

## Спектры отражения двух полиморфных модификаций арсенида кадмия

© А.И. Козлов<sup>¶</sup>, В.В. Соболев<sup>\*¶¶</sup>, А.Ф. Князев<sup>+¶¶¶</sup>

Международная лаборатория сверхпроводимости  
и твердотельной электроники Академии наук Республики Молдова,  
МД 2028 Кишинев, Молдова

\* Удмуртский государственный университет,  
426034 Ижевск, Россия

+ Курский государственный университет,  
305000 Курск, Россия

(Получена 14 октября 2003 г. Принята к печати 19 мая 2004 г.)

Представлены новые результаты исследования оптических свойств арсенида кадмия. Наиболее достоверные спектры отражения со сложной поляризованной структурой были получены благодаря использованию совершенных кристаллов и прецизионной спектральной техники. Спектры отражения полиморфных модификаций  $\alpha''$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (пространственная группа  $D_{4h}^{15}$ ) и  $\alpha'$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (пространственная группа  $D_{4h}^{11}$ ) измерены при комнатной температуре и температуре жидкого азота в поляризованном свете ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) в интервале энергий падающего света 1–5 эВ. Впервые обнаружена анизотропия спектров отражения для  $\alpha'$ -модификации. Проведено сравнение полученных данных с известными экспериментальными и теоретическими результатами.

Соединения типа  $\text{A}_3\text{B}_2\text{V}$  образованы по правилам формальной валентности и являются тетраэдрическими фазами. Особенности физических свойств этих полупроводников обусловлены наличием структурных вакансий атомов металла и смещением атомов по направлению к соседним вакансиям.  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  — весьма интересное соединение, имеющее очень маленькую величину запрещенной зоны  $E_g$  и высокую подвижность [1,2].

Арсенид кадмия имеет пять полиморфных модификаций с большим количеством атомов в элементарной ячейке [3]. Постоянные решетки приведены в [4–6]. Простой механизм перестройки структур при полиморфизме дан в [7]. Следует отметить, что в работах, посвященных оптическим свойствам  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , обычно нет точных указаний на кристаллическую структуру. Это может являться одной из причин, порождающих противоречия между данными разных авторов.

Теоретико-групповые расчеты зон кристаллов  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ( $\alpha$ -модификация) выполнены в [8]. В работе [9] зонная структура  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  рассчитана методом псевдопотенциала, причем вместо реальной решетки использовалась решетка гипотетического кристалла со структурой флюорита. Авторы [10] выполнили расчеты для реальной симметрии. Потенциалы Cd и As взяты из данных для CdTe и GaAs. Матричные элементы конструировались, как в [8]. В [11] расчеты структуры зон проводились  $\mathbf{k}$ – $\mathbf{p}$ -методом вблизи точки Г. Предполагалось, что  $E_g = -0.095$  эВ. Для интерпретации результатов магнетооптических измерений системы Cd–As–Zn авторы [12] также считали, что арсенид кадмия обладает инверсной зонной структурой типа HgTe. В [13] предложена эмпирическая модель зонной структуры  $\text{Cd}_3\text{As}_2$

с  $E_g = -0.19$  эВ. В [3] доказательства такой модели считаются неубедительными.

Спектры отражения в инфракрасной области были измерены только для твердых растворов системы Cd–As–Zn [14]. В работе [15] были исследованы спектры отражения поликристаллических образцов  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при комнатной температуре и обнаружено 2–3-широких максимума. В [16] изучены спектры отражения монокристаллов  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при 77 и 293 К, в которых в области 1–5 эВ проявляются 5–7 структур. В [17] приводятся спектры отражения более совершенных кристаллов  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в поляризованном свете (при 293 К) и расчеты оптических функций  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ . Для результатов работ [15–17] характерно сильное падение величины коэффициента отражения  $R$  в области энергий  $h\nu > 3$  эВ. Спектры термоотражения при 293 К исследованы в [18,19]. Ряд пиков хорошо коррелирует с данными по отражению, а три самые длинноволновые структуры в отражении не проявляются. В области вакуумного ультрафиолета спектры отражения  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  изучены в [20], где также приведены результаты расчета оптических функций в области 0–20 эВ при комнатной температуре. Спектры отражения и некоторые оптические функции твердого раствора  $\text{Cd}_{2.1}\text{Zn}_{0.9}\text{As}_2$  приведены в [21].

Мы исследовали спектры отражения  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  в области 1–5 эВ в поляризованном свете ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) на установке с использованием монохроматора ДФС-12 [22]. В установке применялся отсчетный метод измерений (метод электрической компенсации). Сущность метода заключается в оптическом и электрическом разделении сигналов, соответствующих падающему и отраженному от исследуемого объекта пучков света, обработке их и сравнении для получения абсолютного значения коэффициента зеркального отражения. Перед входной щелью монохроматора располагался светофильтр. Поляризация

<sup>¶</sup> E-mail: kozlov@lises.asm.md

<sup>¶¶</sup> E-mail: sobolev@uni.udm.ru

<sup>¶¶¶</sup> E-mail: tol47@kursknet.ru

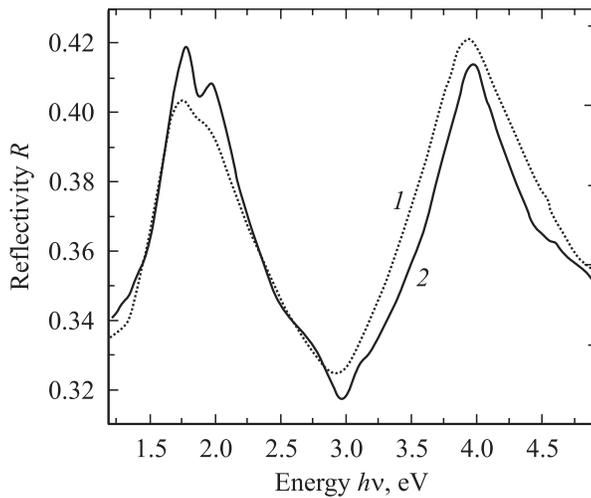


Рис. 1. Спектры отражения монокристалла  $\alpha''$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при 293 К (1) и 80 К (2).

света осуществлялась призмой Глана–Томсона. С помощью светоделительного устройства свет разделялся на два одинаковых по интенсивности канала. В канале измерения помещался криостат с исследуемым образцом. Канал сравнения служил для измерения интенсивности падающего на образец света. Для компенсации оптической среды (окна криостата) служила кварцевая пластина. Угол падения света отличался от нормального на  $6^\circ$ . Для предотвращения поступления в криостат легких фракций масел были предусмотрены 3 азотные ловушки. Кроме того, перед заливкой жидкого азота криостат отключался от вакуумной системы для исключения осаждения масляной пленки. Крепление образца осуществлялось на гранях медного стакана с помощью специального сплава ( $T_m = 30\text{--}40^\circ\text{C}$ ). Температура поверхности исследуемого образца составляла 80 К. Все образцы были получены из газовой фазы и представляли собой длинные пластинки, в плоскости которых находилась ось  $c$  [23].

В  $\alpha''$ -модификации арсенида кадмия наблюдаются две интенсивные полосы отражения и ряд слабых особенностей (рис. 1). Первая полоса оказалась дублетно-расщепленной, причем особенно хорошо расщепление проявляется при низких температурах. Этот дублет аналогичен структуре  $E_1$ ,  $E_1 + \Delta_1$  в InAs, которая объясняется переходами в точке  $L$  или на направлении  $\Lambda$ , а дублетность вызвана спин-орбитальным расщеплением верхней валентной зоны, состоящей из  $p$ -уровней атомов As, причем величина  $\Delta_{s-o}$  составляет на направлении  $\Lambda$  две трети от величины  $\Delta_{s-o}$  в точке  $\Gamma$ . Положение максимумов компонентов дублета приведено в таблице для случая, изображенного на рис. 1. В других образцах положение максимумов может смещаться на 0.01 эВ в сторону больших или меньших энергий. В некоторых образцах наблюдалось другое соотношение интенсивностей компонентов дублета (примерно одинаковое).

Вторая интенсивная полоса, аналогичная структуре  $E_2$  в кристаллах  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , расположена вблизи 4 эВ. Коэффициент отражения в максимуме обеих полос достигает 40–43%. Между интенсивными полосами при 80 К проявляются две слабые ступеньки (рис. 1), которые в других образцах видны более отчетливо и могут смещаться по положению на 0.1–0.2 эВ. В некоторых образцах проявлялись очень слабые структуры (в виде перегибов) при энергиях примерно 1.6 и 4.3 эВ, а также широкая полоса при 1.3–1.4 эВ. Повышение температуры от 80 до 293 К мало изменяет внешний вид спектров. Слабые структуры не проявляются, дублетное расщепление выражено хуже. Средний температурный коэффициент смещения пиков составляет  $-(1.5\text{--}3.0) \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Следует отметить, что даже при 80 К анизотропия в спектрах отражения  $\alpha''$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  не обнаруживается.

Главные особенности спектров отражения  $\alpha''$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (рис. 2) такие же, как и в  $\alpha''$ -полиморфной модификации. Однако дублетность  $E_1$  проявляется менее отчетливо, что может быть связано с меньшим совершенством исследованных образцов. Расщепление пиков дублета оказалось таким же, как и в  $\alpha''$ -модификации, однако наблюдался сдвиг по энергиям в длинноволновую область в обеих поляризациях (см. таблицу). В спектрах отражения отчетливо проявляется анизотропия. Если компоненты дублета отличаются по интенсивности (коротковолновая компонента более четко выражена в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ), то полоса  $E_2$  поляризована по положению максимума. Структура в области 2.5–2.7 эВ не обнаружена, однако проявляются довольно интенсивные поляризованные пики при 3.08 эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ), 3.20 эВ ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ). Кроме того, имеется четкий пик при 1.60 эВ (только при  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ).

Из сопоставления полученных данных с известными ранее прежде всего следует отметить в последних сильный спад отражения в коротковолновой области. При этом может происходить смещение пика  $E_2$  в

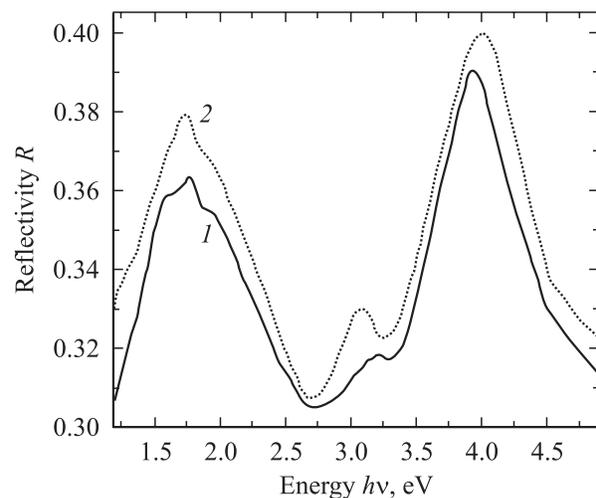


Рис. 2. Спектры отражения монокристалла  $\alpha''$ - $\text{Cd}_3\text{As}_2$  при 80 К и поляризации света  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  (1) и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  (2).

Энергетическое положение пиков отражения и термоотражения (в эВ) в кристаллах арсенида кадмия по данным разных авторов

Наши данные (отражение)				Данные по отражению других авторов				Термоотражение			Теоретические расчеты [8]
$\alpha''$ -кристаллы		$\alpha'$ -кристаллы-80 К		[16]		[17]		[20]	[18]	[19]	
293 К	80 К	$E \parallel c$	$E \perp c$	293 К	77 К	Моно.	Поли.	293 К	293 К	293 К	
—	1.4	—	—	—	—	1.43	1.41	—	1.43	1.41	1.2
—	1.6	—	1.60	—	—	—	—	—	—	—	—
1.76	1.79	1.75	1.76	1.7	1.74	1.71	1.71	1.70	1.74	—	1.8
1.91	1.98	1.90	1.90	1.88	1.90	1.91	1.89	—	1.95	—	—
—	2.5	—	—	2.86	2.86	—	—	—	—	2.30	2.8
—	3.1	3.08	3.20	3.33	3.26	—	—	—	3.24	—	—
3.93	3.98	4.01	3.93	3.7	3.7	3.80	3.63	3.60	—	3.70	3.8
—	4.3	—	—	—	—	4.50	—	—	—	4.60	4.7
—	—	—	—	5.15	—	5.15	—	—	—	5.16	5.2

длинноволновую область на 0.1 эВ. В области энергий  $h\nu > 3$  эВ вследствие наложения крутого спада отражения на наблюдаемый в действительности его рост может возникнуть ложный пик. Вполне возможно, что пик при 3.33 эВ [16] обусловлен наличием на поверхности тонкой пленки, которая образуется в случае отклонения от оптимальных технологических режимов. Мы показали, что полировка таких образцов приводит к увеличению  $R$  в ближней ультрафиолетовой области на 10–20%. Пленка может возникать и при травлении поверхности образцов (в некоторых работах использовались полированные с последующим травлением образцы). Маловероятно, что наблюдаемый спад  $R$  объясняется только шероховатостью поверхности [24], хотя некоторый вклад она и дает. Характерно, что при понижении температуры от 293 до 77 К в [16] пик при 3.33 эВ сместился в длинноволновую область, а пик при 3.7 эВ оставался на месте, — по-видимому, сказывалась дополнительная пленка масла, которое поступало из вакуумной системы. Таким образом, наблюдаемая разница в спектральном распределении коэффициента отражения арсенида кадмия, по данным разных авторов, связана с совершенством поверхности образцов. Этим же объясняется и большой разброс положения максимума самой коротковолновой полосы  $E_2$  (см. таблицу). Чем хуже поверхность образца, тем сильнее сдвигается эта структура в длинноволновую область. Эту закономерность хорошо иллюстрируют данные в [17], где максимум  $E_2$  на монокристаллах расположен при 3.80 эВ, а на поликристаллах — при 3.63 эВ. Из таблицы видно, что максимумы  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ , по данным пяти авторов, хорошо совпадают (с учетом естественного разброса от образца к образцу, а также с возможностью изучения разных модификаций  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ). В то же время пики между  $E_1$  и  $E_2$  сильно меняются по положению, интенсивности, характеру анизотропии. Не исключено, что здесь проявляются „плавающие особенности“, которые связаны со степенью дальнего порядка в расположении вакансий катионных подрешеток [25].

По нашим данным, величина спин-орбитального расщепления составляет 0.15–0.19 эВ, что неплохо совпадает с теоретическими расчетами [26]. На основе наших прецизионных спектров отражения можно получить с помощью соотношений Крамерса–Кронига полный комплекс оптических функций арсенида кадмия [27,28], в том числе и мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$ , сравнение которой с теоретическими результатами может подтвердить правильность расчетов зонной структуры  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  для реальной структуры.

## Список литературы

- [1] E.K. Arushanov. Prog. Cryst. Growth Charact., **3**, 211 (1981).
- [2] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. Полупроводниковые соединения группы  $A^{II}B^V$  (М., 1976).
- [3] В.В. Соболев. Энергетическая структура узкозонных полупроводников (Кишинев, 1983).
- [4] M. Stakelberg, P. Paulus. Z. Phys. Chem., **28** (2), 5427 (1935).
- [5] G.A. Steigman, J. Gooder. Acta Cryst. B, **24** (8), 1062 (1968).
- [6] A. Pietraszko, M. Lucaszewicz. Phys. St. Sol. A, **18** (2), 723 (1973).
- [7] А.Д. Изотов, В.П. Саныгин, В.Ф. Пономарев. Кристаллография, **23** (4), 764 (1978).
- [8] Н.В. Кудрявцева. Изв. вузов СССР. Физика, (11), 93 (1971).
- [9] P.J. Ling-Chung. Phys. Rev., **188** (3), 1272 (1969).
- [10] B. Dowgiallo-Plenkiewicz, P. Plenkiewicz. Phys. St. Sol. B, **94** (1), K57 (1979).
- [11] J. Bodnar. Proc. 3rd Int. Conf. Phys. Narrow-Gap Semicond. (Warsaw, 1978) p. 311.
- [12] I. Wagner, E.D. Palik, E.M. Swiggard. Phys. Chem. Sol. Suppl. (1), 471 (1971).
- [13] M.J. Aubin, L.G. Caron, J.P. Jay-Gerin. Phys. Rev. B, **15** (8), 3872 (1977).
- [14] A.I. Belogorokhov, I.S. Zakharov, A.V. Kochura, A.F. Knjazev. Appl. Phys. Lett. **77** (14), 1 (2000).
- [15] В.В. Соболев, Н.Н. Сырбу. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **2** (6), 1011 (1966).
- [16] В.В. Соболев, Н.Н. Сырбу, Т.А. Зюбина, Я.А. Угай. ФТП, **5** (2), 327 (1971).

- [17] K. Karnicka-Moscicka, A. Kisiel, L. Zdanowicz. Sol. St. Commun., **44** (3), 373 (1982).
- [18] M.J. Aubin, J.P. Cloutier. Canadien J. Phys., **53** (17), K42 (1975).
- [19] V.P. Bholra. Phys. Status Solidi A, **34** (2), K179 (1976).
- [20] M. Zivitz, J.R. Stevenson. Phys. Rev. B, **10** (6), 2457 (1974).
- [21] A.I. Kozlov, S.G. Kozlova, A.F. Knjazev. Moldavian J. Phys. Sci., **2** (2), 160 (2003).
- [22] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, 1988).
- [23] Э.К. Арушанов, А.Ф. Князев, Л.С. Коваль. Тез. конф. „Тройные полупроводники и их применение“, Кишинев (1983) с. 165.
- [24] K. Karnicka-Moscicka, A. Kisiel. Surf. Sci., **121**, L545 (1982).
- [25] Г.П. Чуйко, Н.М. Чуйко. ФТП, **17** (6), 1145 (1983).
- [26] B. Dowgiallo-Plenkiewicz, P. Plenkiewicz. Phys. St. Sol. B, **87** (1), 309 (1978).
- [27] A.I. Kozlov. *Proc. Int. Conf. on Material Science and Condensed Matter Physics*, Chisinau (2001) p. 42.
- [28] A.I. Kozlov, V.E. Grachev, V.V. Sobolev. *Proc. 5th General Conf. Balkan Physical Union*, (Vrnjačka Banja, 2003), p. 719.

Редактор Л.В. Беляков

## Reflection spectra of two cadmium arsenide polymorphic modifications

A.I. Kozlov, V.V. Sobolev\*, A.F. Knjazev<sup>†</sup>

International Laboratory of Superconductivity  
and Solid State Electronics, Academy of Sciences,  
MD2028 Kishinev, Moldova

\* Udmurt State University,  
426034 Izhevsk, Russia

<sup>†</sup> State University,  
305000 Kursk, Russia

**Abstract** Presented are new results on investigations of optical properties of cadmium arsenide. Most correct reflection spectra have been obtained on perfect crystals and up-to-date spectral equipment. The reflectivity of a polymorphic  $\alpha''$ -Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (space group  $D_{4h}^{15}$ ) and  $\alpha'$ -Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> (space group  $D_{4h}^{11}$ ) is measured at the room and that of liquid nitrogen temperatures within the range 1–5 eV by a polarized light ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ). For the first time the anisotropy of spectra obtained was detected in case of  $\alpha'$ -modification. In this work, we have compared results for both modifications with experimental and theoretical data of other authors.