

*Koči*

ISSN 0024-2969

LIETUVOS  
FIZIKOS  
RINKINYS

ЛИТОВСКИЙ  
ФИЗИЧЕСКИЙ  
СБОРНИК

Nr. 5

1984

487953

## КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{CdP}_2$

С. Марцинквичюс, Г. Амбразевичюс, Г. Бабонас, Н. С. Корец

Проведены экспериментальные исследования спектров поглощения и модулированного длиной волны поглощения монокристаллов  $\text{CdP}_2$  и  $\text{CdP}_2:\text{Zn}$  в поляризованном свете в температурном интервале 4,2–293 К. Установлено, что собственный край поглощения обусловлен непрямыми переходами. При 4,2 К обнаружены два не прямых экситонных края с энергиями 2,157 и 2,201 эВ, выраженные преимущественно для поляризаций  $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$  соответственно. В кристаллах  $\text{CdP}_2:\text{Zn}$  в области края поглощения образуются два донорных уровня, способствующие образованию связанных экситонов и отстоящие от соответствующих подзон зоны проводимости на 21 и 57 мэВ.

### 1. Введение

Структура края поглощения  $\text{CdP}_2$  исследовалась в ряде работ по спектрам поглощения [1–3], электропоглощения [3], фотопроводимости барьеров Шоттки [4] и катодолюминесценции [5]. Однако приводимые данные довольно противоречивы. Так, значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  разбросаны в широком интервале энергий от 1,64 [1] до 2,15 эВ [2] (при 77 К). Окончательно не выяснена и природа края поглощения. По-видимому, противоречие в данных о крае поглощения  $\text{CdP}_2$  обусловлено неоднозначностью интерпретации экспериментальных результатов, а также возможным влиянием на него оптических переходов с участием примесных уровней.

В связи с этим в данной работе\*) проведены подробные исследования края поглощения специально нелегированных кристаллов  $\text{CdP}_2$ , а также образцов  $\text{CdP}_2$ , легированных Zn — одной из основных неконтролируемых примесей в этом соединении. Экспериментально изучены спектры поглощения и модулированного длиной волны поглощения (МДВП), а также их температурные зависимости.

### 2. Методика

Измерения проводились на выращенных из паровой фазы монокристаллических образцах специально нелегированного высокоомного ( $\rho \sim 10^9$  Ом·см)  $\text{CdP}_2$ , а также  $\text{CdP}_2:\text{Zn}$  с концентрацией примеси порядка  $10^{19}$  см $^{-3}$ . Образцы приготавливались в виде плоскопараллельных пластинок

\*) Часть приводимых результатов нами докладывалась на IV коллоквиуме „Модуляционная спектроскопия полупроводников и диэлектриков“ (Сухуми, 1981) [6].

толщиной 0,038–6,6 мм. Оптические спектры измерялись в поляризованном свете при температурах 4,2 и 77–293 К с помощью монохроматора SPM-2. Температура образца поддерживалась с точностью  $\pm 0,5$  град. В качестве поляризаторов применялись призмы Глана. Модуляция длины волны, соответствующая изменению энергии фотонов в пределах 0,4–1,0 мэВ, осуществлялась вибрирующей перед выходной щелью монохроматора кварцевой пластинкой. Значения коэффициента поглощения  $K$  вычислялись из спектров пропускания, принимая во внимание многократные отражения.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Спектры поглощения

Спектры поглощения  $\text{CdP}_2$  представлены на рис. 1. В широкой спектральной области спектров поглощения при 300 К для света, поляризованного как параллельно, так и перпендикулярно по отношению к оси  $c$ , наблюда-

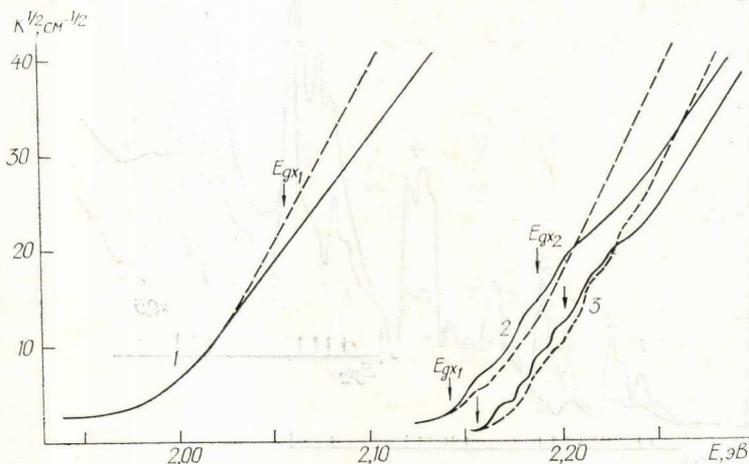


Рис. 1. Спектры поглощения  $\text{CdP}_2$  в поляризованном свете:  $e \parallel c$  (сплошные кривые) и  $e \perp c$  (пунктирные кривые) при температурах: 293 (1), 77 (2) и 4,2 К (3)

ется зависимость  $\sqrt{K} \sim E$ . Это позволяет предполагать, что край поглощения в  $\text{CdP}_2$  обусловлен непрямыми оптическими переходами. В низкотемпературных спектрах поглощения проявляется ряд ступенек, характерных для непрямых экситонных переходов. При повышении температуры тонкая структура спектров размывается, а кривые смещаются в длинноволновую сторону.

Примечательна поляризационная зависимость спектров: в области слабого поглощения  $K_{\parallel} > K_{\perp}$  (или  $K_{\parallel} \approx K_{\perp}$  при 293 К), а при  $K > 350 \text{ см}^{-1}$  (4,2 и 77 К) или  $K > 140 \text{ см}^{-1}$  (293 К) знак дихроизма меняется,  $K_{\perp} > K_{\parallel}$ . Это указывает на возможность существования двух краев поглощения — низкоэнергетического, более ярко выраженного для поляризации  $e \parallel c$ , и высокоэнергетического, проявляющегося сильнее при  $e \perp c$ .

## 3.2. Тонкая структура края поглощения

**3.2.1. Нелегированные кристаллы.** На рис. 2 представлены спектры МДВП CdP<sub>2</sub> при 4,2 К, в которых четко проявляется тонкая структура края. Энергии и поляризационные зависимости пиков приведены в таблице. Форма пиков наиболее близка к ожидаемой для непрямых экситонных переходов [7]

$$\Delta K/\Delta E = A [n_a F(x_a) + (n_a + 1) F(x_e)], \quad (1)$$

где

$$n_a = [\exp(E_p/kT) - 1]^{-1}, \quad F(x) = [x + (1 + x^2)^{1/2}]^{1/2} (1 + x^2)^{-1/2},$$

$$x_a = (E - E_{gx} + E_p)/\Gamma, \quad x_e = (E - E_{gx} - E_p)/\Gamma, \quad E_{gx} = E_g - E_x,$$

$A$  — постоянная для данного полупроводника,  $E_p$  — энергия фонона, принимающего участие в непрямом оптическом переходе,  $E_x$  — энергия связи свободного экситона,  $\Gamma$  — феноменологический параметр уширения.

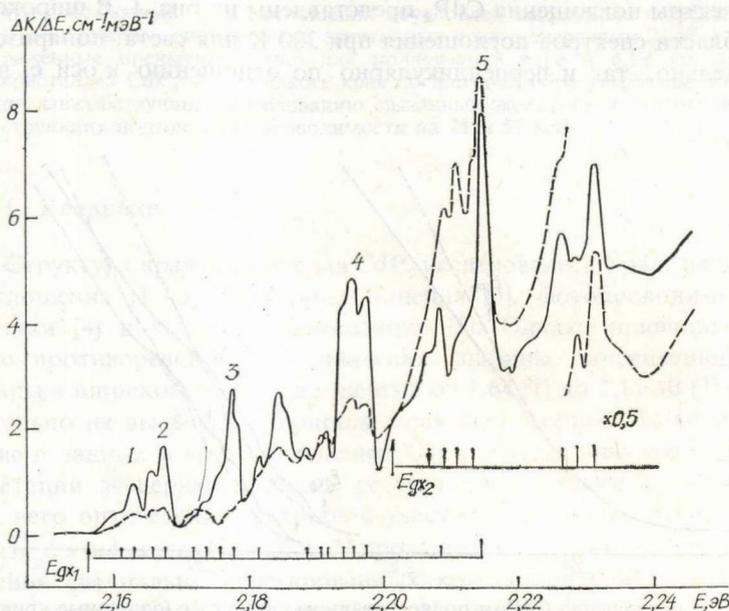


Рис. 2. Спектры МДВП CdP<sub>2</sub> при 4,2 К в поляризованном свете:  $e \parallel c$  (сплошная кривая)  $e \perp c$  (пунктирная кривая)

Предположение, что богатая структура спектров поглощения при 4,2 К (рис. 1) может быть обусловлена непрямыми оптическими переходами с эмиссией фононов и образованием свободных экситонов, подтверждается температурными изменениями спектров МДВП (рис. 3). С повышением температуры помимо размытия спектров в низкоэнергетической части появляются дополнительные пики, например, 1'–3' и 4', 5' при 77 и 101 К соответственно. Эти пики поляризованы преимущественно для  $e \parallel c$  и расположены симметрично наблюдаемым при 4,2 К относительно одной и той же энергии  $E_{gx1}$ . Появление дополнительных пиков, которые следует приписать переходам с поглощением фононов, убедительно свидетельствует о непрямом экситонном характере краевых переходов в CdP<sub>2</sub>. Энергия непрямого экситонного края

Таблица. Энергия (в эВ) и поляризация наблюдаемых пиков в спектрах МДВП  $\text{CdP}_2$  и  $\text{CdP}_2 : \text{Zn}$  при 4,2 К, а также энергия (в мэВ) соответствующих фононов

Пики, связываемые с $E_{gx1}=2,1566$ эВ	Энергия фонона $E_{gx1}$	Пики, связываемые с $E_{gx1}=2,2013$ эВ	Энергия фонона $E_{gx2}$	Пики серии А	Энергия фонона серии А	Пики серии Б	Энергия фонона серии Б	Энергия фонона КРС [10]
				2,1356    (⊥)		2,1441 ⊥		
2,1613    (⊥)	4,7	2,2063 ⊥,	5,0	2,1409	4,7	2,1488 ⊥	4,7	4,7
2,1636    (⊥)	7,0	2,2085 ⊥	7,2	2,1441	8,5	2,1521 ⊥	8,0	
2,1659    (⊥)	9,3	2,2106 ⊥	9,3	2,1453	9,7	2,1535 ⊥ (  )	9,4	9,0
2,1679    (⊥)	11,3	2,2126 ⊥	11,3			2,1555 ⊥,	11,4	11,4
				2,1488	13,2	2,1571 ⊥,	13,0	13,0
2,1722 ⊥ (  )	15,6							15,4
2,1742 ⊥,	17,6			2,1538	18,2	2,1619 ⊥, (  )	17,8	18,1
2,1757	19,1							19,0
2,1779	21,3							22,1
		2,2253   , ⊥	24,0	2,1602   , ⊥	24,6	2,1683 ⊥	24,2	23,8
2,1819    (⊥)	25,3	2,2280 ⊥	26,7			2,1705 ⊥	26,4	26,7
2,1886    (⊥)	32,0	2,2315 ⊥,	30,2	2,1672	31,6	2,1758 ⊥	31,7	30,3
2,1910 ⊥ (  )	34,4							
2,1917    (⊥)	35,1							36,7
2,1945    (⊥)	37,9							37,1
2,1950    (⊥)	38,4							38,4
2,1976    (⊥)	41,0							40,9
2,2081    (⊥)	51,5							51,5
2,2143   , ⊥	57,7							57,7

Примечание: точность определения энергетического положения пиков  $\pm 0,3$  мэВ.

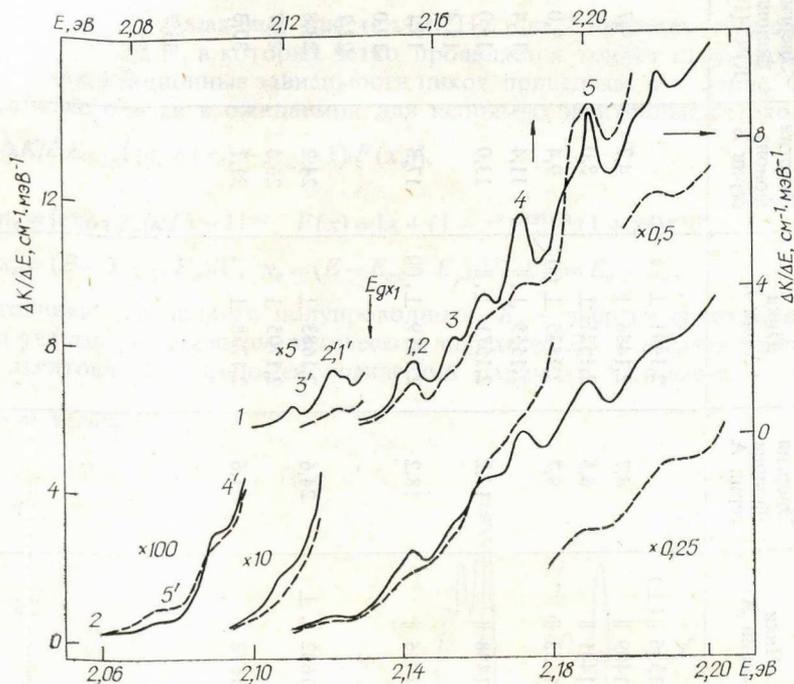


Рис. 3. Спектры МДВП  $\text{CdP}_2$  в поляризованном свете:  $e \parallel c$  (сплошные линии) и  $e \perp c$  (пунктирные линии) при температурах 77 (1) и 101 К (2)

поглощения  $E_{gx_1} = E_g - E_x$  может быть определена как среднее значение энергии пиков с эмиссией и поглощением того же фонона. Значения  $E_{gx_1}$  равны  $2,157 \pm 0,001$  эВ при температуре 4,2 К и  $2,143 \pm 0,001$  эВ при 77 К.

Все пики, наблюдаемые в спектрах, а тем самым и  $E_{gx_1}$ , имеют одинаковый температурный сдвиг. В области 101–140 К этот сдвиг является линейным с коэффициентом  $\Delta E/\Delta T = -4,7 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Подобные значения  $\Delta E/\Delta T$  характерны и для более высокоэнергетических переходов в  $\text{CdP}_2$  [8]. При повышении температуры выше 140 К тонкая структура спектра окончательно размывается. В предположении линейной зависимости края поглощения от температуры, действительной для  $\text{ZnP}_2$  [9], значение  $E_{gx_1}$  при 293 К равно 2,06 эВ.

Исходя из (1), с повышением температуры компонента производной  $\Delta K/\Delta E$ , связанная с поглощением фононов, растет примерно так же, как и число соответствующих фононов

$$(\Delta K/\Delta E)_a [\exp(E_p/kT) - 1] \approx \text{const.} \quad (2)$$

Это соотношение подтверждается для ряда длинноволновых пиков [6]. Так, значение постоянной  $(\Delta K/(\Delta E)/n_q)$  равно  $1,10 \pm 0,05$  и  $2,20 \pm 0,10$   $\text{см}^{-1} \cdot \text{мэВ}^{-1}$  для пиков 1' и 4', связанных с переходами с поглощением фононов 11,3 и 41,0 мэВ соответственно.

Часть малоинтенсивных пиков в спектрах при 4,2 К не имеет аналогов,

появляющихся в низкоэнергетической стороне от  $E_{gx_1}$ , по-видимому, из-за температурного уширения. Тем не менее, большинство этих пиков может быть обусловлено непрямыми экситонами, так как их расстояния до  $E_{gx_1}$  близки к энергиям фононов в  $\text{CdP}_2$ , измеренным по комбинационному рассеянию света (КРС) [10] (табл.). При этом принимается предположение о малой дисперсии оптических фононов.

Высокоэнергетические пики с  $E > 2,20$  эВ при 4,2 К следует связать со вторым непрямым краем поглощения  $E_{gx_1}$ , так как они более выражены для другой поляризации  $e \perp c$ . К тому же их нельзя отнести к  $E_{gx_1}$ , так как фононы  $\text{CdP}_2$  с энергиями  $E_p \geq 38,4$  мэВ имеют бездисперсионный характер [11], а энергетические расстояния обсуждаемых пиков до  $E_{gx_1}$  не соответствуют энергиям фононов КРС [10]. Полагая, что в переходах, связанных с  $E_{gx_1}$  и  $E_{gx_2}$ , в основном участвуют те же фононы, можно определить энергию  $E_{gx_2}$ , равную 2,201 и 2,188 при 4,2 и 77 К соответственно. Если принять температурные коэффициенты  $E_{gx_1}$  и  $E_{gx_2}$  равными, то экстраполированное значение  $E_{gx_2}$  при 293 К будет равно 2,10 эВ.

Расчеты зонной структуры  $\text{CdP}_2$  проведены в окрестности точки  $\Gamma$  [12], а также в других симметричных точках зоны Бриллюэна [13]. В обеих работах получено, что  $E_g$  в  $\text{CdP}_2$  обусловлена непрямыми переходами. Это подтверждается и нашими экспериментальными результатами, хотя большое различие в расчетных и экспериментальных значениях  $E_g$  позволяет провести только качественное сравнение результатов. Так, низкоэнергетический край поглощения следует, по-видимому, сопоставить с непрямыми переходами в окрестности точки  $\Gamma$  [12] или  $Z \rightarrow \Gamma$  [13], а  $E_{g_2}$  — с переходами в следующую подзону зоны проводимости в точке  $\Gamma$  [13].

**3.2.2. Легированные кристаллы.** При легировании  $\text{CdP}_2$  цинком спектры МДВП, особенно при 4,2 К, становятся еще сложнее, однако условно их можно разделить на две области. При  $E > 2,18$  эВ спектры легированных кристаллов в основном сходны со спектрами нелегированных образцов (рис. 2).

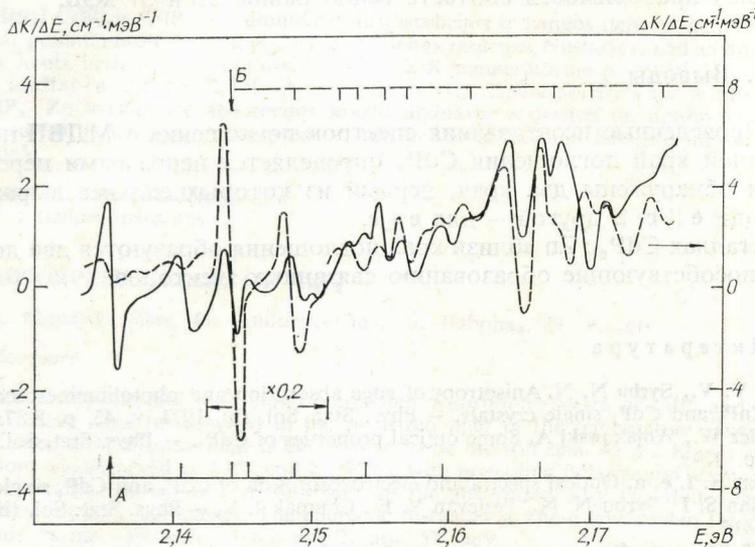


Рис. 4. Низкоэнергетическая часть спектров МДВП  $\text{CdP}_2 : \text{Zn}$  при 4,2 К в поляризованном свете:  $e \parallel c$  (сплошная кривая),  $e \perp c$  (пунктирная кривая)

Это свидетельствует, что в данном случае  $E_g$  не изменяется. При  $E < 2,18$  эВ появляются новые особенности (рис. 4), большинство из которых по форме отличается от вышерассмотренных пиков непрямых экситонов и соответствует производной линии поглощения при энергии  $E_0$  [7]

$$\Delta K/\Delta E = (A/\Gamma^2) 2x(x^2 + 1)^2, \quad (3)$$

где  $x = (E - E_0)/\Gamma$ .

Форма пиков и богатая структура спектров позволяют предполагать, что наблюдаемые особенности обусловлены переходами в уровни связанных экситонов [14]. Из сравнения спектра МДВП  $\text{CdP}_2 : \text{Zn}$  с данными по катодоллюминесценции тех же кристаллов [15] следует, что самые низкоэнергетические линии 2,136 и 2,144 эВ (рис. 4) по энергии совпадают с высокоэнергетическими линиями в спектрах катодоллюминесценции. Это свидетельствует о бесфононном характере соответствующих им переходов. Примечательна их сильная анизотропия. Интерпретируя эти переходы образованием на примесных уровнях Zn связанных экситонов, большинство пиков с  $E > 2,144$  эВ можно отнести к их фононным повторениям. Таким образом, спектры разделяются на две серии А и Б (рис. 4), первая из которых связана с экситоном 2,136 эВ и выражена в основном при  $e \parallel c$ , а другая образована фононными повторениями экситона 2,144 эВ и поляризована  $e \perp c$ . Энергии фононов, определенные в такой модели, согласуются с установленными по спектрам МДВП нелегированных кристаллов и данным КРС [10] (табл.).

Согласно модели, предложенной в [15], при легировании  $\text{CdP}_2$  атомы Zn заполняют вакансии Cd, обуславливая образование донорных уровней. Поэтому уровни, участием которых в оптических переходах обусловлены поляризованные линии 2,136 и 2,144 эВ (рис. 4), естественно связать с подзонами зоны проводимости, соответствующими  $E_{gx_1}$  и  $E_{gx_2}$ . Тогда, принимая энергии связи свободного и связанного экситонов примерно одинаковыми, следует, что расстояния донорных уровней А и Б до их связывающих нижней и второй подзон зоны проводимости соответственно равны 21 и 57 мэВ.

#### 4. Выводы

Проведенные исследования спектров поглощения и МДВП показали, что основной край поглощения  $\text{CdP}_2$  определяется непрямыми переходами. При этом обнаружены два края, первый из которых сильнее выражен для поляризации  $e \parallel c$ , а другой — для  $e \perp c$ .

В кристаллах  $\text{CdP}_2 : \text{Zn}$  вблизи края поглощения образуются два донорных уровня, способствующие образованию связанных экситонов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Sobolev V. V., Syrbu N. N. Anisotropy of edge absorption and photoluminescence of tetragonal  $\text{ZnP}_2$  and  $\text{CdP}_2$  single crystals. — Phys. Stat. Sol. (b), 1971, v. 43, p. K87.
2. Zdanowicz W., Wojakowski A. Some optical properties of  $\text{CdP}_2$ . — Phys. Stat. Sol. (b), 1965, v. 10, p. K93.
3. Radautsan S. I. e. a. Optical spectra and electroabsorption of  $\text{CdP}_2$  and  $\text{CdP}_4$  single crystals / Radautsan S. I., Syrbu N. N., Teslevan V. E., Chumak I. V. — Phys. Stat. Sol. (b), 1973, v. 60, p. 415.
4. Берча Д. М. и др. Фотоэлектрические свойства барьеров Шоттки Ni— $\text{CdP}_2$ /Берча Д. М., Небола И. И., Радауцан С. И., Сырбу Н. Н., Киосев В. К., Тезлеван В. Е. — ФТП, 1974, т. 8, вып. 11, с. 2065.

5. Вавилов В. С. и др. Рекомбинационное излучение фосфида кадмия при электронном возбуждении / Вавилов В. С., Коваль В. С., Негрий В. Д., Потыкевич И. В., Потыкевич Ю. В., Чукичев М. В. — ФТП, 1972, т. 6, вып. 2, с. 281.
6. Амбразевичюс Г. и др. Тонкая структура края поглощения  $CdP_2$  / Амбразевичюс Г., Бабонас Г., Корец Н. С., Марцинкявичюс С. — В сб.: Матер. IV республ. коллокви. „Модуляционная спектроскоп. полупр. и диэлектр.“, Сухуми, 1981, с. 12.
7. Batz V. Thermal and wavelength modulation spectroscopy. — In: Semiconductors and semimetals. New York—London, Academic Press, 1971, v. 9, p. 316.
8. Амбразевичюс Г. и др. Спектры отражения и термоотражения  $CdP_2$  / Амбразевичюс Г., Бабонас Г., Корец Н. С., Марцинкявичюс С. — Liet. fiz. rink., 1983, т. XXIII, № 3, с. 59. ISSN 0024—2969.
9. Käräjämäki E. e. a. Measurement of Brillouin Scattering and some other optical properties of  $ZnP_2$  / Käräjämäki E., Laiho R., Levola T., Sheleg A. U. — Semiconductors and Insulators, 1980, v. 5, p. 153.
10. Горбань И. С. и др. Оптические колебания в кристаллах  $CdP_2$  / Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Ульянова Е. Г., Тычина И. И. — ФТП, 1975, т. 17, вып. 9, с. 2834.
11. Валах М. Я., Ветка Я., Лисица М. П. Двухфононные спектры и особенности дисперсии колебательных ветвей кристаллов  $CdP_2$ . — УФЖ, 1980, т. 25, № 8, с. 1324.
12. Чуйко Г. П., Чуйко Н. М. Зонная структура тетрагональных  $A^{IV}B_2^V$  вблизи центра зоны Бриллюэна. — ФТП, 1980, т. 14, вып. 10, с. 2064. ISSN 0015—3222.
13. Тупицин В. Е. и др. Энергетическая зонная структура тетрагонального  $CdP_2$  / Тупицин В. Е., Польшгалов Ю. И., Поплавной А. С., Ратнер А. М. — ФТП, 1981, т. 15, вып. 12, с. 2414. ISSN 0015—3222.
14. Dean P. J., Herbert D. C. Bound excitons in semiconductors. — In: Topics in current physics. Berlin—Heidelberg—New York, Springer-Verlag, 1979, v. 14, p. 55.
15. Горбань И. С. и др. Католюминесценция легированных кристаллов дифосфида кадмия / Горбань И. С., Коваль В. С., Корец Н. С., Теннакун М., Чукичев М. В. — ФТП, 1981, т. 15, вып. 6, с. 1213. ISSN 0015—3222.

Институт физики полупроводников  
Академии наук Литовской ССР

Поступило в редакцию  
28.XI.1983

## $CdP_2$ ABSORBCIJOS KRAŠTAS

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

### Reziumė

Ištirti  $CdP_2$  ir  $CdP_2$ : Zn monokristalų absorbcijos ir bangos ilgiu moduluotos absorbcijos spektrai poliarizuotoje šviesoje 4,2–273 K temperatūroje. Nustatyta, kad savosios absorbcijos kraštą lemia netiesioginiai optiniai šuoliai. 4,2 K temperatūroje pastebėti du netiesioginiai eksitoniniai kraštai su 2,157 ir 2,201 eV energija ir vyraujančia poliarizacija atitinkamai  $e \parallel c$  ir  $e \perp c$ .  $CdP_2$ : Zn kristaluose absorbcijos krašto aplinkoje atsiranda du donoriniai lygmenys, kurie lemia surišusių eksitonų susidarymą ir nutolę nuo atitinkamų laidumo juostos pajuosčių 21 ir 57 meV.

Lietuvos TSR Mokslų Akademijos  
Puslaidininkų fizikos institutas

## ABSORPTION EDGE OF $CdP_2$

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

### Summary

The absorption and wavelength modulated absorption spectra of  $CdP_2$  and  $CdP_2$ : Zn single crystals have been investigated in the polarized light in the temperature range 4.2–273 K. The fundamental absorption edge is determined to be indirect one. At 4.2 K two indirect exciton transitions are observed at 2.157 and 2.201 eV with prevailing polarization  $e \parallel c$  and  $e \perp c$ , respectively. In  $CdP_2$ : Zn crystals in the region of the absorption edge two donor levels occur forming exciton-impurity complexes. The energetic distances of these levels from the corresponding subbands of the conduction band are 21 and 57 meV.

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