны проводимости, то форма спектров отражения будет определяться структурой валентной зоны. Такая модель применялась и для изучения других соединений (например, GeS, [14]), имеющих сравнительно бесструктурную зону проводимости. Этим можно объяснить и подобие оптических спектров CdP_2 и Cd_3P_2 .

Таким образом, следует ожидать соответствия энергий главных пиков отражения и энергии переходов из верхней части валентной зоны B , следующей подзоны C и нижних подзон (A' , A , D). Действительно, по относительному расположению основные пики отражения CdP_2 при 2,39, 4,3, 7,4, 8,8 и 9,7 эВ хорошо согласуются с расположением вышеуказанных валентных подзон. Эту модель подтверждает также спектральная зависимость $\epsilon_2 E^2(E)$ для $e \perp c$, вычисленная из анализа Крамерса—Кронига спектров отражения и отражающая приведенную плотность состояний (рис. 3). В спектре $\epsilon_2 E^2(E)$ для $e \parallel c$ структура валентной зоны проявляется в виде плеча, соответствующего подзоне C . Большое количество пиков в спектрах отражения CdP_2 по сравнению с Cd_3P_2 может быть обусловлено как усложнением энергетического спектра из-за связей P—P, так и структурой зоны проводимости.

Более детальную интерпретацию экспериментальных спектров можно провести в области запрещенной зоны. Экспериментально установлено [5, 15], что в CdP_2 край поглощения формируется непрямыми оптическими переходами с $E_g = 2,06$ эВ при 300 К [15]. Их можно сопоставить с переходами $Z \rightarrow \Gamma$ [7] или $\Gamma_7^v \rightarrow \Gamma_7^c$ [16]. Эти переходы из-за слабой их интенсивности не проявляются в спектрах отражения. Минимальному прямому зазору, по-видимому, соответствует пик ТО при 2,3 эВ (рис. 2), который можно связать с переходами $\Lambda_{(3,4)}(Z) \rightarrow \Lambda_{(1,2)}(Z)$ [7], разрешенными для поляризации $e \perp c$. Следующие пики ТО, выраженные для $e \parallel c$, можно приписать переходам в точках Z и Γ , являющимся наименьшими прямыми для света $e \parallel c$ [7].

Из-за сильного перекрытия структур исследование формы оптических спектров затруднено. Количественный анализ проведен только для пика ТО при 2,51 эВ, проявляющегося при $e \perp c$. Из рассмотрения формы модуляционного спектра, полученного дифференцированием по энергии спектров отражения, и анализа Крамерса—Кронига спектров ТО получено, что этот пик соответствует критической точке типа M_1 в приведенной плотности состояний. При этом следует учитывать наличие близких по энергии других критических точек. В указанной критической точке, по-видимому, происходят переходы на линии Λ , так как, согласно расчетам [7], низшие прямые зазоры образуются в точках Z и Γ . Качественное рассмотрение результатов анализа Крамерса—Кронига показывает, что большинству пиков ТО соответствуют переходы в критических точках M_1 и M_2 , т. е. оптические переходы в основном происходят не в точках наивысшей симметрии, но на линиях и осях симметрии.

Таким образом, спектры отражения и ТО CdP_2 содержат большое количество поляризованных пиков, обусловленных сложным кристаллическим строением и химической связью этого соединения. Расположение главных пиков в оптических спектрах в основном определяется структурой валентной зоны. Вблизи запрещенной зоны пики обуславливаются переходами в точках Γ , Z и на линии Λ .

Литература

1. Berak J., Pruchnik Z. Phase equilibria in the zinc-cadmium-phosphorus system. — *Roczniki chemii*, 1968, v. 42, p. 1403.
2. Horn J. Crystal structure and absolute configuration of β -CdP₂. — *Bull. Acad. Polon. Sci., ser. Sci. chim.*, 1969, v. 17, No 2, p. 69.
3. Коваль В. С., Корец Н. С., Чернявский В. П. Особенности получения кристаллов CdP₂. — В сб.: Физика конденсированного состояния. Киев, Изд. Киев. пединститута им. А. М. Горького, 1978, с. 68.
4. Кавалюскас Ю. Ф., Кривайте Е. З., Шилейка А. Ю. Исследование спектров отражения монокристаллов ZnSnP₂, CdSnP₂, ZnSnAs₂ и CdSnAs₂. — *Liet. fiz. rink.*, 1975, т. 15, № 4, с. 605.
5. Sobolev V. V., Syrбу N. N., Sushkevich T. N. Energy band structure of the tetragonal crystals ZnP₂ and CdP₂. — *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1971, v. 43, No 1, p. 73.
6. Козлов А. И. и др. Спектры отражения кристаллов CdP₂/Козлов А. И., Корец Н. С., Соболев В. В., Тычина И. И. — В сб.: Химия и технология фосфидов и фосфоросодержащих сплавов. Киев, 1979, с. 92.
7. Тупицын В. Е. и др. Энергетическая зонная структура тетрагонального CdP₂/Тупицын В. Е., Польшгалов Ю. И., Поплавной А. С., Ратнер А. М. — *ФТП*, 1981, т. 15, вып. 12, с. 2414. ISSN 0015-3222.
8. Borsch V. V. e. a. Birefringence and optical activity of CdP₂/Borsch V. V., Koval V. S., Potychny I. V., Fekeshgazi I. V. — *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, v. 44, No 1, p. K 15.
9. Sobolev V. V., Syrбу N. N. Optical properties and energy band structure of Zn₃P₂ and Cd₃P₂ crystals. — *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1974, v. 64, p. 423.
10. Radautsan S. I. e. a. Optical spectra and electroabsorption of CdP₂ and CdP₄ single crystals/Radautsan S. I., Syrбу N. N., Teslevan V. E., Chumak I. V. — *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1973, v. 60, p. 415.
11. Терехов В. А. и др. Влияние связей различного типа в соединениях системы Cd—P на распределение интенсивности в рентгеновских эмиссионных полосах/Терехов В. А., Домашевская Э. П., Маршакова Л. Н., Алейникова К. Б. — *Изв. АН СССР, сер. физическ.*, 1976, т. 40, № 2, с. 385.
12. Домашевская Э. П., Терехов В. А., Маршакова Л. Н. О роли *d*-состояний металла в формировании валентной зоны фосфидов кадмия. — *ФТП*, 1978, т. 20, вып. 9, с. 2675.
13. Домашевская Э. П. и др. Участие в химической связи *d*-электронов металлов I, II, III групп при соединении их с серой и фосфором/Домашевская Э. П., Нефедов В. И., Сольный Я. В., Сергушин Н. П., Терехов В. А., Маршакова Л. Н., Угай Я. А. — *Изв. АН СССР, сер. физическ.*, 1976, т. 40, № 2, с. 389.
14. Wiley J. D. e. a. Reflectivity of single-crystal GeS from 0.1 to 30 eV/Wiley J. D., Buckel W. J., Braun W., Fehrenbach G. W., Himpfel F. J., Koch E. E. — *Phys. Rev. B*, 1976, v. 14, No 2, p. 697.
15. Амбразявичюс Г. и др. Тонкая структура края поглощения CdP₂/Амбразявичюс Г., Бабонас Г., Корец Н. С., Марцинкявичюс С. — В сб.: Матер. IV республик. коллокви. „Модуляционная спектроск. полупров. и диэлектр.“ Сухуми, 1981 (в печати).
16. Чуйко Г. П., Чуйко Н. М. Зонная структура тетрагональных A^{II}B₂^V вблизи центра зоны Бриллюэна. — *ФТП*, 1980, т. 14, вып. 10, с. 2064. ISSN 0015-3222.

CdP₂ KRISTALŲ ATSPINDŽIO IR TERMINIO ATSPINDŽIO SPEKTRAI

G. Ambrazevičius, G. Babonas, N. Korecas, S. Marcinkevičius

Reziumė

Ištirti tetragoninio CdP₂ monokristalų atspindžio ir terminio atspindžio spektrai poliarizuotoje šviesoje. Atspindys matuotas 300 K temperatūroje 2–12 eV energijos srityje, kai šviesos poliarizacija $e \perp c$ ir 2–6 eV srityje, kai poliarizacija $e \parallel c$, terminis atspindys –90 ir 300 K temperatūroje 2–5 eV energijos srityje. Tirtųjų spektrų anizotropiją ir smailių gausumą lemia junginio cheminiai ryšiai ir sudėtinga kristalinė sandara. Remiantis Rentgeno emisijos spektrais, nustatyta, kad pagrindines atspindžio spektrų smailes lemia valentinės zonos sandara. Draustinės energijos tarpo aplinkoje smailės atitinka optinius šuolius simetrijos taškuose Z, Γ ir linijoje Λ .

Lietuvos TSR Mokslų Akademijos
Puslaidininkų fizikos institutas

REFLECTIVITY AND THERMOREFLECTANCE SPECTRA OF CdP_2 CRYSTALS

G. Ambrazevičius, G. Babonas, N. Korets, S. Marcinkevičius

Summary

The reflectivity and thermoreflectance of tetragonal CdP_2 single crystals in the polarized light have been studied. Reflectivity was measured at 300 K in the energy range 2–12 eV for $e \perp c$ polarization and 2–6 eV for $e \parallel c$, thermoreflection was measured at 90 and 300 K in the region 2–5 eV. The spectra reveal a lot of polarized peaks, due to complicated chemical bonds and crystal structure of the material. From comparison with the ESCA measurements the main reflection peaks are associated with the valence band structure. Peaks near the band gap are determined by optical transitions in the high symmetry points Z , Γ and line Λ .

Institute of Semiconductor Physics,
Academy of Sciences of the Lithuanian SSR