

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ЖИТОМИРСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ІВАНА ФРАНКА**

ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФІЗИКИ

Фещук Віталій Ігорович

ДИПЛОМНА РОБОТА

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ КОЕФІЦІЄНТУ
ДОМІШКОВОГО ПОГЛИНАННЯ
МОНОКРИСТАЛІВ ДИФОСФІДУ КАДМІЮ ВІД
ТЕМПЕРАТУРИ**

Науковий керівник

Кандидат фізико-математичних наук

Доцент Ткаченко О.К.

Житомир - 2014

Зміст

Вступ.....	3
Розділ 1 Загальні положення.....	5
1.1 Означення та типи кристалів.....	5
1.2 Практичне застосування монокристалів.....	7
1.3 Коротка характеристика CdP ₂	8
1.4 Домішкове поглинання.....	
Розділ 2 Оптичні властивості дифосфіду кадмію.....	10
2.1 Край поглинання і його тонка структура.....	10
2.2 Спектр відбивання дифосфіду кадмію.....	18
2.3 Спектри відбивання і термовідбивання кристалів CdP ₂	21
2.4 Дисперсія оптичних констант дифосфіду кадмію.....	26
Розділ 3 Дослідження спектрів поглинання дифосфіду кадмію.....	32
3.1 Загальні відомості про спектрограф ДФС – 8.....	32
3.2 Установка і юстировка джерела світла і освітлювальних систем для спектрографа ДФС-8.....	36
Розділ 4 Інтерпретація результатів дослідження.....	41
Висновок.....	44
Література.....	46

Вступ

Актуальність дослідження. ХХІ століття - століття бурхливого розвитку усіх галузей господарства, науки, техніки, інформаційних технологій. Сучасний розвиток фізики твердого тіла характеризується все більш і більш поглибленим вивченням властивостей кристалів і їхньої енергетичної структури. Це викликано тим, що кристали, і особливо напівпровідникові, усе більш проникають у сучасну техніку і знаходять широке практичне застосування. Для застосування напівпровідників і їхнього використання в техніці особливо важливо точно знати їхню енергетичну структуру (енергетичний спектр), який в основному визначається їх поведінкою при прикладанні до них різного роду зовнішніх впливів.

Тут на перший план виступають оптичні методи вивчення твердих тіл, тому що для дослідження рівнів енергії в кристалах найбільш дієва і досконала виявилася оптика з її здатністю без сильного впливу на речовину, без руйнування її будови, одержувати надійні дані про її енергетичну структуру. Ця властивість оптики виступає особливо чітко, якщо згадати, що всі наші основні і глибокі знання про рівні енергії вільних атомів і молекул отримані головним чином на підставі вивчення їхнього оптичного і рентгенівського спектрів.

Немає сумніву, що і при вивченні енергетичної структури твердих тіл для виявлення основних явищ вирішальну роль повинно мати оптичне дослідження, як дуже диференційоване і при цьому не настільки чутливе, щоб картина ускладнювалася дією інших побічних заважаючих процесів, що протікають у кристалах. Електричні методи дослідження енергетичної структури твердих тіл через дуже велику чутливість до всякого роду побічних явищ, очевидно, менш придатні.

Об'єктом дослідження є напівпровідникові монокристали дифосфіду кадмію (CdP_2)

Предметом дослідження є дослідження оптичних властивостей напівпровідникових монокристалів дифосфіду кадмію.

Мета і завдання дипломної роботи.

- 1) Ознайомитися із загальними відомостями, що стосуються монокристалів та їх практичного застосування на сьогоднішній день.
- 2) Більш детально розглянути оптичні властивості дифосфіду кадмію, особливу увагу приділивши краю поглинання, спектрам відбивання та термовідбивання кристалів CdP₂, дисперсії оптичних констант та фотопровідності.
- 3) Практичне дослідження оптичних властивостей напівпровідникового монокристалу CdP₂ в лабораторії університету.

Розділ 1. Загальні положення

§1. Означення та типи кристалів

Кристалічними називають тверді тіла, фізичні властивості яких однакові в різних напрямках, але збігаються в рівнобіжних напрямках.

Кристали характеризуються наявністю значних сил міжмолекулярної взаємодії і зберігають сталим не лише свій об'єм, а й форму. Правильна геометрична форма є істотною зовнішньою ознакою будь-якого кристала в природних умовах. Розглядаючи окремі кристали, можна переконатися, що вони обмежені плоскими, ніби шліфованими гранями, у вигляді правильних багатокутників.

Сімейство кристалічних тіл складається з двох груп монокристалів і полікристалів.

Широке застосування в сучасній фізиці і техніці дістали монокристали. Майже всі напівпровідникові прилади - це монокристали зі спеціально введеними домішками, які надають їм тих чи інших властивостей.

Анізотропія механічних властивостей монокристалів проявляється насамперед у тому, що їх міцність у різних напрямках різна. Монокристали легше руйнуються в одних напрямках, ніж в інших, і саме тому їх злами плоскі.

Залежність фізичних властивостей кристалів від напрямку і правильність їхніх геометричних форм давали підстави для припущення про впорядкованість частинок, які утворюють кристал.

Частинки, з яких складається кристал, при тепловому русі коливаються навколо положень рівноваги, які називають вузлами.

Вузол - це положення рівноваги частинки, яка входить до складу кристала, тобто точка. Відстань між вузлами умовно позначає відстань між центрами атомів і молекул.

Розрізняють чотири типи кристалів (і кристалічних решіток):

- іонні;

- атомні;
- металічні;
- молекулярні.

Іонні кристали. У вузлах решітки іонних кристалів знаходяться позитивно і негативно заряджені іони. Сили взаємодії між ними в основному електростатичні.

Атомні кристали. Їхні кристалічні решітки утворюються внаслідок щільної упаковки атомів, найчастіше однакових (дід час взаємодії однакових атомів іони не утворюються). Атоми, що знаходяться у вузлах, зв'язані із своїми найближчими сусідами ковалентним зв'язком. За умови ковалентного зв'язку електрони не переходять від одного атома до іншого (іони не утворюються), а виникає одна чи кілька спільних електронних пар.

Молекулярні кристали. У вузлах їхньої кристалічної решітки знаходяться молекули речовини, зв'язок між якими забезпечується силами молекулярної взаємодії.

Металічні кристали. У всіх вузлах решітки металічних кристалів розміщені позитивні іони металу. Між ними хаотично, подібно до молекул газу, рухаються електрони, які відокремилися від атомів під час кристалізації металу.

Разом з тим і електрони утримуються іонами в її межах. Наявність вільних електронів у металі забезпечує добру електропровідність і теплопровідність цих речовин.

Кожна частинка в кристалі (молекула, атом чи іон) знаходиться в певному положенні рівноваги, в якому сили відштовхування і притягання з боку інших частинок, які утворюють кристал, однакові. Спостерігати безпосередньо вимірювати сили, які діють на окремі молекули, атоми чи іони, не можна.

Кристали певної речовини можуть мати різну форму, оскільки вона залежить від умов їх утворення .

§2. Практичне застосування кристалів

Природні кристали завжди збуджували цікавість у людей, їх колір, блиск і форма зачіпали людське почуття прекрасного, і люди прикрашали ними себе і житло. З давніх пір з кристалами були пов'язані забобони; як амулети, вони повинні були не тільки захищати своїх власників від злих духів, але і наділяти їх надприродними здібностями. Пізніше, коли ті ж самі мінерали стали розрізати і полірувати, як дорогоцінні камені, багато забобонів збереглися в талісманах «на щастя» і «своїх каменях», відповідних місяцю народження. Всі природні дорогоцінні камені, крім опала, є кристалічними, і багато з них, такі, як алмаз, рубін, сапфір і смарагд, трапляються у вигляді чудово огранених кристалів. Прикраси з кристалів зараз настільки ж популярні, як і під час неоліту.

Спираючись на закони оптики, вчені шукали прозорий безбарвний і бездефектний мінерал, з якого можна було б шліфуванням і поліруванням виготовляти лінзи. Потрібними оптичними та механічними властивостями володіють кристали незабарвленого кварцу, і перші лінзи, в тому числі і для окулярів, виготовлялися з них. Навіть після появи штучного оптичного скла потреба в кристалах повністю не відпала; кристали кварцу, кальциту і інших прозорих речовин, що пропускають ультрафіолетове і інфрачервоне випромінювання, до цих пір застосовуються для виготовлення призм і лінз оптичних приладів.

Кристали зіграли важливу роль у багатьох технічних новинках XX ст. Деякі кристали генерують електричний заряд при деформації. Першим їх значним застосуванням було виготовлення генераторів радіочастоти зі стабілізацією кварцовими кристалами. Змусивши кварцову пластинку вібрувати в електричному полі радіочастотного коливального контуру, можна тим самим стабілізувати частоту прийому або передачі.

Напівпровідникові прилади, які революціонізували електроніку, виготовляються з кристалічних речовин, головним чином кремнію і германію. При

цьому важливу роль відіграють летючі домішки, які вводяться в кристалічну решітку. Напівпровідникові діоди використовуються в комп'ютерах і системах зв'язку, транзистори замінили електронні лампи в радіотехніці, а сонячні батареї, що поміщаються на зовнішній поверхні космічних літальних апаратів, перетворюють сонячну енергію в електричну. Напівпровідники широко застосовуються також у перетворювачах змінного струму в постійний.

Кристали використовуються також в деяких лазерах для посилення хвиль НВЧ - діапазону і в лазерах для посилення світлових хвиль. Кристали, що володіють п'єзоелектричними властивостями, застосовуються в радіоприймачах і радіопередавачах, в головках звукознімачів і в гідролокатора. Деякі кристали модулюють світлові пучки, а інші генерують світло під дією прикладеної напруги. Перелік видів застосування кристалів вже досить довгий і безперервно зростає.

§3. Коротка характеристика CdP2

Діфосфід кадмію належить до з'єднань групи $A^{II} B^I$, для яких характерні схильність до поліморфних модифікацій, структурна нестійкість і фазові переходи між ними та всередині різних модифікацій. Атоми в решітці тетраедровано координовані, і ланцюжки фосфору з ковалентними зв'язками проходять через кристал з часткою іонності у зв'язку метал - фосфор. Сполуки кристалізуються в орторомбічній модифікації a-CdP2 і тетрагональній b-CdP2, що має неявно виражену шарувату структуру. Фізичні та хімічні характеристики b-CdP2 незвичайні, діелектричні властивості характеризуються анізотропією статичної діелектричної проникності. Кристали відносяться до широкозонних напівпровідників р-типу з концентрацією власних дефектів

$n_D \ll 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ - в основному одно- і двозарядних вакансій V_P фосфору.

Дослідження $A^{II} B_2^V$ проводилися, в основному, в області досліджень структури та оптичних властивостей монокристалів. Дослідження діелектричних властивостей нечисленні і показують їх вельми незвичайні зміни з температурою. Дослідження е-опромінення на властивості b-CdP2 також носять одиничний характер.

Представляє інтерес дослідження діелектричних властивостей сполук $A^{11}B_2^V$ та з'ясування природи і механізмів їх аномальної поведінки.

§4. Домішкове поглинання світла

Спрямуємо на напівпровідник пучок світла потужністю W_0 (рис.1). Проникаючи всередину напівпровідника, світло поступово поглинається і його потужність зменшується. Виділимо на глибині x від поверхні напівпровідника нескінченно тонкий шар dx . Кількість світлової енергії dW , поглинаючої шаром dx , пропорційно потужності світла W , падаючого на цей шар, і його товщині:

$$dW = -aWdx. \quad (1)$$

Знак мінус вказує на зменшення енергії. Коефіцієнт пропорційності a називається коефіцієнтом поглинання. При $dx=1$ $a = -dW/W$. Отже, коефіцієнт поглинання чисельно рівний відносній зміні потужності світла на одиниці шляху, який проходить воно в поглинаючому середовищі. Він має розмірність, обернену довжині ($\text{м}^{-1}, \text{см}^{-1}$).

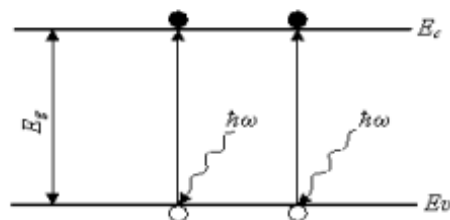
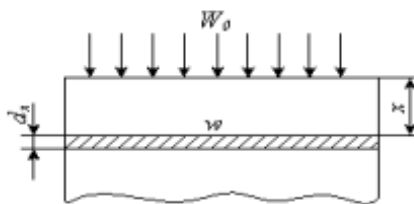


Рисунок 1 – До пояснення закону поглинання світла в речовині

Рисунок 2 – Схема власного поглинання світла в напівпро-відниках

Інтегруючи (1) з урахуванням відбиття від поверхні, одержуємо

$$W = W_0(1 - r)e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

де r – коефіцієнт відбиття світла.

Розглянемо природу різних механізмів поглинання світла в напівпровідниках.

Власне поглинання. При власному поглинанні енергія світла, що потрапляє в напівпровідник, витрачається на збудження електронів з валентної зони в зону провідності (рис. 2). Відповідно до закону збереження енергії таке поглинання може відбуватися лише в тому випадку, якщо енергія світлових квантів $h\nu$ буде не менша ширини забороненої зони E_g :

$$h\nu \geq E_g \quad (3)$$

З цієї умови можна визначити максимальну довжину хвилі l_{\max} власного поглинання:

$$l_{\max} = 2\pi c / \nu = 2\pi \hbar c / E_g, \quad (4)$$

де c – швидкість світла. Для кремнію, наприклад, що має $E_g \gg 1,1 \text{ eV}$, $l \gg 1,13 \text{ мкм}$.

Квантово-механічний розгляд процесу поглинання світла показує, що окрім закону збереження енергії повинен виконуватися закон збереження імпульсу:

$$p_n = p_p + p_{\text{фот}}. \quad (5)$$

Тут $p_n = \hbar k_n$ – імпульс електрона, перекинутого в зону провідності;

p_p – імпульс дірки, що виникла у валентній зоні; $p_{\text{фот}}$ – імпульс фотона (кванта світла), що викликав перехід електрона. В межах першої зони Бріллюєна проекції імпульсу електрона на кристалографічній осі лежать в межах від $-\hbar\pi/a$ до $+\hbar\pi/a$, де a – параметр ґратки; $a \gg 340 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ $\hbar\pi/a \gg 10^8 \hbar$.

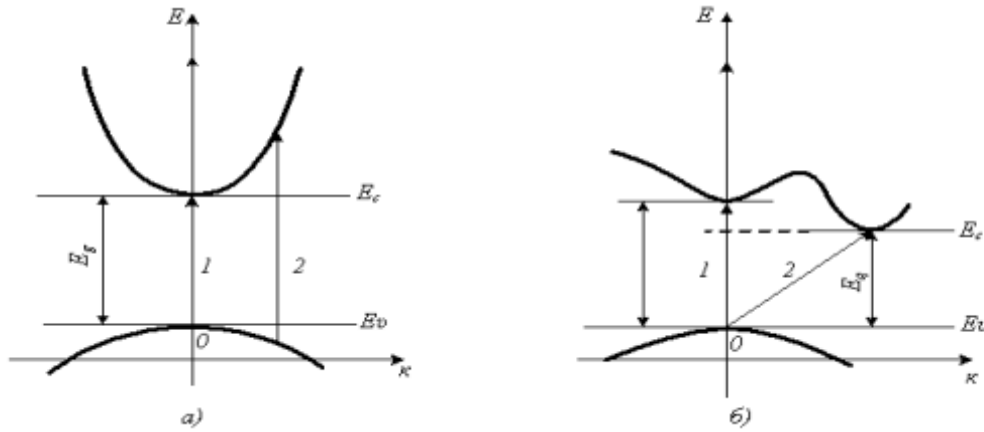


Рисунок 3 – Прямі (а) і непрямі (б) переходи при власному поглинанні світла

Імпульс фотона рівний $2ph/l$ і для $l = 10^{-5}$ см складає $\gg 10^5 h$, тобто приблизно на три порядки менше імпульсу електрона.

Тому можна вважати, що при оптичних переходах імпульс електрона практично не змінюється:

$$hk_p \gg hk_n. \quad (6)$$

На енергетичній діаграмі такі переходи зображаються вертикальними стрілками 1, 2 (рис. 3, а) і називаються *прямими* переходами.

Теоретичний розрахунок коефіцієнта власного поглинання для прямих переходів в напівпровідниках з екстремумами зон, розташованими при одному і тому ж значенні (рис. 3, а), приводить до такого виразу:

$$a_c = \frac{q^2 [2m_n m_p / (m_n + m_p)]^{3/2}}{4\pi \bar{n} c h^2 e_0 m} (h\omega - E_g)^{1/2},$$

де \bar{n} – коефіцієнт заломлення напівпровідника. Приймаючи $\bar{n} = 4$, а ефективні маси електронів (m_n) і дірок (m_p) рівними масі вільного електрона і виражаючи $h\omega$ і E_g у еВ, a_c в см^{-1} , одержуємо

$$a_c \gg 2,7 \cdot 10^5 (h\omega - E_g)^{1/2}. \quad (7)$$

Дійсно, в області власного поглинання a_c досягає величини $\gg 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$, тобто світло поглинається вже на глибині $\gg 1,0 - 0,1$ мкм від поверхні.

Якщо дно зони провідності E_c розташовано при іншому значенні k , ніж стеля валентної зони E_v (рис.3, б), як це має місце, наприклад, в германію і кремнію, та відстань E_{g0} по вертикалі між зонами більша ширини забороненої зони $E_g = E_c - E_v$. Тоді прямі оптичні переходи можуть збуджуватися лише квантами світла з енергією, що перевищує

$$E_{g0} :$$

$$h\nu \geq E_{g0}. \quad (8)$$

Величину E_{g0} називають *оптичною шириною* забороненої зони; вона рівна мінімальній відстані по вертикалі між зонами.

Крім прямих переходів, в таких напівпровідниках можуть протікати і *непрямі* переходи, показані на рис. 8.3, б похилою стрілкою 2. Вони відбуваються з участю третьої квазічастинки – фонона. В цьому випадку закони збереження енергії і імпульсу набувають такого вигляду:

$$E_n = E_p + h\nu \pm E_{\text{фон}}, \quad (9)$$

$$p_n + p_p + p_{\text{фон}} \pm p_{\text{фон}}. \quad (10)$$

Знак плюс відноситься до процесів, що протікають з поглинанням фонона, знак мінус – з випуском фонона. Оскільки енергія фононів в напівпровідниках не перевищує сотих часток електрон-вольта, а $h\nu \gg 1$ еВ, то $E_{\text{фон}}$ у виразі (9) можна нехтувати в порівнянні з $h\nu$. Імпульс же фонона $\hbar k_{\text{фон}}$ лежить в тих же межах першої зони Бріллюєна, що і імпульс електрона. Тому при переходах з участю фононів імпульс електрона може змінюватися в широких межах, що графічно виражають проведенням похилих стрілок, що характеризують такі переходи (рис. 3, б) внаслідок того, що вірогідність протікання процесів з участю трьох частинок набагато менша вірогідності двочасткових процесів, коефіцієнт поглинання в області непрямих переходів значно нижчий, ніж в області прямих. З пониженням

температури процеси з поглинанням фонона йдуть рідше і коефіцієнт поглинання для непрямих переходів зменшується.

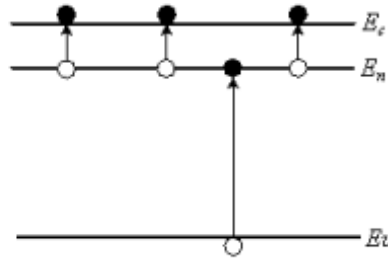
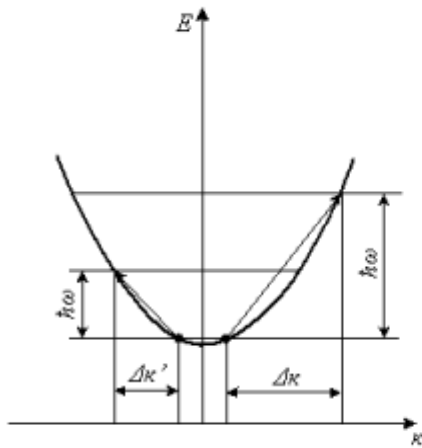


Рисунок 4 – Поглинання світла вільними носіями заряду	Рисунок 5 – Домішкове поглинання світла
--	--

Поглинання світла вільними носіями заряду. Світло може викликати переходи вільних носіїв заряду з одних рівнів зони на інші (рис.4). Оскільки при таких переходах повинен істотно змінюватися імпульс носія, то вони можуть йти лише з участю третього тіла.

З класичної точки зору поглинання світла вільними носіями відбувається таким чином: носії заряду швидшають в електричному полі світлової хвилі і, розсіюючись на дефектах кристалічних ґраток, передають їм свою енергію. Іншими словами, енергія світлової хвилі переходить в тепло завдяки ефекту Джоуля – Ленца. Класична формула для коефіцієнта поглинання вільними носіями має такий вигляд:

$$\alpha_{se} = q^3 n l / \bar{n} c^3 u_0 m_n 4 \pi^2 e_0, \quad (11)$$

де c – швидкість світла у вакуумі; \bar{n} – показник заломлення напівпровідника; u_0 – рухливість носіїв заряду на постійному струмі; e_0 – діелектрична проникність вакууму.

Експеримент підтверджує пряму пропорційність α_{se} концентрації вільних носіїв n , поки із збільшенням легування не починає змінюватися рухливість u_0 ; для ряду напівпровідників виправдовується і залежність $\alpha_{se} \sim l^2$.

Домішкове поглинання. В домішкових напівпровідниках під дією світла може відбуватися перекидання електронів з домішкових рівнів в зону провідності і з валентної зони на домішкові рівні, розташовані в забороненій зоні (рис.5). Таке поглинання світла називають домішковим. Межа цього поглинання зсунута в область довгих хвиль тим сильніша, чим менша енергія відповідного переходу.

Слід, проте, мати на увазі, що якщо домішкові атоми вже іонізовані, то домішкове поглинання спостерігатися не буде. Оскільки температура виснаження домішки зменшується із зменшенням енергії її іонізації, то для спостереження довгохвильового домішкового поглинання необхідно охолодження напівпровідника до достатньо низької температури. Так, наприклад, спектр домішкового поглинання германію, легovanого золотом (енергія іонізації домішки $E_u = 0,08$ eV, межа поглинання $\lambda_n \approx 9$ мкм), спостерігається при температурі рідкого азоту (77 K), тоді як при легуванні германію сурмою ($E_u = 0,01$ eV, $\lambda_n \approx 135$ мкм) домішкове поглинання можна спостерігати лише при гелієвих температурах (4 K).

Коефіцієнт домішкового поглинання α_n при $\lambda < \lambda_n$ залежить від l і прямо пропорційний концентрації домішки N_n . Тому домішкове поглинання зручно характеризувати перерізом поглинання s_n :

$$s_n = a_n(\lambda) N_n. \quad (12)$$

Максимального значення s_n досягає поблизу краю домішкового поглинання. В максимумі $s_n = 10^{-16} - 10^{-15}$ см²; при $N_n = 10^{16}$ см⁻³ $a_n \approx 1-10$ м⁻¹. Набути великі значення α_n іноді не вдається через низькі граничні розчинні домішки в напівпровідниках. Наприклад, межа розчинності золота в германії якраз рівна $\approx 10^{-16}$ см³.

Розділ 2. Оптичні властивості дифосфіду кадмію

§1. Край поглинання CdP₂

Структура краю поглинання CdP₂ досліджувалася в багатьох наукових роботах за спектрами поглинання, електропоглинання, фотопровідності бар'єрів Шотткі та катодолюмінісценції. Однак приведені дані досить суперечливі. Так, значення ширини забороненої зони E_g розкидані в широкому інтервалі енергій від 1,64 до 2,15 еВ (при 77 К). Остаточно не з'ясована і природа краю поглинання. Мабуть суперечність в даних про край поглинання CdP₂ зумовлена неоднозначністю інтерпретації експериментальних результатів, а також можливим впливом на нього оптичних переходів за участю домішкових рівнів.

У зв'язку з цим в даній роботі спробуємо провести детальне дослідження краю поглинання спеціально нелегованих кристалів CdP₂, а також зразків CdP₂, легованих Zn — одним з основних неконтрольованих домішків в цій сполуці. Експериментально вивчено спектри поглинання та модульованого довжиною хвилі поглинання (МДХП), а також їх температурні залежності.

Вимірювання проводилось на вирощених із парової фази монокристалічних зразках спеціально нелегованого високоомного ($\sim 10^9$ Ом·см) CdP₂, а також CdP₂ з концентрацією домішку на рівні 10^{19} [см]⁻³. Зразки готувалися у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,038 - 0,6 мм. Оптичні спектри вимірювались в поляризованому світлі при температурі 4,2 та 77-293 К за допомогою монохроматора SPM-2. Температура зразка підтримувалась з точністю $\pm 0,5$ град. Як поляризатор застосовувались призми Глана. Модуляція довжини хвилі, відповідна зміні енергії фотонів в межах 0,4-1,0 меВ, здійснювалась вібруючою перед вихідною щілиною монохроматора кварцевою пластинкою. Значення

коефіцієнта поглинання K обчислювалися з спектрів пропускання, беручи до уваги багаторазові відбиття.

Спектри поглинання CdP2 показані на рис. 1. в широкій спектральній області спектрів поглинання при 300 K для світла, поляризованого як паралельно, так і перпендикулярно по відношенню до осі c , спостерігається залежність $\sqrt{k} \sim E$. Це дозволяє передбачати, що край поглинання в CdP2 зумовлений непрямыми оптичними - переходами. Спостерігається також збільшення крутості кривих $K = f(E)$ зі зниженням температури, свідчаючи про прояв непрямих оптичних переходів. В низькотемпературних спектрах поглинання проявляється рядом сходинок, характерних для непрямих екситонних переходів. При підвищенні температури тонка структура спектрів розмивається, а криві зміщуються в довгохвильову сторону. Звертає увагу те, що в низькоенергетичній області спектра структури більш виражені для e паралельно c , а з підвищенням енергії фотонів переважають піки e перпендикулярно c .

Помітна поляризаційна залежність спектрів в області слабого поглинання $K_{\text{пар}} > K_{\text{пер}}$ (або $K_{\text{пар}} \approx K_{\text{пер}}$ при 293 K), а при $K > 350 \text{ см}^{-1}$ (4,2 та 77 K) або $K > 140 \text{ см}^{-1}$ (293 K) знак дихроїзму змінюється $K_{\text{пер}} > K_{\text{пар}}$. Це вказує на можливість існування двох країв поглинання низькотемпературного, більш ярко вираженого для поляризації e паралельно c та високоенергетичного, що проявляється сильніше при e перпендикулярно c .

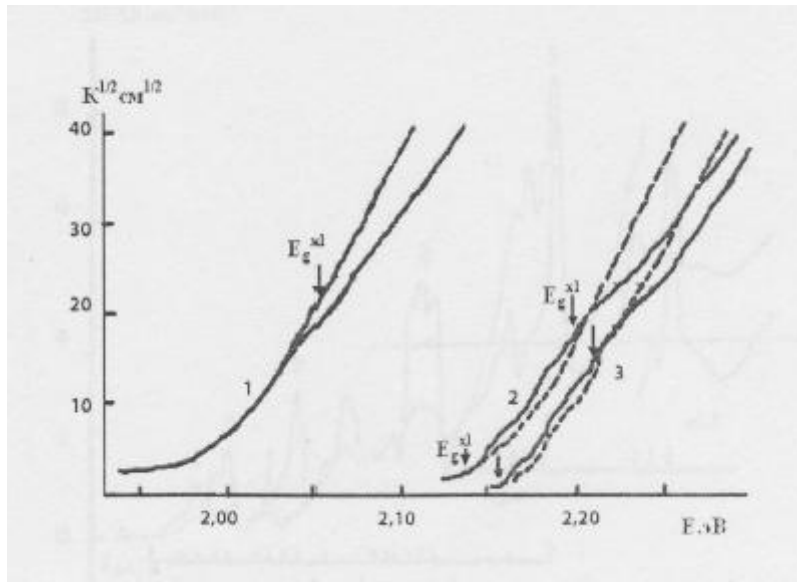


Рис.1 Спектри поглинання CdP₂ у поляризованому світлі: ϵ паралельно c (суцільні лінії) і ϵ перпендикулярно c (пунктирні лінії) з температурою: 293 (1), 77 (2), 4,2K (3)

Розглянемо спочатку тонку структуру нелегованих кристалів CdP₂. На рис. 2 показано спектри МДХП CdP₂ при 4,2 К, у яких чітко виявляється тонка структура краю. Енергії та поляризаційні залежності піків подано в табл. 1. Форма піків найбільш близька до очікуваної для непрямих екситонних переходів.

$$\frac{\Delta K}{\Delta E} = A \left[n_g F(X_a) + (n_g + 1) F(X_b) \right], \text{ де } n_g = \exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1 \quad (1)$$

$$F(x) = [x + (1 + x^2)^{1/2}](1 + x^2)^{-1/2};$$

$$x_a = \frac{E - E_{gx} + E_p}{\Gamma}$$

$$x_e = \frac{E - E_{gx} - E_p}{\Gamma}$$

$$E_{gx} = E_g - E_x$$

де a - стала для цього напівпровідника, E_p - енергія фонона, який бере участь у непрямому оптичному переході, E_x - енергія зв'язку вільного екситона, Γ - феноменологічний параметр уширення.

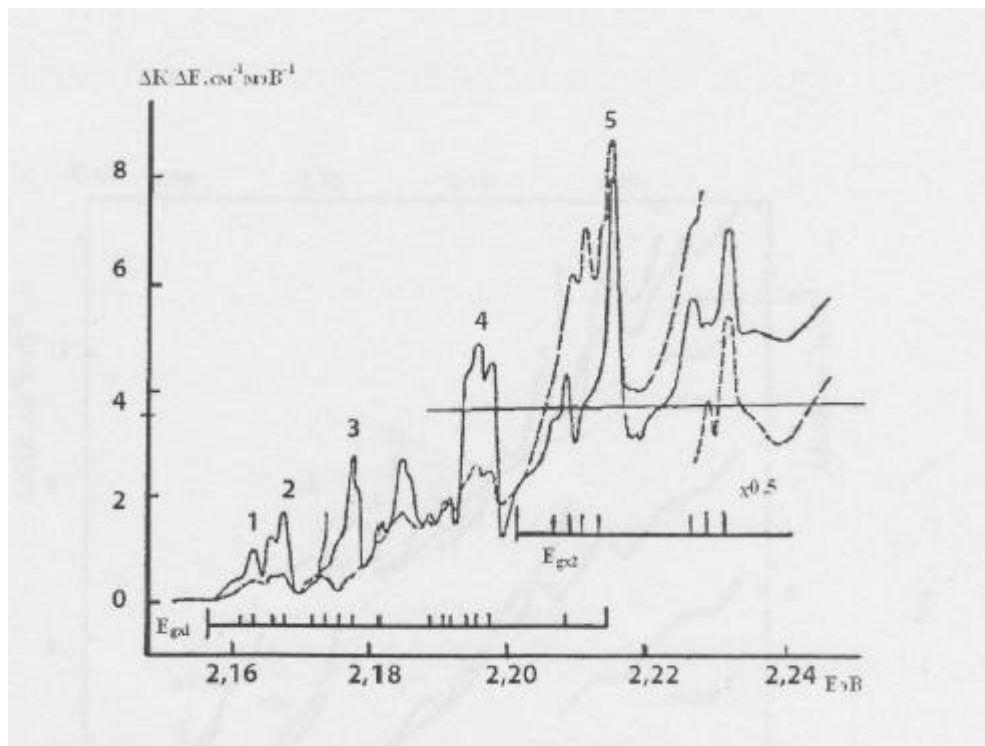


Рис 2. Спектри МДХП CdP2 при 4.2 К у поляризованому світлі e перпендикулярно s (суцільна крива) e перпендикулярно s (пунктирна крива)

Припущення про те, що численна структура спектрів поглинання при 4,2 К (рис. 1) може бути зумовлена непрямыми оптичними переходами з емісією фононів і утворенням вільних екситонів, підтверджується температурними змінами спектрів МДХП (рис.3). З підвищенням температури крім розмиття спектрів у низькоенергетичній частині з'являються додаткові піки, наприклад, 1-3 та 4, 5 при 77 та 101 К відповідно. Ці піки поляризовані переважно для $e//s$ і розташовані симетрично до тих, що спостерігаються при 4,2 К відносно однієї і тієї ж енергії. Поява додаткових піків, які слід приписати переходам з поглинанням фононів, переконливо свідчить про непрямий екситонний характер

красивих переходів у CdP_2 . Енергія непрямого екситонного краю поглинання $E_{gx1} = E_{g1} - E_x$ може бути визначена як середнє значення енергії піків з емісією і поглинанням того ж фонона. Значення легованих E_{gx} становлять $2,157 \pm 0,0001$ еВ при температурі 4,2 К та $2,143 \pm 0,001$ еВ при 77 К.

Усі піки, що спостерігаються в спектрах, а тому і E_{gx1} мають однаковий температурний зсув. У ділянці 101-140 К цей зсув є лінійним з коефіцієнтом $\frac{\Delta E}{T} = -4,7 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/К}$ (рис. 4). Подібні значення $\frac{\Delta E}{T}$ характерні і для більш високоенергетичних переходів CdP_2 . За умов підвищення температури вище 140 К тонка структура спектра остаточно розмивається. У припущенні лінійної залежності краю поглинання від температури, дійсної для ZnP_2 , значення E_{gx1} при 293 К становить 2,06 еВ. Виходячи з (1), з підвищенням температури компонента похідної $\Delta K / \Delta E$, з поглинанням фононів, зростає приблизно так само, як і кількість відповідних фононів:

$$\frac{\Delta K}{\Delta E} \left[\exp \frac{E_p}{kT} - 1 \right] \approx \text{const} \quad (2)$$

Це співвідношення підтверджується для низки довгохвильових піків.

Частина малоінтенсивних піків у спектрах при 4,2 К не має аналогів, щоз'являються в низькоенергетичній ділянці від E_{gx} , очевидно, через температурне уширення. Проте виникнення більшості цих піків може бути зумовлено непрямими екситонами, тому що їх відстань до E_{gx} близька до енергій фононів в CdP_2 , виміряних за комбінаційним прозсіюванням світла (КРС) (табл.

1). При цьому приймаються припущення про малу дисперсію оптичних фононів.

Високоенергетичні піки з $E > 2,20$ еВ при 4,2 К слід пов'язати з непрямым краєм поглинання E_{gx1} , тому що вони більш виражені для іншої поляризації **е паралельно_с**. До того ж їх не можна вважати належними до E_{gXi} , оскільки фонони **CdP₂** з енергіями $E_p > 3,84$ меВ мають бездисперсійний характер, а енергетичні відстані обговорюваних піків до E_{gXi} не відповідають енергіям фононів КРС. Уважаючи, що в переходах, пов'язаних з E_{gx1} і E_{gx2} , в основному беруть участь ті ж фонони, можна визначити енергію E_{gx2} , яка дорівнює 2,201 та 2,188 при 4,2 та 77 К відповідно. Якщо розглядати температурні коефіцієнти E_{gx1} та E_{gx2} як рівні, то екстрапольоване значення E_{gx2} при 293 К буде становити 2,10 еВ.

Розрахунки зонної структури **CdP₂** проведено в межах точки Γ , а також в інших симетричних точках зони Бріллюена. В обох роботах йдеться про те, що E_g в **CdP₂** зумовлено непрямыми переходами. Це підтверджується і нашими експериментальними результатами, хоча велика відмінність у розрахункових та експериментальних значеннях E_g дозволяє провести тільки якісне порівняння результатів.

Так, низькоенергетичний край поглинання слід, мабуть, зіставити з непрямыми переходами в межах точки Γ або $Z \rightarrow \Gamma$, а E_{gx2} - з переходами в наступну підзону зони провідності в точці Γ .

Окремо розглянемо спектри поглинання легованих кристалів. Для прикладу розглянемо кристали, які леговані ізовалентною домішкою.

У процесі легування **CdP₂** цинком спектри МДХП, особливо при 4,2 К, стають ще складніші, однак умовно їх можливо розділити на дві. При $E > 2,18$ еВ спектри легованих кристалів взагалі схожі із спектрами нелегованих зразків (рис. 4).

Це свідчить, що в цьому випадку E_g не змінюється. При $E > 2,18$ еВ

з'являються нові особливості (рис. 4), більшість з яких за формою відмінні від розглянутих вище піків непрямих екситонів і відповідає похідній лінії поглинання при енергії E_0 .

$$\frac{\Delta K}{\Delta E} = \frac{A}{\Gamma^2} 2X(x^2 + 1)^2$$

$$x = \frac{E - E_0}{\Gamma}$$

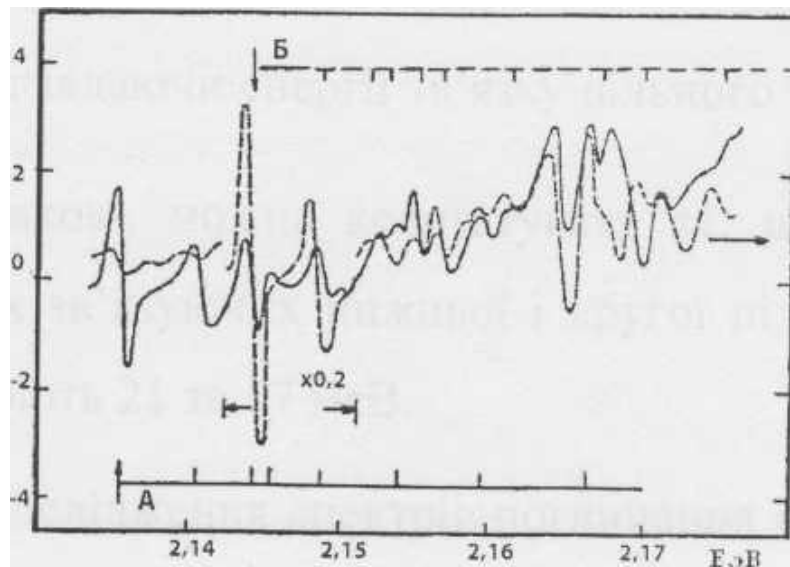


Рис.4 Низькоенергетична частина спектра МДХП CdP2 при 4,2 К при 4.2 К в поляризованому світлі e паралельно c (суцільна лінія) і e перпендикулярно c (пунктирна лінія).

Форма піків і багата структура спектрів дозволяють передбачати, що спостережені особливості зумовлено переходами на рівнях зв'язаних екситонів. З порівняння спектра МДХП **CdP₂**: Zn з даними за катодолюмінісценцією тих же кристалів можна говорити, що самі низькоенергетичні лінії 2,136 та 2,144 еВ (рис. 4) за енергією збігаються з високоенергетичними лініями у спектрах катодолюмінісценції. Це свідчить про безфононний характер відповідних їм

переходів. Помітна їх сильна анізотропія. Інтерпретуючи ці переходи утворенням на домішкових рівнях Zn зв'язаних екситонів, більшість піків з $E > 2,144$ еВ можна віднести до їх фононних повторень. Отже, спектри поділяються на дві серії А та Б (рис.4.4), перша з яких зв'язана з екситоном 2,136 еВ і виражена в основному при $e//c$, а інша утворена фононним повторенням екситона 2,144 еВ і поляризована $e_{\perp}c$.

Енергії фононів, визначені в такій моделі, узгоджуються з установленими за спектрами МДХТ нелегованих кристалів і даними КРС (табл. 1).

Згідно з моделлю під час легування CdP_2 атоми Zn заповнюють вакансії Cd , зумовлюючи утворення донорних рівнів. Тому рівні, участю яких в оптичних переходах зумовлені поляризовані лінії 2,136 та 2,144 еВ (рис. 4), можна пов'язати з підзонами зони провідності, відповідним E_{gx1} та E_{gx2} . Тоді, розглядаючи енергії зв'язку вільного і зв'язаного екситонів як приблизно однакові, можна констатувати те, що відстані донорних рівнів А та Б до їх зв'язуючих нижньої і другої підзон зони провідності відповідно дорівнюють 21 та 57 меВ.

Проведені дослідження спектрів поглинання і МДХП показали, що основний край поглинання CdP_2 визначається непрямими переходами. При цьому знайдено два краї, перший з яких сильніше виражений для поляризації $e//c$, а інший - $e_{\perp}c$.

У кристалах CdP_2 Zn поблизу краю поглинання утворюється два донорних рівні, які сприяють утворенню зв'язаних екситонів.

§2. Спектри відбивання дифосфідів кадмію і цинку

Сполуки ZnP_2 і CdP_2 кристалізуються в тетрагональній ґратці (симетрія D_4^8) і тому доцільно порівняти між собою їх спектри відбивання. ZnP_2 відомий також у моноклінній модифікації (симетрія). Дослідження їх оптичних властивостей проводилися методом "точок" на порівняно досконалих зразках і не характеризувалися високою точністю. Нами

вивчалися прецизійні спектри відбивання значно більш досконалих монокристалів **ZnP₂**(обидві модифікації) і **CdP₂**, отриманих методом газової фази, при 80 і 293. Вимірювання проводилися від дзеркальних природних поверхонь, що дозволило вперше отримати спектри відбивання **CdP₂** в обох поляризаціях. При 80 К спостерігається 10 піків для **E_{I_C}** (2,50; 2,87; 3,01; 3,29; 3,37; 3,58; 3,89; 4,39; 4,62 і 4,90 еВ) і 10 піків для **E_{||C}** (2,44; 2,68; 2,88; 3,19; 3,58; 3,92; 4,24; 4,62; 4,90 і 5,17 еВ). Для тетрагонального **ZnP₂** при 80 К спостерігається 8 піків (2,71; 2,99; 3,30; 3,67; 3,90; 4,23; 4,65; 4,87 еВ) для **E_{I_C}** 9 піків (2,82; 3,03; 3,29; 3,71; 3,92; 4,21; 4,54; 4,87; 5,03 еВ) для **E_{||C}** (рис. 5). Це набагато більше, ніж у роботах [5, 6]: 6 піків у CdP; (**E_{||C}**), 3 (**E_{||C}**) і 7 (**E_{I_C}**) піків в **ZnP₂**. Крім того, отриманий правильний розподіл коефіцієнта відбивання в ділянці енергій більше за 3,5 еВ, замість різкого спаду відбиття в [5, 6]. Це дозволило більш точно визначити енергетичне положення піків і їх температурні коефіцієнти-зміщення. Відбиття у CdP₂ вище, ніж у ZnP₂ у всій ділянці приблизно на 5...7%. Піки **E₁, E₂, E₄, E₅, E₇, E₁₀, E₁₁** повністю поляризовані в обох з'єднаннях, пік **E₃** повністю поляризований у **ZnP₂**; а **E₅** у **CdP₂**. Цікаво зазначити, що при **E_{I_C}** піки спостерігаються більш чітко у **CdP₂**, а при **E_{||C}** у **ZnP₂**. Однак загалом виявляється значна детальна схожість особливостей спектрів обох з'єднань. Природно передбачити, що структури відбиття, позначені однакою через **E_n**, мають однакове або досить близьке походження за рахунок одних і тих же прямих переходів або метастабільних екситонів.

Для моноклінного **ZnP₂** уперше вдалося виміряти спектри відбиття для трьох поляризацій: **E_{||c}**, **E_{||b}**, **E_{||a}**. При 80 К і **E_{||C}** спостерігається аномально інтенсивна екситонна структура (піки **C₁** і **C₂** з максимумами при 1,555 і 1,582 еВ відповідають станам вільного екситона з $n = 1$ і 2). Піки **B₁** і **B₂** (1,81, 1,86 еВ) і **A₃**, **A₄** (2,13; 2,2 еВ) також мають, ймовірно, екситонну природу. Крім того, спостерігається 5 піків (2,67; 3,00; 3,20; 3,80; 4,37 еВ) для **E_{||C}**, 5 піків (2,72; 2,91; 3,13; 3,95 і 4,18 еВ) для **E_{||P}** і 7 піків (2,74; 2,90; 3,12; 3,19; 3,43; 3,80 і 4,33 еВ) для

ЕПа, які зумовлені метастабільними екситонами або прямими міжзонними переходами. Піки повністю поляризовані.

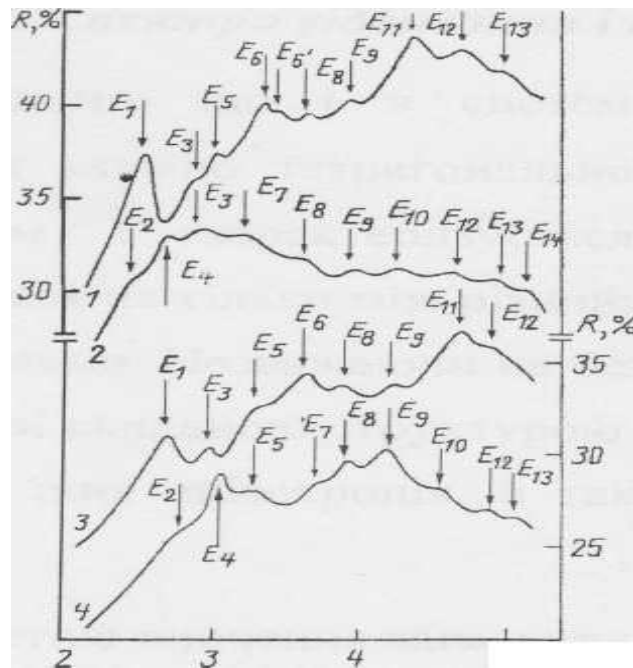


Рис. 5. Спектри відбивання тетрагональних $\text{CdP}_2(1,2)$ і $\text{ZnP}_2(3,4)$ при 80 К та поляризації E паралельно C (1,3) та поляризації E перпендикулярно C (2,4). Криві 2,4 опущені на 3%.

Підвищення температури до 293 К призводить до розширення всіх структур відбивання XnP_2 і CsIPg аж до зникнення деяких з них і зсуву з середнім від'ємним температурним коефіцієнтом зміщення $(1...4) \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ в інтервалі 80 - 293 К. Для більшості напівпровідників відомо, що полірування, навіть легке, деформує поверхню зразків і спотворює їх спектри відбивання. У випадку ZnP_2 і CsIPg полірування значно впливає на структуру вільних екситонів: уширює їх і заміщує у сферу менших енергій, а для інших піків легке полірування не лише не впливає на їх положення та гостроту, але й спричиняє підвищення відбиття на 5 - 10% у сфері енергій, більших 3,0 еВ.

§3. Спектри відбивання і термовідбивання кристалів CdP_2

Відомо, що і в системі Cd-P утворюються кілька з'єднань. Дифосфід кадмію тетрагональної модифікації (b-CdP_2) є поліаніонним з'єднанням і характеризується складним хімічним зв'язком: він утворюється не тільки між різнойменними (Cd-P), але і між однойменними (P-P) атомами. Незважаючи на безсумнівний інтерес до дослідження цього кристала зі складною структурою і хімічним зв'язком, оптичні властивості, особливо їхня анізотропія, а також зонна структура CdP_2 , недостатньо вивчені.

З метою вивчення загальних закономірностей та особливостей зонної структури досліджуються спектри відбивання і термовідбивання (ТО) монокристалів CdP_2 .

Досліджувалися монокристалічні орієнтовані зразки тетрагональної модифікації, вирощені з парової фази. Для зняття поверхневого шару, ушкодженого під час механічного шліфування зразків, використовувався травник метанолу з бромом. Спектри відображення при 300 К вимірялися за допомогою монохроматора SPM-2 в області 2-6 еВ у поляризованому світлі й на вакуумному монохроматорі ВМР-2 в інтервалі 5-12 еВ для світла e_{\perp} . Поляризовані спектри ТО вимірювалися з використанням непрямого нагрівання зразка при 90 і 300 К. При цьому використовувалися зразки товщиною 30-50 мкм і глибина модуляції дорівнювала приблизно 6 К. Для аналізу Крамерса-Кроніга оптичних спектрів використовувалася спеціальна методика. Спектр відбивання при e_{\perp} в області 6-12 еВ визначався за спектром для e_{\perp} , увівши відповідний множник.

Спектри відбивання монокристалів CdP_2 показано на рис. 7. Як видно, помітна велика кількість піків. Помітна сильна анізотропія спектрів: більшість піків характерна тільки для e_{\perp} чи для e_{\parallel} з поляризації. У порівнянні з ранніми вимірами відбивання CdP_2 для e_{\perp} [6] у дійсних спектрах виявлено більшу кількість піків, а високоенергетична область яскравіше виражена. Це свідчить про гарну якість поверхні досліджених зразків. Тонка структура відбивання

дозволяється в спектрах **ТО** (рис. 8). За умови підвищення температури від 90 до 300 К дозвіл структури спектрів через розширення погіршується, а енергія піків зміщується з коефіцієнтом - $(2,5-4,5) \cdot 10^{-4}$ еВ/К.

Дані про енергії максимумів відображення і мінімумів **ТО** показано в табл. 2 поряд з результатами інших вимірів. Слід зазначити, що енергії максимумів відображення, спостережених раніше для **e_I_c**, узгоджуються з одержаними даними, хоча форма спектрів дещо розрізняється.

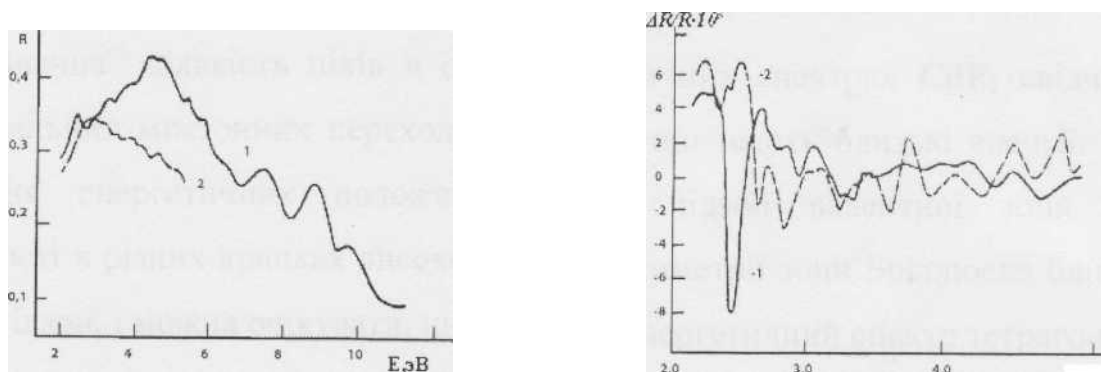


Рис. 7. Спектри відбивання CdP2 при 300K в поляризованому світлі: 1 – е перпендикулярно с, 2 – е паралельно с.

Рис 8. Спектри термовідбивання CdP2 при 90 K в поляризованому світлі: 1 – е перпендикулярно с, 2 – е паралельно с.

Заналізу Крамерса-Кроніга спектрів відображення **CdP₂** були обчислені спектральні залежності оптичних функцій $\varepsilon_1, \varepsilon_2, n, k, n_{eff}, \varepsilon_{0eff}, \alpha, \beta$. У спектрах $\varepsilon_2(E)$ і $k(E)$ в основному виявляються ті ж піки, що й у спектрах відображення. Спектри $n_{eff}(E)$ не насичуються до 12 еВ. Цього для такого інтервалу варто очікувати, тому що валентна зона **CdP₂** має ширину приблизно 20 еВ. Значення n_{eff} при 12 еВ рівні 2,2 і 2,6 для **e||c** і **e⊥c** відповідно. На величину n_{eff} при великих енергіях, очевидно, може впливати і внесок із **d**зон **Cd**.

Ефективна діелектрична проникність ε_{0eff} при енергіях, великих 6 еВ,

прагне до насичення. Це підтверджує, що основний внесок в електронну діелектричну проникність ϵ_0 дають оптичні переходи з верхніх валентних підзон. Значення показників заломлення, обчислені за величиною $\epsilon_{0\text{эф}}$ близькі до експериментальних. Розрахункове значення двопреломлення $\Delta n = n_e - n_0 = 0,14$ прийнятно узгоджується з експериментальною величиною $\Delta n = -0,09$. Результати аналізу Крамерса-Кроніга показують, що, незважаючи на наближення, використане для опису відображення в поляризації $e||c$ в ділянці 6-12 еВ, обчислені функції точно передають оптичні властивості кристалів CdP2.

Значна кількість піків в оптичних спектрах **CdP₂** свідчить про безліч сильних міжзонних переходів, що мають близькі енергії. Так для обчислення енергетичних положень підзон валентної зони і зони провідності в різних крапках високої симетрії зони Бріллюена близькі для тих же підзон, і можна очікувати, що енергетичний спектр тетрагонального **CdP₂** представляється досить плоскими зонами.

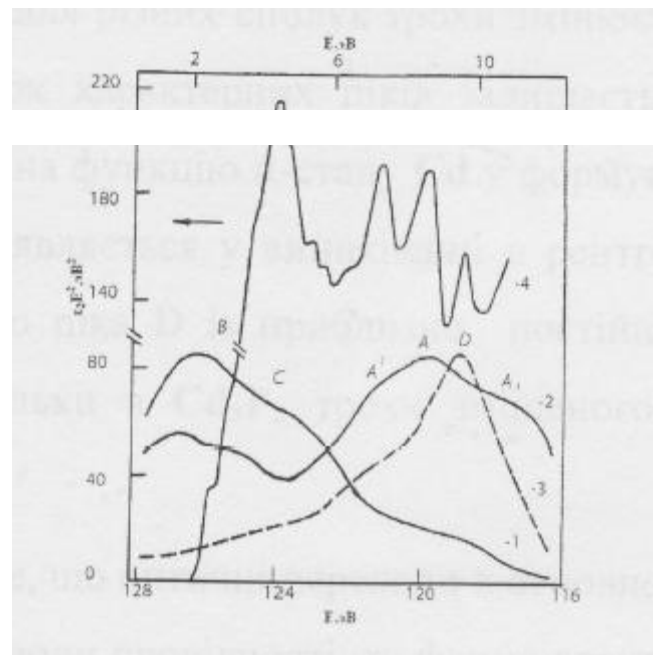


Рис. 9. Рентгенівські спектри фосфору **PKβ(1)**, **PL₂₃(2)**, кадмію **CdLβ₂₁₅(3)** і спектр **E₂E** (4, верхня шкала енергій), обчислений з даних відбивання для **e||c**. Енергії нижній шкалі приведені відносно **P 2p**-рівня

Це ускладнює пряме зіставлення положень експериментальних піків у спектрах з визначеними енергетичними зазорами в зоні Бріллюена. Тому

спочатку вкажемо на загальні риси спектрів сполук **Cd-P**.

Відбивання Cd_3P_2 досліджувалося в [7] у широкому спектральному інтервалі, але в неполяризованому світлі, а для CdP_2 [8] - у невеликій спектральній ділянці. Однак з порівняння спектрів відбивання CdP_2 (рис. 9) і Cd_3P_2 стає очевидним, що положення високо енергетичних головних піків близькі в обох сполуках. Це дозволяє припускати подібне розташування енергетичних рівнів у цих кристалах.

Структура валентної зони в сполуках **Cd-P** досліджувалася за рентгеноемнісйними і рентгеноелектронними спектрами; установлений ряд загальних закономірностей. Поблизу вершини валентна зона складається переважно з **P 3p** - станів зі значною домішкою **P 3s**— і невеликою домішкою **Cds(d)** - стані (пік В, рис. 9). У наступної валентної підзони (С) мається більш високий зміст **Cds(d)** - стані. У нижній частині валентної зони (**A'**, **A**, **A1**) структура для з'єднань зі зв'язками **P-P** ускладнюється. Хоча форма спектрів для різних сполук трохи змінюється, однак відносне розташування багатьох характерних піків залишається постійним. Слід також звернути увагу на функцію сі-стану **Cd** у формуванні валентної зони з'єднань **Cd-P**, що виявляється у виникненні в рентгенівських емісійних спектрах характерного піка **B** із приблизно постійною енергією у всіх з'єднаннях **Cd-P** і тільки в Cd_3P_2 трохи зміщеного в нижню частину валентної зони.

Зважаючи на те, що оптичні переходи в основному відбиваються на порівняно плоске дно зони провідності, то форма спектрів відбивання буде визначатися структурою валентної зони. Така модель застосовувалася і для вивчення інших сполук (наприклад, GeS), що мають порівняно безструктурну зону провідності. Цим можна пояснити і подібність оптичних спектрів CdP_2 і Cd_3P_2 .

Отже, варто очікувати відповідності енергій головних піків відбивання й енергії переходів з верхньої частини валентної зони **B**, наступної підзони **C** і

нижніх підзон (**A'**, **A**, **B**). Очевидно, що за відносним розташуванням основні піки відбивання CdP₂ при 2,39, 4,3, 7,4, 8,8 і 9,7 еВ шляхом узгоджуються з розташуванням вказаних вище валентних підзон. Цю модель підтверджує також спектральна залежність $\varepsilon_2 E^2(E)$ для **e_⊥c**, обчислена з аналізу Крамерса-Кроніга спектрів відбивання яка відображає наведену щільність станів (рис. 9). У спектрі $\varepsilon_2 E^2(E)$ для **e_{||}c** структура валентної зони виявляється у вигляді плеча, що відповідає підзоні **C**. Більша кількість піків у спектрах відбивання CdP₂ порівняно зі Cd₃P₂ може бути зумовлена як ускладненням енергетичного спектра через зв'язки **P-P**, так і структурою зони провідності.

Більш ґрунтовну інтерпретацію експериментальних спектрів можна провести в ділянці забороненої зони. Експериментально встановлено [6], що в CdP₂ край поглинання формується непрямыми оптичними переходами з $E_g=2,06$ еВ при 300 К. їх можна зіставити з переходами **Z**->**Г** чи $\Gamma_7^v \rightarrow \Gamma_7^c$. Ці переходи через слабку їхню інтенсивність не виявляються в спектрах відбивання. Мінімальному прямому зазору, очевидно, відповідає пік **ТО** при 2,3 еВ (рис. 8), який можна зв'язати з переходами **A(3,4)(Z) → A_(1,2)(Z)** дозволеними для поляризації **e_⊥c**. Наступні піки **ТО**, виражені для **e_{||}c**, можна приписати переходам у крапках **Z** і **Г**, що є найменшими прямими переходами для світла **e_{||}c**.

Через сильне перекриття структур дослідження форми оптичних спектрів ускладнюється. Кількісний аналіз проведений тільки для піка **ТО** при 2,51 еВ, що виявляється при **e_⊥c**. Розгляд форми модуляційного спектра, отриманого диференціюванням за енергією спектрів відображення та аналіз Крамерса—Кроніга спектрів **ТО** показують, що цей пік відповідає критичній точці типу **M1** у наведеній щільності станів. При цьому варто враховувати наявність близьких за енергією інших критичних точок. У зазначеній критичній точці, очевидно, відбуваються переходи на лінії **A**, тому що, відповідно до розрахунків, нижчі прямі зазори утворюються в точках **Z** і **Г**. Якісний розгляд результатів аналізу Крамерса-Кроніга показує, що більшості піків **ТО**

відповідають переходи в критичних точках M_1 і M_2 , тобто оптичні переходи в основному відбуваються не в точках найвищої симетрії, але на лініях та осях симетрії.

§4. Дисперсія оптичних констант у CdP_2

Кристали $p\text{-CdP}_2$ належать до тетрагональної системи (просторова група D_4^4 або D_4^8). Хоча структура сполук не має різко виражених анізотропічних рис CdP_2 , зразки проявляють подвійне променезаломлення та значну обертальну силу вздовж оптичної осі. Отже, інтерес до величини та спектральної залежності оптичної активності проявляється і в іншому, бо з'являється більше головних кристалографічних напрямків. Слід указати, що вивчення дисперсії оптичних констант корисно у визначенні походження оптичних властивостей, та, з іншого боку, дозволяє визначити іонність кристалів у межах різних їх модифікацій. Оптична активність CdP_2 вивчалась вздовж оптичної осі кристала, а також у перпендикулярному напрямку. Потрібно було визначити відповідність компонентів гіраційного тензору і обговорити походження оптичної активності в CdP_2 . Дисперсія параметрів оптичної активності, показників заломлення та двозаломлення досліджується на основі моделі одинично- ефективного осцилятора. Іонність сполук аналізується згідно з діелектричною теорією хімічних зв'язків.

Виміри були віднесені до тетрагональних монокристалів дифосфіду кадмію, які були вирощені з парової фази. Зразки зорієнтовані дифракцією X - випромінювання, було підготовлено у формі плоских паралельних пластин товщиною d у межах від 25 до 200 мкм. Спектр вимірювався при температурі 300 К за допомогою монохроматора SPM-2, призми Глана та умовного фазочутливого детекторного обладнання.

Відповідно до симетрії кристалів CdP_2 , гіраційний тензор q_{ij} має два не нульових компоненти q_{11} та q_{33} . Величину q_{33} визначено з вимірів обертального кута φ плоско-поляризованого світла, яке розповсюджується вздовж оптичної осі, використовуючи відношення $\varphi = \pi q_{33} n_0 \gamma d$, де n_0 - звичайний рефракційний

показник. Виміряні величини обертальної сили $p = \phi/d$ вздовж оптичної осі узгоджуються з визначеними величинами в роботі.

Компонент гіраційного тензора неможливо визначити у такий прямий спосіб, тому що двозаломлення лінійне. Його можливо визначити через вивчення стану поляризації світла в кристалі. Нехай лінійно поляризоване світло падає на пластину кристала, її напрямок перпендикулярний і поляризація паралельна оптичній осі C . Тоді пропускання зразка для аналізованого перерізу виражається відповідно до рівняння:

$$G = \frac{\left(\frac{G}{\bar{n}}\right)^2}{(n' - n'')^2 + \left(\frac{G}{\bar{n}}\right)^2} \sin^2 \left\{ \left(\frac{\pi d}{\lambda} \right) \left[(n' - n'')^2 + \left(\frac{G}{\bar{n}}\right)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (4)$$

Де $G = q_{ij} I_i I_j$ – це гірація ($I_i I_j$ – головні косинуси), n', n'' – головні рефракційні показники, якщо не брати до уваги гірацію, то $\bar{n} = \sqrt{n' n''}$.

Спектр граційного тензору компонентів q_{11} , q_{33} показаний на рис. Очевидно, що дисперсія q_{33} ,більш виражена, ніж q_{11} та $|q_{33}| > |q_{11}|$ в усьому досліджуваному спектрі. Відповідна специфічна циркуляція вздовж оптичної осі пояснюється в роботі та приблизно постійна у видимій ділянці.

$$\varepsilon = \frac{\gamma^2 e}{2(n^2 - 1)^2 \pi^2}$$

Для **CdP** значення $|\varepsilon| = 1,4 \times 10^{-10}$ см буде трохи вище, чим у **ZnP2** ($1,1 \times 10^{10}$ см), але близьке до середнього значення оптично активних кристалів

Спектр (q_1 та q_3 можна пояснити через моделі Чандрасехара та Друда. Застосовуючи формулу Друда до експериментальних даних q_{33} , характерна енергія

(2,46 eV) буде близька до позиції (2,39 eV) першого рефлекційного максимуму CdP_2 різко вираженого в поляризації $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$. Така сама характеристика силового значення впливає з відповідного спектра циркулярного двозаломлення.

$$\delta n = p \gamma / n \quad (6)$$

Беручи до уваги зв'язок Крамерса-Кронінга, рефлекційний максимум в 2,39 eV очікується як високий циркуляційний дихроїзм. Сила осцилятора (3,38 eV), одержана з дисперсії q_{11} , не відповідає жодному певному максимуму отриманого спектра, хоча воно є середнім значенням для багатьох переходів. Спектральну залежність показника заломлення n_0 та n_e двозаломлення показано на рис. 11. Дисперсія n_0 та n_e може успішно наблизитися за допомогою одинично-ефективного осцилятора.

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E^2 - E^2}$$

із значенням E_d та E_0 , що рівне 28,5, 3,67 eV та 27,8, 3,81 eV для n_0 та n_e відповідно. Лінійне двозаломлення Δn можна пояснити на основі (7), але відповідна сила одиничного осцилятора (2,87 eV) не проявляє жодного оптичного переходу, відповідального за оптичний анізотропічний ефект.

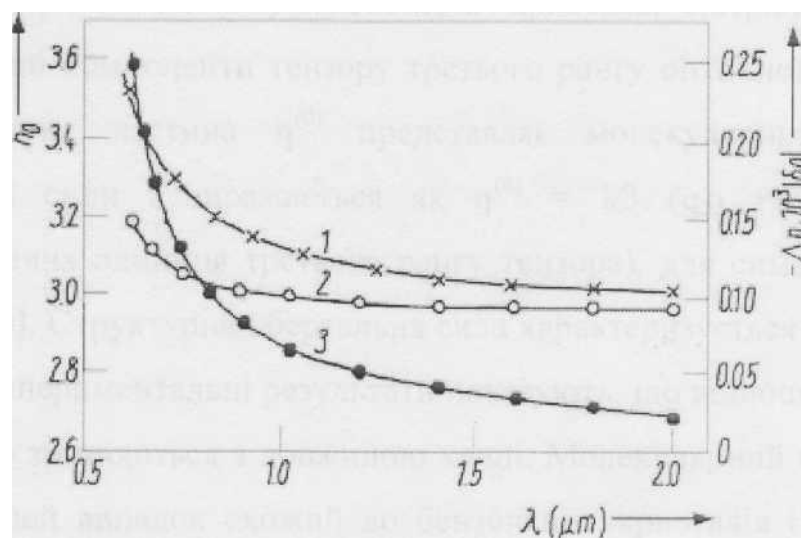


Рис. 10. Дисперсія показника заломлення по (1), лінійного Δn (2) та циркулярного δn (3) двоприменеве заломлення. Експеримент (точки), розрахунок (суцільні лінії)

Дійсність одинично-осциляторного наближеного значення для **CdP2** складено в узгодженні між значеннями **Ed** та **E₀**, які згадуються вище, а також тих, які підраховано з аналізу відображувального спектра Крамерса-Кронінга. Пізніше величини було визначено з використанням зв'язку між **Ed**, **E₀** та Γ моментів спектра уявної частини діелектричної константи $\varepsilon_2(\mathbf{E})$,

$$Mr = 2\pi \int_0^\infty E^r \varepsilon_2(E) dE$$

Оптичні властивості **CdP2** можуть бути обговорені на основі напівемпіричних моделей, беручи до уваги особливості кристалічної структури кристала сполуки.

Тетрагональний кристал **CdP₂** задовольняє головне правило валентності і є поліаніонною сполукою. Хоча аніони **P** (1) та **P** (2) займають кристалографічні не еквівалентні ділянки, усі атоми мають тетраедричну орієнтацію. Вивчаючи спектроскопічні властивості **CdP2**, Дійсність одинично-осциляторного наближеного значення для **CdP2** складено в узгодженні між значеннями **Ed** та **E₀**, які згадуються вище, а також тих, які підраховано з аналізу відображувального спектра Крамерса-Кронінга. Пізніше величини було визначено з використанням зв'язку між **Ed**, **E₀** та Γ моментів спектра уявної частини діелектричної константи $\varepsilon_2(\mathbf{E})$,

$$Mr = 2\pi \int_0^\infty E^r \varepsilon_2(E) dE$$

Оптичні властивості **CdP2** можуть бути обговорені на основі напівемпіричних моделей, беручи до уваги особливості кристалічної структури кристала сполуки.

Тетрагональний кристал **CdP₂** задовольняє головне правило валентності і є поліаніонною сполукою. Хоча аніони **P** (1) та **P** (2) займають кристалографічні не еквівалентні ділянки, усі атоми мають тетраедричну орієнтацію. Вивчаючи спектроскопічні властивості CdP₂, доцільно розглянути трохи деформований тетраедр як структурне з'єднання та два типи зв'язків **Cd-P** та **P-P**.

Аналізуючи оптичну активність кристала, потрібно перевірити нескорочувані компоненти тензору третього рангу оптичної активності μ . Псевдоскалярна частина $\mu^{(0)}$ представляє молекулярний внесок до циркулярної сили і виражається як $\mu^{(0)} = 1/3 (q_{33} + 2q_{11})E$ (E - антисиметрична одиниця третього рангу тензора), для симетрії кристалів класу D_4 . Структурна оберտальна сила характеризується $\mu^{(2)} = 1/3 (q_{33} - q_{11})E$. Ці експериментальні результати показують, що відношення $|q_{33}/q_{11}| \neq 2$ і незначно змінюються з довжиною хвилі. Молекулярний внесок у CdP₂ не зникає, цей випадок схожий до бензольних кристалів і протилежний кварцеві.

Отже, оптична активність у CdP₂ має молекулярні та структурні внески. Це звичайно узгоджено з симетрією структурних одиниць. Тетраедри, сформовані найближчими сусідніми атомами P(1) та P(2), незначно деформовані. Це, призводить до зменшення T_d симетрії, тому може мати місце енантіоморфізм структурної одиниці.

Найближча тетраедральна спрямованість атомів дозволяє порівняти спектроскопічні параметри в **CdP₂** з тими, які знаходяться в іншому тетраедрично подвійно та потрійно зв'язаному напівпровіднику.

Відомо, що дисперсійна енергія $E_{\text{св}}$ яка отримується від спектра показників заломлення, має відношення до катіона та його координаційного числа N_e , аніонної валентності Z_a , та числом валентних електронів на аніон N_e ,

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e$$

Параметр визначається з експериментальних значень E_d і дорівнює 0,40 еВ для n_0 та 0,39 еВ для n_e . Ці значення близькі до “ковалентного” значення $\beta_c =$

($0,37 \pm 0,05$) eВ для тетраедрично зв'язаних $A^N B^{s-n}$ цинкових сумішів та структур алмазного типу. Тоді іонність кристала f_i може бути підрахована через середнє число емпіричних зв'язків

$$E_d = \frac{60}{\sqrt{2}} (1 - f_i)^{\frac{1}{2}}$$

що справджується для матеріалів з ковалентними структурами. Середнє значення $f_i = 0,56$ показує іонність кристала CdP_2 , яке близьке до значення зв'єднань типу A^2B^6 та вище, ніж f_i напівпровідника A^3B^5 .

Спектроскопічні параметри зв'єднань типу - $A^2B^4C_2^5$ майже завжди вважаються складеними з двох внесків із зв'язків $A^2 - C^5$ та $B^4 - C^5$. Часткова іонність зв'язку Cd - P майже постійна у всіх напівпровідниках $A^2B^4C_2^5$ і дорівнює 0,54. Це значення наближене до вже визначеного для CdP_2 .

У зв'єднаннях $A^2B^4C_2^5$ лінійне подвійне променезаломлення визначається зв'язком А-С. Подвійне променезаломлення кристала спричиняється зв'язком і локальним анізотропним полем. Дві сталі тензора локального поля можуть бути підраховані за допомогою експериментальних значень тензорних компонентів та мікроскопічно поляризованих. Локальний чинник f поля та локальне поле анізотропії δ_f для CdP_2 дорівнює 1,5 та -0,051 відповідно, хоча внесок локального поля анізотропії подвійного променезаломлення CdP_2 має знак протилежний до напівпровідника CdB^4P_2 -типу. Це зумовлено різним порядком Cd-P зв'язків у зв'єднанні D_4^4 та D_{2d}^{12} симетрії.

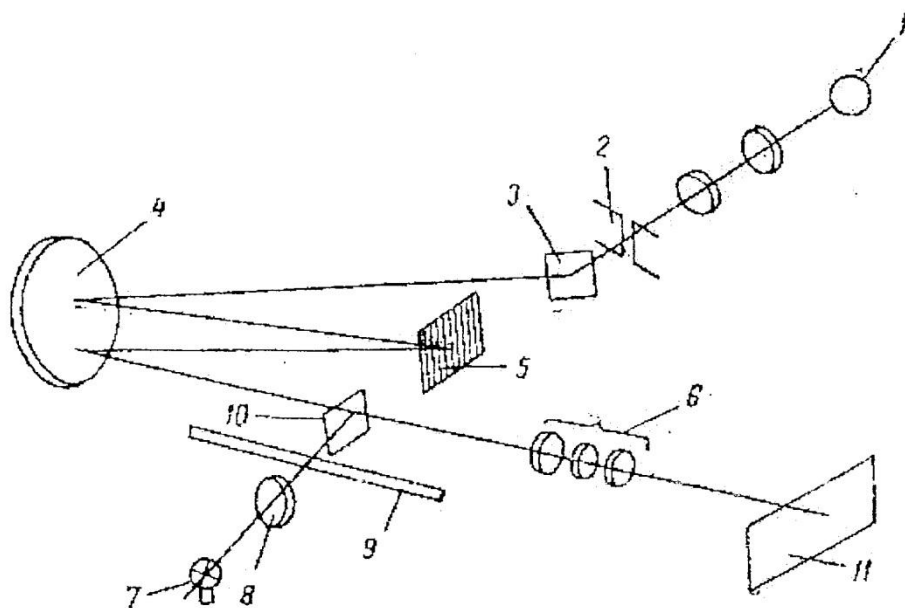
Тому спектроскопічні властивості CdP_2 визначаються Cd-P зв'язком. Зв'язок Р-Р, відповідальний за структуру енергетичних рівнів у нижній частині валентної зони, важливий у вищих енергіях і може бути відкинутим в інтерпретації дисперсії оптичних констант у ділянці прозорості.

Розділ 3 Практичне дослідження залежності домішкового поглинання діфосфіду кадмію від температури

Загальні відомості про спектрограф ДФС-8

Спектрограф ДФС-8 з плоскою дифракційною решіткою використовується для проектування спектру частинами по 1000 Å на пластинці 13x18 см в діаспектрі 20004-10 000 Å. Прилад використовується: з решіткою 600 и 1200 шт/мм.

Оптична схема спектрографа ДФС-8:



1 — джерело світла; 2 — вхідна щілина; 3 — дзеркало поворотне; 4 — дзеркальний об'єктив; 5 — решітка; 6 — об'єктив, проектує на площину пластинки; 7 — лампочка для підсвічування шкали; 8 — освітлювальна лінза; 9 — шкала довжини хвиль; 10 — поворотне дзеркало; 11 — фокальна поверхня

Основні дані приладу

Фокусна відстань дзеркального об'єктива 2650 мм

Світловий діаметр 264 мм

Відносний отвір приладу 1 : 35

Характеристики дифракційної решітки та спектра дані в табл . 9.

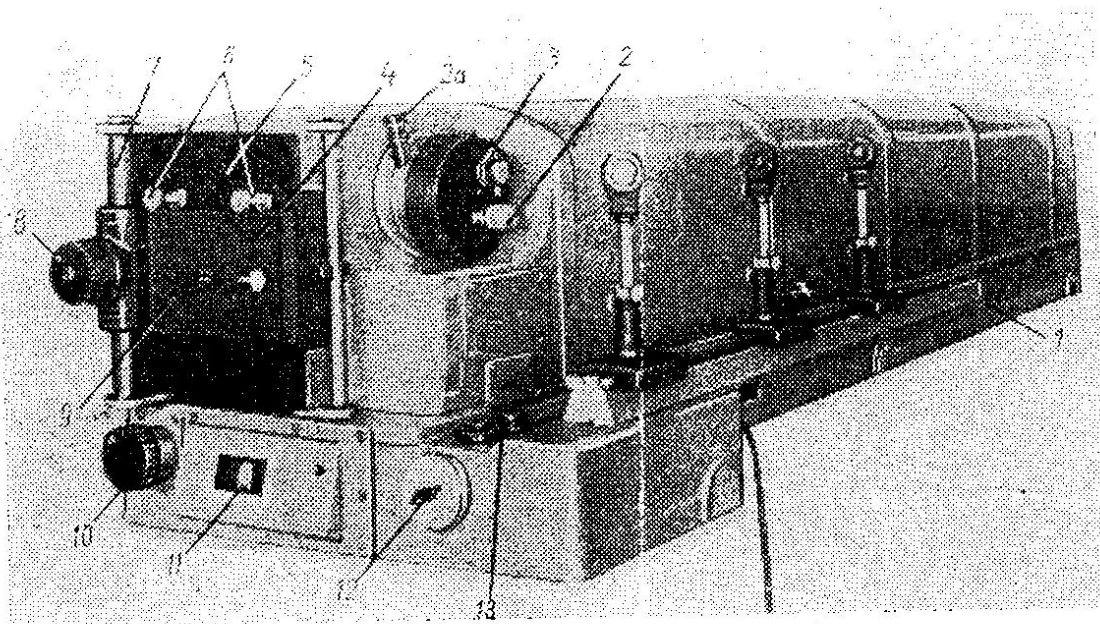
Освітлювальна система - лінзова . Загальний вигляд приладу даний на мал.

На масивній литій станині укріплені на одному кінці сферичне дзеркало , на другому - касетна частина 4,5 і механізм входів . Близьче до касетної частини в спеціальній оправі встановлюється екранна решітка .

Щільовий механізм 3 приладу може переміщатися уздовж оптичної осі з допомогою барабанчика 2 і повертатися навколо оптичної осі з допомогою барабанчика 2а . На рамці касетної частини 5 кріпиться касета 9 за допомогою кліпових затискачів 6 - Переміщення рамки разом з касетою по вертикальних направляючих колонках 7 проводиться за допомогою маховичка 8 .

Переміщення відраховується за шкалою . Рух шкали довжин хвиль уздовж осі приладу з допомогою гвинта і карданного валика пов'язано з вузлом решітки , яка повертається навколо вертикальної осі за допомогою черв'ячної пари від маховичка 10 .

Загальний вигляд спектрографа ДФС-8



Кути повороту решітки змінюються від 6 до 37 °. У вікно 11 виведена шкала, яка вказує, яка довжина хвилі знаходиться в центрі; шкала пов'язана

з механізмом повороту решітки. За щілиною мається шторка, яка може бути включена або виключена з допомогою рукоятки 12.

Таблиця 9

Основні дані приладу	При кількості штрихів на мм	
	600	1200
Розмір заштрихованої частини	45x100 мм	45x100 мм
Робочий порядок	1	1
Роздільна сила	60000	120000
Обернена лінійна дисперсія	6Ангстрем/мм	12 Ангстрем/мм

Рукоятка 13 служить для включення лампочки, розташованої усередині при-бору та необхідної для підсвічування шкали довжин хвиль. Харчування лампочки йде від трансформатора, який розташований всередині приладу і підключається до мережі через штепсельну вилку, що знаходиться на корпусі приладу. Прилад закритий знімним кожухом.

УТАНОВКА І ЮСТІРОВКА ДЖЕРЕЛА СВІТЛА І ОСВІТЛЮВАЛЬНИХ СИСТЕМДЛЯ СПЕКТРОГРАФА ДФС-8

Юстіровка джерела світла і освітлювальної системи полягає в правильному розміщені джерела світла і освітлювальних лінз на рельсі приладу.

Для цього необхідно,по-перше, так розмістити освітлювальну систему, щоб вісь коліматора спектрографа являлась продовженням осі освітлювальної системи . По-друге, потрібно вірно розмістити освітлювальні лінзи на рельсі приладу .

1 .Установка джерела світла.

Перш за все необхідно перевірити, чи являється вісь, задана розміщенням рельса, продовження осі спектрографа. Для цього штатив з електродами і показчик висоти для електродів розміщують по можливості ближче до щілини спектрографа . Встановлюють спіраль лампи точно навпроти центра перехрестя, що знаходиться на кришці вхідної |

щілини . Потім відсовують штатив на протилежний кінець рельси і включають лампу. Далі потрібно широко відкрити щілину спектрографа і розглянути зображення світної області на діючому отворі приладу через вікно касетної частини .

Якщо світна область на об'єктиві камери розміщена вірно і не зміщується в сторони при установці джерела на різних відстанях від щілини, то це означає, що вісь рельса складає продовження осі коліматора спектрографа, і штатив з лампочкою можна встановити на розраховану відстань від щілини.

Якщо світна область на об'єктиві камери зміщується в сторону при установці штативу на різних ділянках рельса, це означає, що вісь рельса розміщена під кутом до осі коліматора. В цьому випадку потрібно встановити штатив з електродами на розраховану відстань від щілини і, маніпулюючи гвинтами лампотримача, привести зображення джерела, що спостерігається на об'єктиві камери, у вірне положення . Така установка буде вірною лише для даного положення штатива з лампочкою.

2.Установка освітлювальних лінз

а)Однолінзове освітлення .

При однолінзовому освітленні щілини спектрографа лінза становиться на рейсу на такій відстані, яка відповідає чіткому зображенню джерела в площині щілини або рівномірно розмитому кружку в площині щілини . Джерело світла в другому випадку розміщують на такій відстані від лінзи, щоб на об'єктиві коліматора було видно чітке зображення джерела Спостерігаючи з боку касетної частини контролюють вірне

заповнення діючого отвору спектрального приладу . Об'єктив коліматора повинен бути рівномірно заповнений світлом, або зображення джерела повинно знаходитись в центрі об'єктиву коліматора при розмитій світній області в площині щілини .

б) Трьохлінзове освітлення

Розглянемо два випадки юстировки таких систем,

- 1) оптична вісь, задана рельсом, являється продовженням оптичної осі коліматора :
- 2) оптична вісь, задана рельсом, не являється продовженням оптичної осі коліматора

В першому випадку установка лінз здійснюється за принципом зменшеного і збільшеного зображення світної плями джерела світла.

Штатив з лампочкою, встановлений по перехрестю кришки щілини, встановлюють на розраховану відстань від щілини і закріплюють на рельсі. Першу лінзу, яка повинна знаходитись найближче до джерела світла, переміщують по напрямку до щілини з метою одержання зменшеного зображення джерела світла на кришці щілини. Це зображення приводять до центру перехрестя за допомогою гвинтів, що є в оправі. Лінзу переміщують в горизонтальному напрямі перпендикулярно до рельса і в вертикальному напрямі шляхом зміни положення штиря з лінзою в рейтері. Потім лінзу віддаляють від щілини до одержання збільшеного зображення. Зображення джерела знову приводять в центр перехрестя, але тепер уже за допомогою механізмів штативу для лампочки. Лінзу 1.1 знову переміщують в положення зменшеного зображення і зміщенням лінзи в рейтері і оправі знову встановлюють зображення по центру перехрестя. Нарешті, лінзу необхідно встановити на розраховану відстань від щілини.

Другу лінзу 1.2 освітлювальної системи потрібно встановити на оптичну вісь таким чином як і першу. Всі операції встановлення необхідно здійснити переміщенням лінзи в рейтері і оправі, а переміщення лампочки повинні бути дуже незначними. Потім лінза 1.2 встановлюється на розраховану відстань від щілини.

Якщо джерело світла і освітлювальні лінзи встановлені вірно, то при дотриманні відстаней, перша лінза рівномірно освітлена, на лінзі 1.2 спостерігається симетричне чітке зображення джерела, а на щілині - рівномірно освітлена область. В

діючому отворі приладу з боку фото помножувача повинно бути видно спіраль лампочки розжарення.

В другому випадку оптична вісь, що задається рельсом, не являється продовженням оптичної осі коліматора спектрометра. При цій умові освітлювальну систему встановлюють в тій же послідовності, що і в першому вішалку, але вірність установки кожного елементу системи перевіряють візуально, спостерігаючи з боку фотопомножувача зображення джерела діючому отворі.

Якщо освітлення після виконання юстировки системи одержиться не досить добрим, необхідно повторити всі операції, починаючи з установки електродів.

3. Установка освітлювальних систем для автоколімаційних схем.

При роботі з автоколімаційною схемою спектрального приладу ДФС-8 контроль положення освітлювальних лінз здійснюється за положенням світлового зайчика відносно перехрестя, нанесеного із зворотного боку поворотного дзеркала освітлювальної системи. Перш за все, центр перехрестя поворотного дзеркала встановлюється на одній горизонтальній прямій з центром перехрестя кришки щілини за допомогою спеціального вістря, закріпленого на рейтері. Після цього дзеркало повертається стороною з перехрестям до освітлювальної системи.

Установку лампочки і двох лінз 1.1 і 1.2 необхідно провести за принципом зменшеного і збільшеного зображення, спостерігаючи зображення джерела відносно перехрестя поворотного дзеркала.

Після вірної установки електродів лінз 1.1 і 1.2 відносно перехрестя дзеркала останнє встановлюється навпроти щілини під кутом 45 до падаючого на нього променя світла і таким чином освітлюється щілина приладу. Далі спостерігається заповнення об'єктива камери з боку фотопомножувача. світна область на об'єктиві повинна бути рівномірною і розміщеною симетрично відносно діючого отвору приладу. Якщо вона зсунута в горизонтальному напрямі, то це положення зміниться переміщенням рейтера з дзеркалом і розворотом дзеркала в рейтері.

Якщо світна область зсунута у вертикальному напрямі, то це положення виправляється нахилом оправи дзеркала відносно тримача за допомогою двох штифтів. При цьому світна область на вхідній щілині приладу повинна розміщуватись також симетрично відносно ножів щілини.

Якщо при юстівці освітлювальної системи виявиться, що після декількох операцій з дзеркалом не вдалося добитися симетричного заповнення діючого отвору приладу світлом, то необхідно ще раз більш ретельно проробити всі операції установки лампочки і лінз.

Якщо після всіх проведених операцій юстівка освітлювальної системи вірна, то на другій лінзі будемо мати чітке і симетричне зображення джерела світла, а на дзеркалі буде спостерігатись симетрична овальна світна область, щілина при цьому виявиться рівномірно освітленою.

Молекулярний аналіз за допомогою спектрів поглинання базується, на використанні законів поглинання світла. Формальний вираз цих законів однаковий для випромінювання будь-яких частот, від інфрачервоних до ультрафіолетових.

Для монохроматичного випромінювання справедливе співвідношення:

$$\ln \frac{I_0}{I} = -kd$$

Де I_0 – світловий потік, що вступив в досліджуваний шар;

I – світловий потік, що покидає досліджуваний шар

d – товщина шару ;

k – показник поглинання

При використанні десяткового логарифму ця формула набуває вигляду:

$$kd = 2,3Lg \frac{I_0}{I}; k = \frac{2,3}{d}Lg \frac{I_0}{I}; \quad d = 0,5 \text{ мм}$$

В експоненціальній формі можна записати:

$$I = I_0 10^{\frac{kd}{2,3}}$$

Спочатку знімається спектр за відсутності напівпровідника і записується залежність I_0 від довжини хвилі за допомогою спеціального пристрою робляться відмітки через 100 нм. Потім закріплюються зразок на тримачі і знімається спектр поглинання напівпровідника. Записується за допомогою самозаписуючого потенціометра КСП-4.

Виходячи із структури краю поглинання визначають ширину забороненої зони та її температурну залежність.

Інтерпретація результатів дослідження

Дана частина містить графіки побудовані на основі даних отриманих за допомогою спектрографа ДФС – 8. Побудовані графіки поглинання зразка монокристалу дифосфіду кадмію з питомим опором $26 \cdot 10^{-2} \text{ ом/см}$, товщині 7 мм, та при температурі 291К, 313 К, 328 К.

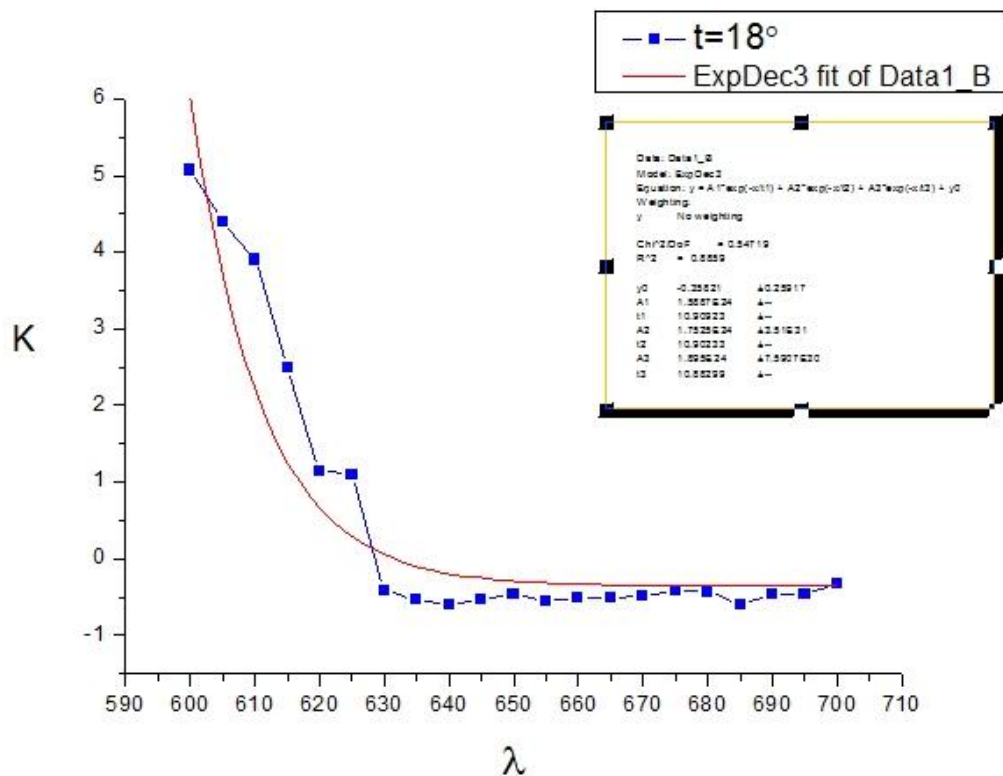


Рис1. Залежність коефіцієнта поглинання дифосфіду кадмію при $T=291 \text{ K}$

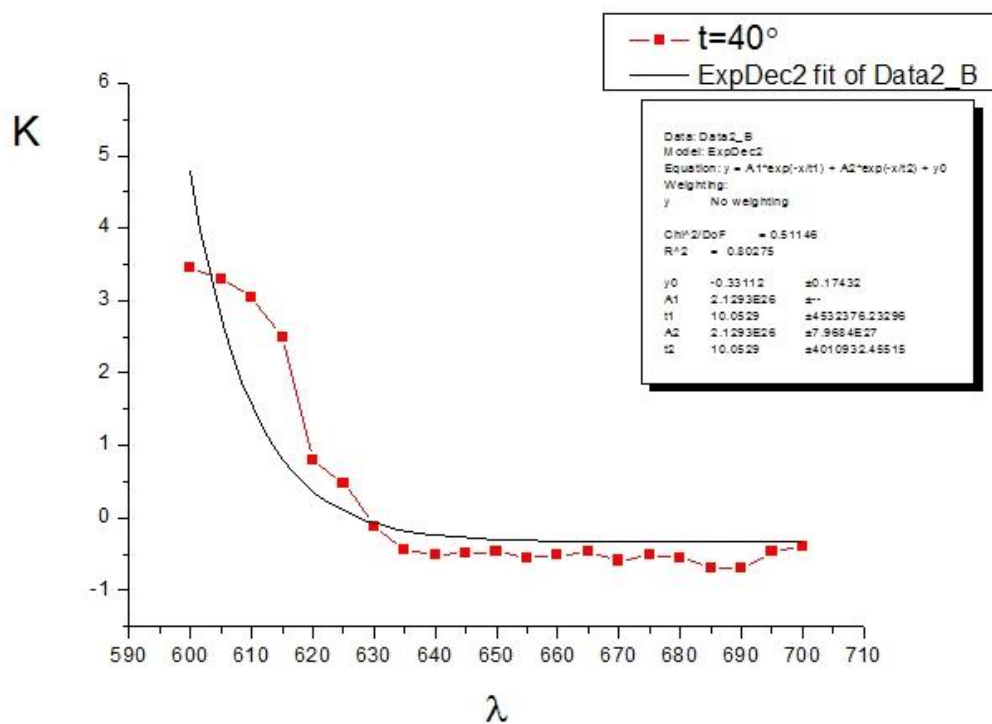


Рис2. Залежність коефіцієнта поглинання дифосфіду кадмію при $T=313\text{ K}$

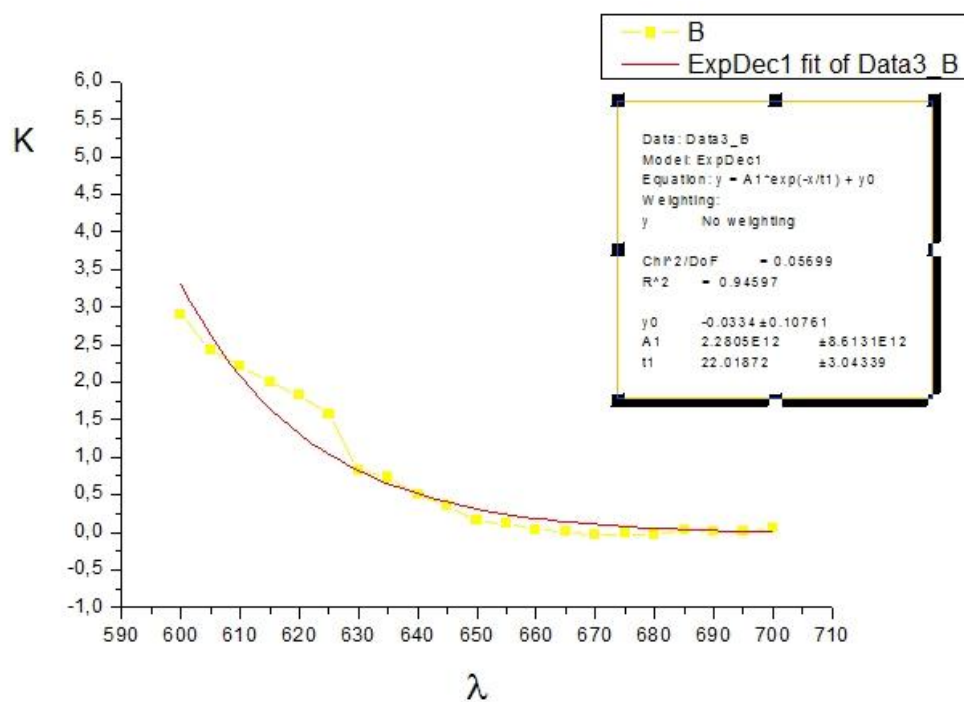


Рис. 3 Залежність коефіцієнта поглинання дифосфіду кадмію при $T=328\text{ K}$

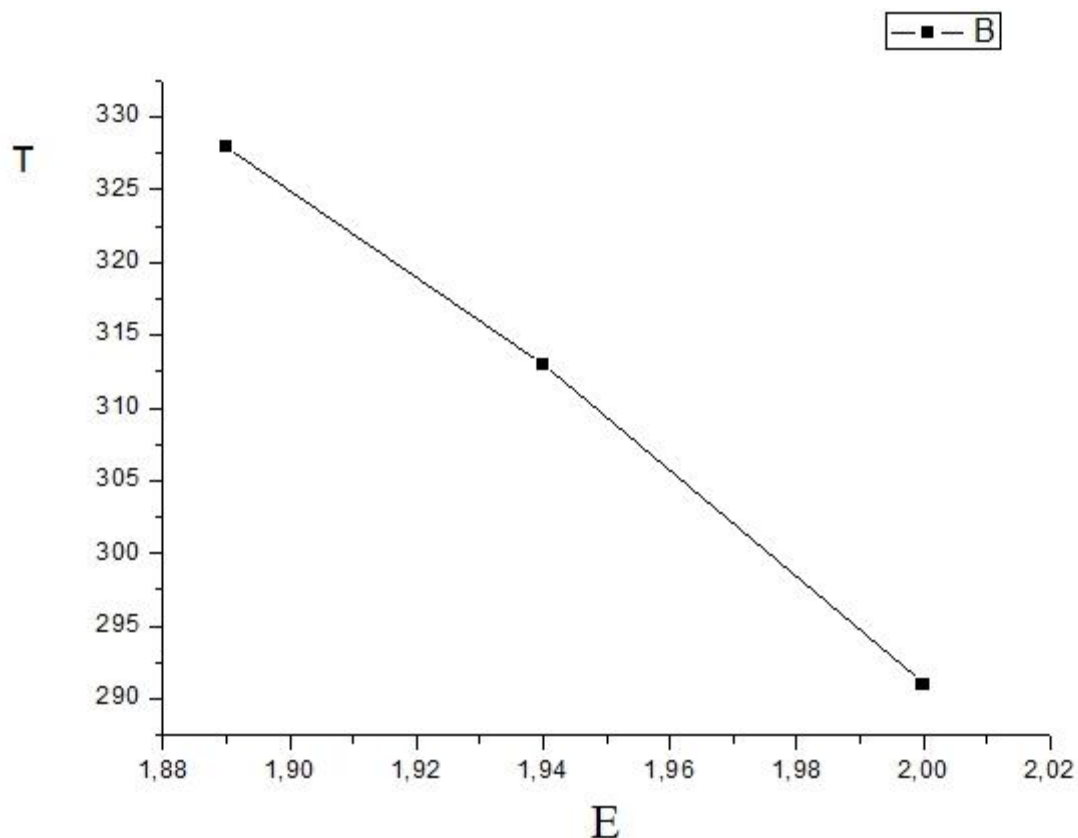


Рис 4. Залежність ширини забороненої зони дифосфіду кадмію.

Результати досліджень показують, коефіцієнт поглинання дифосфіду кадмію в області довжин хвиль 700-630 нм залишається практично незмінним і становить близько 0.5.

Починаючи з 0.5 коефіцієнт різко зростає.

Ширина забороненої за нашими даними зростає при пониженні температури.

Дані результати можуть бути використані в оптоелектроніці.

Висновок

При написанні дипломної роботи ознайомився із загальним із загальними відомостями, що стосуються монокристалів та їх практичного застосування на сьогоднішній день.

Варто відмітити, що великі технологічні потреби стали стимулом до дослідження методів вирощування кристалів з наперед заданими хімічними, фізичними та електричними властивостями.

Монокристали не виділяють газів при роботі в вакуумі, не змінюють свою форму і розміри при тривалій роботі при високих температурах, опроміненні та термоциклічних впливах.

Тільки завдяки отриманню високочистих і досконалих металевих кристалів виявилась можлива побудова поверхонь Фермі та експериментальна перевірка багатьох теоретичних положень квантової фізики твердого тіла. Спираючись на закони оптики, вчені шукали прозорий, безбарвний і бездефектний мінерал, з якого можна було б шліфування виготовляти лінзи.

Потрібними оптичними та механічними властивостями володіють кристали незабарвленого кварцу, і перші лінзи були виготовлені з них. Навіть після появи штучного оптичного скла потреба у кристалах повністю не відпала; кристали кварцу кварциту і інших прозорих речовин, що пропускають ультрафіолетове та інфрачервоне випромінювання, до цих пір застосовуються для виготовлення призм і лінз оптичних приладів.

В другому розділі більш детально було розглянуто оптичні властивості дифосфіду кадмію, особлива увага приділялась краю поглинання, спектрам відбивання та термовідбивання, дисперсії оптичних констант, домішковому поглинанню.

Після чого ми перейшли до практичного дослідження коефіцієнту домішкового поглинання монокристалу дифосфіду кадмію в лабораторії університету. Результати проведеної роботи зображені графічно.

Список літератури

1. Інтернет – джерело: [http:// ru.wikipedia.org/ wiki](http://ru.wikipedia.org/wiki)
2. Інтернет – джерело: <http://www.blacksmith.by/tech/5819/>
3. Інтернет – джерело: <http://kristal.21428s12.edusite.ru/p8aa1.html>
4. Р.Бьюб Фотопроводимость твердых тел, 1962
5. Sobolev V.V., Sybru N.N . Ugai Ya.A. The reflectivity Spectra of zink and cadmium Diphosphides// Phys. Stat. Sol., 1969
6. Sobolev V.V., Sybru N.N, Sushkevich T.N. Energy band structure of the tetragonal crystals ZnP₂ and CdP₂, Phys. Stat. Sol., 1971
7. Sobolev V.V., Sybru N.N. Optical properties and energy band structure Cd₃P₂ crystals, Phys. Stat. Sol., 1974
8. Radaustan S.I. Arushanov E.K., Naterpov A.N. Oleinik D.A. Thermoelectric power of Cd₃P₂ , Phys. Stat. Sol., 1974
9. Chornogorenko V.B., Muchnik S.V. Preparation on Phosphides in Combustion Regime // Mater Res. Bull. – 1981. – 16.-#1
10. Berak J., Pruchnik Z. Phase Equilibria in the zink-cadmium phosphorus system. Part 1// Roc. Chem. Ann.Soc.Chim.Polon. 1968