

АКАДЕМИЯ НАУК ССР

ОПТИКА  
И  
СПЕКТРОСКОПИЯ

---

ТОМ 69  
выпуск 1

ИЮЛЬ  
1990

ПЕРЕВІРЕНО  
2015 P



„НАУКА”  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

УДК 539.184 : 548.0

© 1990

## ВНУТРИЦЕНТРОВЫЕ И МЕЖПРИМЕСНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{CdP}_2$ , ИССЛЕДОВАННЫЕ МЕТОДАМИ ДВУХЛУЧЕВОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Грищенко Г. А., Корец Н. С., Пацкун И. И., Тьчина И. И.*

В дифосфиде кадмия методами двухлучевой лазерной спектроскопии обнаружены внутрицентровые и межпримесные оптические переходы. По интенсивностным зависимостям полосы внутрицентрального поглощения определено сечение поглощения лазерного излучения на переходах валентная зона—соответствующий ей примесный центр в нейтральном состоянии. Определены глубина залегания акцепторов донорно-акцепторных пар и сечение поглощения лазерного излучения на переходах валентная зона—акцептор в нейтральном состоянии, находящийся в паре с ионизированным мелким донором.

Исследование внутрицентровых и межпримесных электронных переходов — задача весьма трудная. Однако уникальные возможности двухлучевой лазерной спектроскопии позволяют успешно ее решить. В настоящей работе приведены результаты таких исследований, проведенных на монокристаллах дифосфида кадмия.

Экспериментальные результаты получены на установке, описанной в [1]. В качестве высокоинтенсивного источника использовался неодимовый лазер с модулированной добротностью, а источника зондирующего света — импульсная ксеноновая лампа со сплошным спектром. Длительность лазерного импульса — 15 нс, а высвечивания ксеноновой лампы — 150 мкс. Измерения проводились при комнатной температуре на плоскопараллельных образцах толщиной  $d=3$  мм при распространении пучков соосно вдоль оптической оси кристаллов.

На рис. 1 приведены полученные для  $\text{CdP}_2$  спектры  $\beta^* = \Delta K / I_1$  и рассчитанный в [1] спектр констант разрешенно-запрещенных переходов. Коэффициент модуляции лазерным импульсом интенсивности проходящего кристалл зондирующего излучения  $\hbar\omega_2$  определялся по формуле  $\Delta K = (1/d) \ln(I_2^{(0)} / (I_2^{(0)} - \Delta I_2^{(t)}))$ , где  $\Delta I_2^{(t)} = I_2^{(0)} - I_2^{(t)}$ ,  $I_2^{(0)}$  и  $I_2^{(t)}$  — интенсивности прошедшего кристалл зондирующего света соответственно до воздействия и в результате воздействия лазерного импульса. Сняты при  $\hbar\omega_2 = 1.69$  (а), 1.43 (б), 1.84 (в), 1.60 (г) и 1.50 (д) для линейной (1, г, д) и циркулярной (2) поляризации пучков зависимости  $\Delta K$  от интенсивности лазерного излучения  $I_1$  приведены на рис. 2. По наклону высокоинтенсивных участков этих зависимостей определены и обозначены на рис. 1 квадратиками значения констант двухфотонного поглощения (ДФП)  $\beta$  [1]. Поэтому спектры, полученные путем вычитания из спектров 1 и 2 спектра 3, представляют собой спектры  $\beta_0^*$  сопутствующих собственному ДФП процессов. Они содержат полосы с максимумами при  $\hbar\omega_2 = 1.34, 1.43, 1.50, 1.59, 1.84$  эВ, а также полосу с максимумом в области спектра  $\hbar\omega_2 \geq 1.98$  эВ.

Ранее в спектрах стационарного поглощения кристаллов  $\text{CdP}_2$   $p$ -типа в [2] были обнаружены полосы со значениями энергий 1.43, 1.57, 1.72, 1.85, 1.90 эВ, а на отожженных образцах в парах кадмия, в результате чего происходила инверсия типа проводимости ( $p \rightarrow n$ ), авторы [3] обнаружили полосы

с максимумами при энергиях 1.83, 0.88, 0.62, 0.45 эВ (300 К) и 1.98 эВ (82 К) ( $e \perp c$ ). Видно, что полосы 1.83 и 1.85 эВ по энергетическому положению близки к нашей полосе наведенного поглощения 1.84 эВ. Авторы [2, 3] связывают указанные полосы стационарного поглощения с переходами акцепторный уровень 0.18—0.20 эВ—С-зона. Однако они, как и полоса 1.84 эВ, уже и с более резким спадом в коротковолновой части спектра, нежели это должно быть при переходах примесь—зона [4]. Причем наиболее выразительная полоса 1.84 эВ обладает симметричным контуром, что является критерием, позволяющим ее отнести к внутрицентровым оптическим переходам. Такой вывод согласуется также с результатами [5], авторы которой наблюдали широкую бесструктурную красную полосу катодолюминесценции с максимумом 1.846 эВ (77 К). Они сделали вывод, что ответственными за красную полосу

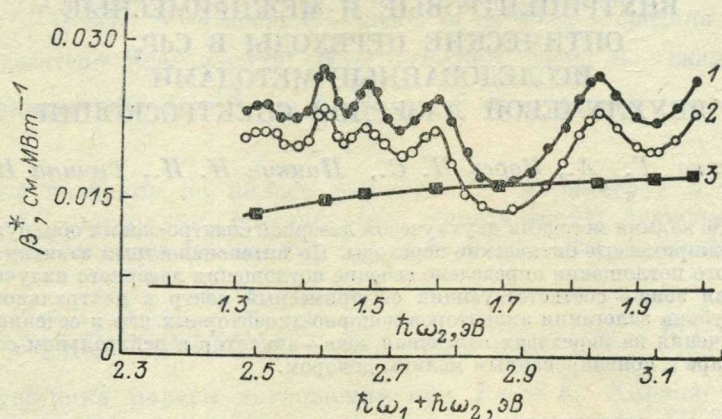


Рис. 1. Спектральные зависимости  $\beta^*$  в дифосфиде кадмия, полученные на нелегированном образце при линейной (1) и циркулярной (2) поляризациях обоих пучков (соответственно  $e_1 \parallel e_2 \perp c$  и  $\alpha_1 \parallel \alpha_2 \parallel c$  при одинаковой спиральности).

$I_1 = 3.5$  мВт·см<sup>-2</sup>. Квадратиками обозначены экспериментальные значения констант ДФП для линейной поляризации пучков. 3 — теоретическая зависимость константы ДФП в CdP<sub>2</sub> для разрешенно-запрещенных переходов.

излучения в CdP<sub>2</sub> являются оптические переходы в центрах, которые представляют собой ассоциацию дважды ионизированной вакансии кадмия и однократно ионизированного донора. Относительно большая полуширина может быть обусловлена образованием возбужденными состояниями центров, уровни которых отделены от разрешенной зоны малым энергетическим зазором, примесной зоны.

Для определения сечения поглощения фотонов лазерного излучения ( $h\omega_1 = 1.17$  эВ) центрами, на которых формируется полоса 1.84 эВ, рассчитаем коэффициент модуляции лазерным импульсом стационарного внутрицентрового поглощения  $\Delta K_{Z^-, Z_B^-}$  на переходах из основного состояния  $Z^-$  в возбужденное состояние  $Z_B^-$  центров. В пренебрежении всеми потоками электронов в момент воздействия на полупроводник лазера, кроме создаваемых лазерным излучением, соответствующая приведенной на рис. 3 схеме система уравнений будет

$$\begin{aligned} \frac{dN_{Z^0}}{dt} &= -\sigma^{II_3} \cdot F_1 \cdot N_{Z^0} + \sigma^{II_4} \cdot N_{Z_B^-} \cdot F_1, \\ \frac{dN_{Z^-}}{dt} &= \sigma^{II_3} \cdot F_1 \cdot N_{Z^0} - \sigma^{II_1} \cdot F_1 \cdot N_{Z^-} + \sigma^{II_2} \cdot F_1 \cdot N_{Z_B^-}, \\ \frac{dN_{Z^{2-}}}{dt} &= \sigma^{II_1} \cdot F_1 \cdot N_{Z^-} \\ \frac{dN_{Z_B^-}}{dt} &= -\sigma^{II_4} \cdot F_1 \cdot N_{Z_B^-}, \\ \frac{dN_{Z_B^{2-}}}{dt} &= -\sigma^{II_2} \cdot F_1 \cdot N_{Z_B^{2-}}, \end{aligned}$$

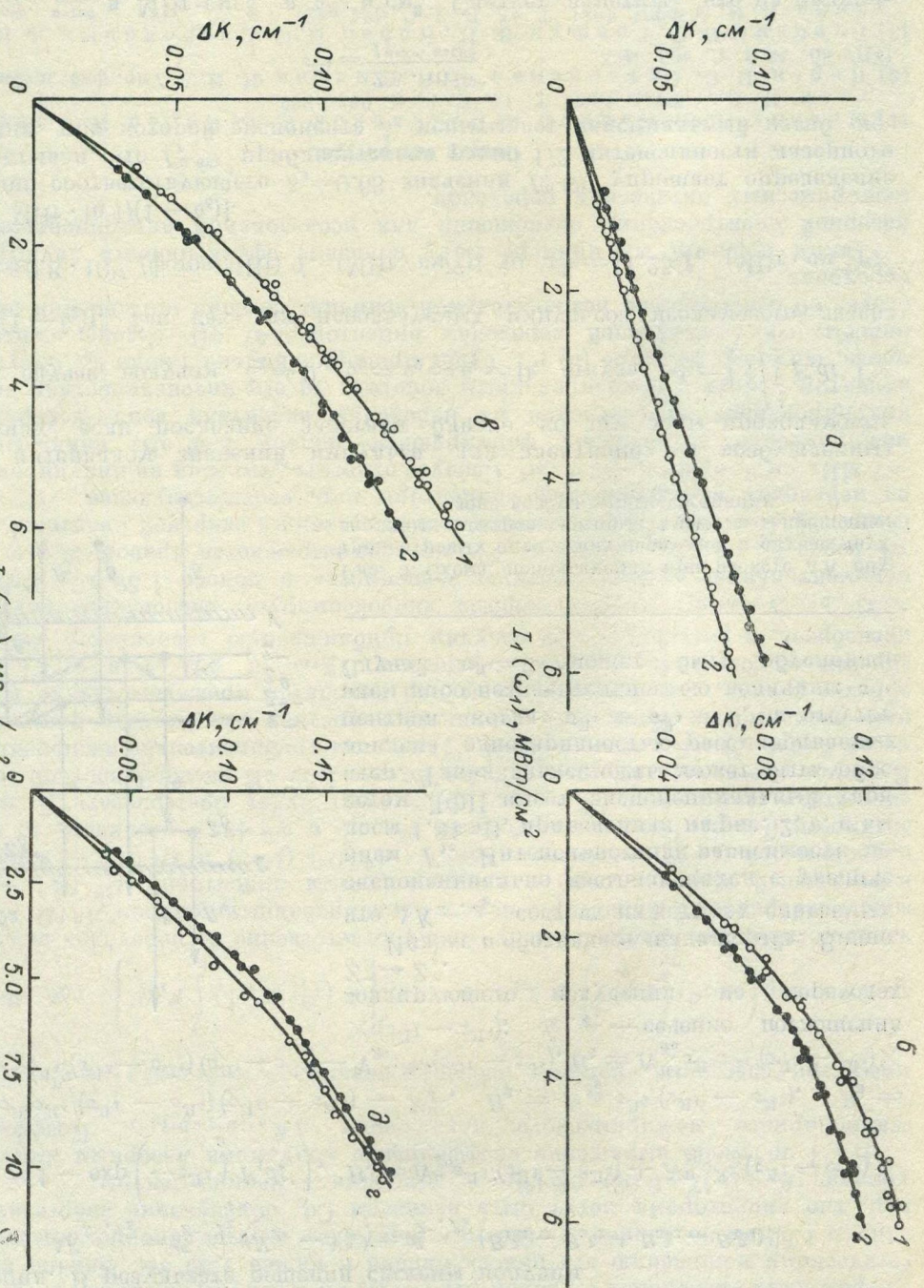


Рис. 2. Интенсивностные зависимости  $\Delta K=f(I_1)$   $\text{CdP}_2$  в точках спектральных зависимостей 1 и 2, рис. 1.  $\lambda_{\omega_1} + \lambda_{\omega_2} = 2.85$   $\mu\text{B}$  (а), 2.60 (б), 3.01 (в) для линейной (1) и циркулярной (2) поляризации пучков;  $\lambda_{\omega_1} + \lambda_{\omega_2} = 2.77$   $\mu\text{B}$  (г) и 2.67 (д) для линейной поляризации пучков.

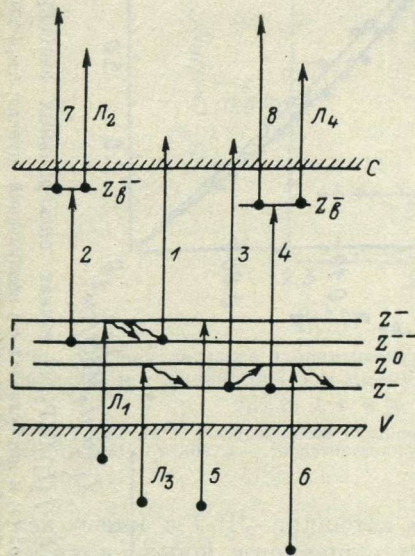
$$N = N_{z^0} + N_{z^-} + N_{z_B^-} + N_{z_B^{2-}} + N_{z_B^{3-}},$$

где  $N$  — концентрация всех центров,  $N_{z^0}$ ,  $N_{z^-}$ ,  $N_{z_B^-}$ ,  $N_{z_B^{2-}}$ ,  $N_{z_B^{3-}}$  — концентрации центров соответственно в нейтральном основном, однократно заряженном основном и возбужденном, двукратно заряженном основном и возбужденном состояниях;  $\sigma_{z^-}$  и  $F_1$  — сечение поглощения и плотность квантов лазерного излучения. В результате решения системы системы получим

$$\Delta K_{z^-, z_B^-} = \sigma_{z^-, z_B^-}'' (N_{z^-} - N_{z_B^-}^n) = \sigma_{z^-, z_B^-}'' (B_1 \delta_1 - B_2 \delta_2 + B_3 \delta_3 - B_4 \delta_4), \quad (1)$$

где  $\delta_i = 1 - \exp\left(-\sigma_{z^-, z_B^-} \int_0^t F_1 dt'\right)$ ,  $B_1 = N_{z^0}^n \sigma_{z^0}^{j_3} / (\sigma_{z^0}^{j_1} - \sigma_{z^0}^{j_3}) + N_{z^0}^n \sigma_{z^0}^{j_2} / (\sigma_{z^0}^{j_1} - \sigma_{z^0}^{j_2}) -$

$- N_{z_B^-}^n \sigma_{z_B^-}^{j_3} \sigma_{z_B^-}^{j_4} / (\sigma_{z_B^-}^{j_1} - \sigma_{z_B^-}^{j_4}) (\sigma_{z_B^-}^{j_1} - \sigma_{z_B^-}^{j_3}) - N_{z_B^-}^n$ ,  $B_2 = N_{z_B^-}^n \sigma_{z_B^-}^{j_2} / (\sigma_{z_B^-}^{j_1} - \sigma_{z_B^-}^{j_2})$ ,  $B_3 = N_{z_B^-}^n \sigma_{z_B^-}^{j_3} \sigma_{z_B^-}^{j_4} / (\sigma_{z_B^-}^{j_3} - \sigma_{z_B^-}^{j_4}) (\sigma_{z_B^-}^{j_1} - \sigma_{z_B^-}^{j_3}) - N_{z^0}^n \sigma_{z^0}^{j_3} / (\sigma_{z^0}^{j_1} - \sigma_{z^0}^{j_3})$ ,  $B_4 = N_{z_B^-}^n \sigma_{z_B^-}^{j_3} \sigma_{z_B^-}^{j_4} / (\sigma_{z_B^-}^{j_3} - \sigma_{z_B^-}^{j_4}) \times$   
 $\times (\sigma_{z^0}^{j_1} - \sigma_{z^0}^{j_4})$ ;  $\sigma_{z^-, z_B^-}''$  — сечение поглощения зондирующего излучения на переходах  $Z^- \rightarrow Z_B^-$ .



Индекс  $n$  обозначает «начальный». Видно, что  $\Delta K_{z^-, z_B^-}$  состоит из четырех слагаемых, экспоненциально насыщающихся с увеличением  $F_1$ . Интенсивностная зависимость полосы 1.84 эВ, приведенная на рис. 2,  $\epsilon$ , с вычетом ДФП имеет экспоненциальный характер. Такая зависимость может быть обусловлена однозарядностью рассматриваемых центров, когда  $\sigma_{z^0}^{j_1} \equiv \sigma_{z^0}^{j_2} \equiv 0$ , и отсутствием либо незначительностью величины  $\sigma_{z^0}^{j_1}$ . Случай  $\sigma_{z^0}^{j_4} = 0$  может быть обусловлен

Рис. 3. Схема, используемая при расчете  $\Delta K$  внутрицентровых оптических переходов в случае двухзарядных центров, которые имеют в запрещенной зоне возбужденные состояния.

малым интервалом значений импульса для электронов в возбужденных состояниях, если последние залегают близко ко дну зоны проводимости.

В этом случае получим  $\delta_3 \neq 0$ ,  $\delta_1 = \delta_2 = \delta_4 = 0$ , откуда  $\sigma_{z^0}^{j_3} = \left(1 / \int_0^t F_1 dt'\right) \times \ln(1/(1 - \delta_3))$ . Так как для используемых импульсов неодимового лазера  $\int_0^t F_1 dt' \simeq 0.8 \cdot 10^{17}$  (фотон/МВт)  $I_1$  (МВт  $\cdot$  см $^{-2}$ ), то  $\sigma_{z^0}^{j_3} = [1.25/I_1$  (МВт  $\cdot$  см $^{-2}$ )  $\times 10^{-17}$  МВт  $\cdot$  ln  $1/(1 - \delta_3)$ ].

Знание соответствующего  $\delta_3 = 0.63$  значения  $I_1^{(0.63)}$  упрощает определение  $\sigma_{z^0}^{j_3}$ . Учитывая, что  $I_1^{(0.63)}$  приблизительно равно  $1/2$  интенсивности лазерного излучения, при которой экспонента  $\delta_3$  испытывает максимальный изгиб, получим

$$\sigma_{z^0}^{j_3} = \frac{2.5 \cdot 10^{-17}}{I_{1 \text{ макс. изгиб}}}, \quad (2)$$

где  $I_{1 \text{ макс. изгиб}}$  в МВт  $\cdot$  см $^{-2}$ , а  $\sigma_{z^0}^{j_3}$  в см $^2$ . Следует заметить, что на индуцированное внутрицентровое, экспоненциально зависящее от интенсивности лазерного излучения, поглощение накладывается индуцированное просветление на переходах  $\delta$ : валентная зона — рассматриваемые центры в ионизированном состоянии  $Z^0$ . Однако аналогично (1) получаем коэффициент  $\Delta K_{z^-, z^0}$ , интенсивностная зависимость которого будет пропорциональна  $\delta_3$ . Поэтому и выражение суммарного коэффициента  $\Delta K_{z^-, z_B^-} + \Delta K_{z^-, z^0}$  будет отличаться

от  $\Delta K_{z^-, z^+}$  постоянным множителем, от которого формула (2) не зависит. Следовательно, из интенсивностной зависимости в полосе 1.84 эВ (рис. 2), у которой наблюдается наиболее резкий изгиб при  $I_1 = 2 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , по формуле (2) получим  $\sigma^{I_3} = 1.25 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ .

В [2] полосу стационарного поглощения  $\hbar\omega = 1.57 \text{ эВ}$  авторы связывали с переходами электронов с уровня  $(E_V + 0.47) \text{ эВ}$  в зону проводимости. По энергетическому положению эта полоса близка к нашей 1.59 эВ. Однако контур полосы 1.59 эВ позволяет ее отнести к переходам внутри донорно-акцепторных пар, где акцепторами могут быть вакансии Cd, образующие энергетические уровни  $(E_V + 0.47 \pm 0.03) \text{ эВ}$  [6], а донорами — мелкие центры.

В [7] получено выражение коэффициента модуляции лазерным импульсом стационарного межпримесного поглощения  $\Delta K_{A^-(D^+) \rightarrow D^+(A^-)}$ . Коэффициент

имеет три слагаемых, которые пропорциональны:  $\delta_1 = 1 - \exp\left(-\sigma^{I_1} \int_0^t F_1 dt'\right)$ ,

$\delta_2 = 1 - \exp\left(-\sigma^{I_2} \int_0^t F_1 dt'\right)$  и  $\delta_{34} = 1 - \exp\left[-(\sigma^{I_3} + \sigma^{I_4}) \int_0^t F_1 dt'\right]$ , где  $\sigma^{I_i}$  — се-

чение поглощения лазерного излучения соответственно на переходах валентная зона—нейтральный акцептор в паре с ионизированным донором  $A^0(D^+)$  ( $i=1$ ), нейтральный донор в паре с ионизированным акцептором  $D^0(A^-)$  — зона проводимости ( $i=2$ ), валентная зона —  $A^0(D^0)$  ( $i=3$ ) и  $D^0(A^0)$  — зона проводимости ( $i=4$ ). Следовательно, если  $\sigma^{I_1}$ ,  $\sigma^{I_2}$  и  $\sigma^{I_3} + \sigma^{I_4}$  различны, то интенсивностная зависимость  $\Delta K_{A^-(D^+) \rightarrow D^+(A^-)} = f(I_1)$  будет претерпевать 3 изгиба. В результате вычета из полученной в полосе 1.59 эВ интенсивностной зависимости 2 (рис. 2) собственного ДФП [1] получим приблизительно экспоненциальную зависимость. Поскольку эта интенсивностная зависимость получена на образце  $p$ -типа, у которого доноры пар находятся преимущественно в ионизированном состоянии, то концентрациями  $N_{A^0(D^+)}$  и  $N_{D^0(A^-)}$  в (5) [7] можно пренебречь, в результате чего получим приближенную зависимость  $\Delta K_{A^-D^+} \approx \sigma_{A^-, D^+}'' \cdot N_{A^0(D^+)} \delta_1$ , которая хорошо аппроксимирует экспоненциальную экспериментальную интенсивностную зависимость в полосе 1.59 эВ. Выражая  $\sigma^{I_1}$  через  $\delta_1$ , получим значение  $\sigma^{I_1}$ , которое выражается правой частью уравнения (2). Поэтому сечение поглощения излучения с энергией квантов 1.17 эВ на переходах валентная зона—акцепторы пар, соответствующее  $I_1^{\text{макс. изгиб}} = 7 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ , будет  $4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ . Следует отметить, что если на индуцированное межпримесное поглощение, формирующее полосу 1.59 эВ, накладывается индуцированное просветление на переходах валентная зона—нейтральный акцептор в паре с ионизированным донором, то его интенсивностная зависимость, согласно формуле (3) [7], будет пропорциональна также  $\delta_3$ . Отсутствие полосы, соответствующей переходам акцептор 0.47 эВ— $C$ -зона, свидетельствует об относительно незначительной величине сечения поглощения на этих переходах.

Таким образом, на примере  $\text{CdP}_2$  показана эффективность двухлучевой лазерной спектроскопии поглощения для исследований внутрицентровых и межпримесных оптических переходов.

#### Список литературы

- [1] Мозоль П. Е., Пацкун И. И., Сальков Е. А., Корец Н. С., Фекешгази И. В. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 5. С. 902—907.
- [2] Корец Н. С., Стучинская Н. В., Тычина И. И. // Укр. физ. журн. 1984. Т. 20. № 3. С. 463—465.
- [3] Горбань И. С., Грищук В. П., Корец Н. С., Слободянюк А. В., Тычина И. И. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 2. С. 424—427.
- [4] Матроницкий Я. С., Рознерица Я. А., Чебан А. Г. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 2. С. 304—307; В. 6. С. 1172—1177.
- [5] Вавилов В. С., Негрий В. Д., Коваль В. С., Потыкевич И. В., Потыкевич Ю. В., Чукичев М. В. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 6. С. 1148—1152.
- [6] Januskevicius Z., Korez N., Sakalas A., Tychina J. // Phys. St. Sol. (a). 1981. V. 65. P. 149—151.
- [7] Пацкун И. И. // Опт. и спектр. 1990.

Поступило в Редакцию 21 июля 1989 г.