

П.О. Генцарь, О.І. Власенко, О.В. Стронський  
**Оптичні та фізичні явища в приповерхневому шарі  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>**

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028,  
м.Київ, проспект Науки 41, e-mail: [gentsar@isp.kiev.ua](mailto:gentsar@isp.kiev.ua)*

Досліджено спектри електровідбивання  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> з питомим опором  $\rho = 10^3$ - $10^4$  Ом-см по електролітичній методиці в енергетичному діапазоні 1,3-5 еВ, при температурі 273-315 К як в неполяризованому світлі, так і при векторах поляризації  $\hat{e} \parallel \vec{c}$  і  $\hat{e} \perp \vec{c}$ . Показано, що найбільш довгохвильова смуга при  $T = 300$  К розміщена при  $\hbar\omega = 2,634$  еВ і відповідає першим прямим дозволеним переходам  $E_0$ . Енергії більш високоенергетичних переходів складають 3,03; 3,25; 3,55; 3,8; 4,2; 4,5 еВ. Слабкий пік електровідбивання поблизу 2,08 еВ, який реєструється у малій кількості промірних зразків обумовлений непрямыми переходами, підсиленими екситонною взаємодією, які проявляються в спектрі електровідбивання внаслідок відбивання світла від тильної грані зразка. Температурна залежність  $E_0$  в області 273-315 К складається із двох ділянок, по нахилам яких визначені температурні коефіцієнти  $dE_0/dT$ . Для першої ділянки  $dE_0/dT = (-6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  еВ/К, для другої ділянки, яка починається при  $T = 295$  К  $dE_0/dT = 4,579 \cdot 10^{-4}$  еВ/К. Зміна  $dE_0/dT$  при  $T = 295$  К пов'язується з фазовим переходом типу співмірна-неспівмірна фаза в кристалічній структурі  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> з утворенням солітонів. Оцінено внесок внутрізонної поляризації електронів розглянутих критичних точок зонної структури  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> в нелінійну оптичну сприйнятливність третього порядку  $\chi^{(3)} = \Delta\epsilon_1(0)/4\pi F^2 = 2 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>В<sup>-2</sup>.

*Стаття постуила до редакції 22.05.2006; прийнята до друку 10.10.2006.*

Актуальність фізичних досліджень поверхні напівпровідників та напівпровідникових структур на їх основі полягає в мікромініатюризації різних напівпровідникових приладів, перехід до нанометрових розмірів напівпровідникових елементів, коли поверхневі властивості відіграють визначальну роль в характеристиках приладів. В теперішній час зусилля багатьох дослідників направлені на пошуки нових поверхневих явищ перспективних для створення пристроїв і систем напівпровідникової електроніки. При цьому спочатку досліджуються фундаментальні питання і виясняються фізичні процеси, механізми та природа формування електронних та оптичних явищ на поверхні і в приповерхневих шарах напівпровідників та систем на їх основі і механізми впливу технології отримання і зовнішніх факторів на властивості напівпровідникових структур і функціональних елементів систем на їх основі, а потім на основі вивченого створюються нові приладні пристрої. Спектри оптичного поглинання, відбивання, відбивання в зовнішніх ефективних полях мають певні особливості, які залежать від стану поверхні. Для оптичних досліджень важлива дзеркальність поверхні, що як правило досягається механічною поліровкою. При цьому на поверхні присутній

тонкий аморфізований шар напівпровідника з великою кількістю дефектів, а також шар окислу напівпровідника. Цей дефектний шар суттєво впливає на оптичні властивості напівпровідників. При хімічному травленні цей шар частково зникає, але відбувається хімічне пошкодження поверхні і погіршення дзеркальності, що суттєво згладжує особливості в оптичних спектрах. Тому при дослідженні оптичних властивостей поверхні напівпровідників та структур на їх основі вивчаються особливості спектрів, які не залежать від обробки поверхні і визначаються процесами в об'ємі напівпровідника (для теоретичного опису оптичних спектрів застосовуються фізичні параметри матеріалу  $n, k, \epsilon, \mu_e^*, \mu_p^*$ ).

Товщина поверхневого шару, формуюча сигнал електровідбивання, який спостерігається в області прямих міжзонних переходів, визначається глибиною проникнення електричного поля (глибина

екранування  $L_D = \left( \frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 n} \right)^{1/2}$  або

$L_{TF} = \left( \frac{\epsilon\epsilon_0 kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)}{e^2 n \cdot F_{-1/2}(\mu^*)} \right)^{1/2}$  - позначення

загальноприйнятій) та світла ( $d = \lambda / 4\pi|N|$ , де

$N = n + ik$  – комплексний показник заломлення). Співвідношення даних величин є визначальним для отримання інформації про досліджуваний матеріал із спектрів електровідбивання [1-5]. Електролітична методика [1,6,7] дозволяє модулювати поле поверхневого бар'єру на зразку шляхом прикладання змінної напруги, а прикладаючи ще і постійне зміщення можна міняти середнє значення поля. Крім того модуляційна спектроскопія електровідбивання дозволяє визначити енергію оптичних переходів для прямих міжзонних переходів (що пов'язано із зміною діелектричної проникності матеріалу  $\epsilon$  ( $E = \hbar\omega$ ,  $F$ ,  $\hat{e}$ )) в умовах, коли коефіцієнт поглинання  $\alpha$  дуже високий, щоб його можна було визначити, вимірюючи пропускання, тобто в області енергій фотона, значно більший тієї, що відповідає краю поглинання. Експериментально вимірюється відносна зміна відбиваючої здатності матеріалу

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_F - R}{R}$$

в залежності від енергії фотонів  $E = \hbar\omega$  ( $R_F$  – коефіцієнт відбивання зразка при наявності змінної напруги і постійного зміщення;  $R$  – коефіцієнт відбивання зразка без електричного поля  $F$ ). Використання модуляційної спектроскопії електровідбивання дозволяє зробити висновки про структурну досконалість матеріалів електронної техніки і виявити вплив фізико-хімічних обробок на стан поверхні (приповерхневих шарів), оскільки ефект електровідбивання є поверхневим ефектом (високі електричні поля  $10^6$ - $10^8$  В/см легко реалізувати в приповерхневій області напівпровідників, твердих розчинів на їх основі, напівпровідникових структур). В порівнянні з класичною спектроскопією спектроскопія електровідбивання має більш високу роздільну здатність в дослідженні особливостей електронної зонної структури твердого тіла.

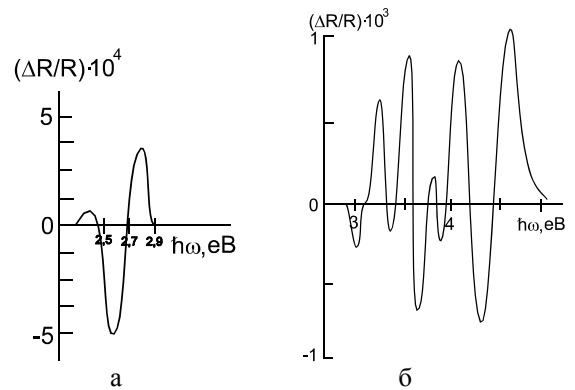
В природі кристали  $ZnP_2$  існують в двох модифікаціях. Кристали тетрагональної модифікації  $\alpha$ - $ZnP_2$  мають червоний колір, а моноклінної модифікації  $\beta$ - $ZnP_2$  мають чорний колір [8-10]. Дифосфід цинку використовується для виготовлення люмінофорів у видимій області, світлодіодів. В літературі [11] описано прояв екситонів в приповерхневих шарах шоткі кристалів моноклінної модифікації дифосфиду цинку. Тому доцільно розглянути оптичні та фізичні явища в приповерхневих шарах тетрагональної модифікації дифосфиду цинку. Із сказаного вище слідує, що для досягнення даної мети найбільш підходящим методом є метод електровідбивання, оскільки в спектрах електровідбивання проявляються особливості енергетичної зонної структури  $\alpha$ - $ZnP_2$ , оптичні та фізичні явища, що відбуваються поблизу поверхні даного матеріалу.

Сpektри електровідбивання порівняно низькоомних кристалів ( $\rho = 10^3$ - $10^4$  Ом·см)  $\alpha$ - $ZnP_2$ , легованих Ga в процесі вирощування їх методом

сублімації поміряні по електролітичній методиці [1,6,7] в енергетичному діапазоні 1,3-5 еВ при  $T = 273$ - $315$  К. Ці спектри отримані на частоті першої гармоніки модуляції ( $f = 2,2$  кГц) на установці, яка забезпечує чутливість  $5 \cdot 10^{-6}$  і відтворюваність вимірювань енергій піків електровідбивання в границях  $\pm 3$  меВ. В якості електроліта використаний водний розчин 1 N KCl, температуру якого регулювали спеціальним пристроєм. Напруженість модулюючого електричного поля у зразку розраховували по незалежно вимірним вольт-фарадним характеристикам системи  $\alpha$ - $ZnP_2$  – електроліт. Зразки  $\alpha$ - $ZnP_2$  були поміряні як в неполяризованому світлі, так і при векторах поляризації світлової хвилі  $\hat{e} \perp \vec{c}$  і  $\hat{e} \parallel \vec{c}$ .

В досліджуваному діапазоні енергій типічний спектр електровідбивання  $\alpha$ - $ZnP_2$ , поміряний в неполяризованому світлі при 300 К, складається із семи смуг (рис. 1а і рис. 1б).

Найбільш довгохвильова смуга розміщена при  $\hbar\omega = 2,634$  еВ (рис. 1а) і відповідає першим прямим дозволеним переходам (переходи  $E_0$  в позначеннях



**Рис. 1** Спектр електровідбивання  $\alpha$ - $ZnP_2$  в області оптичного переходу  $E_0$ (а) і в більш високоенергетичній області (б). Електроліт 1 N KCl.  $T = 300$  К.

[12]). В [13,14] показано, що при енергії  $E$ , яка менша енергії критичної точки  $E_0$  відбувається зсув краю поглинання в сторону менших енергій на величину

$$\hbar\theta = \left( e^2 F^2 \hbar^2 / 2\mu \right)^{1/3}$$

, де  $\hbar\theta$  – характерний параметр теорії ефекту Келдиша-Франца (електрооптична енергія);  $\mu^{-1} = (m_c^*)^{-1} + (m_p^*)^{-1}$  – обернена приведена ефективна маса;  $m_c^*$  і  $m_p^*$  – ефективні маси відповідно електронів і дірок, які беруть участь в розглядуваному оптичному переході. Це впливає із фундаментального принципу фізики – принципу невизначеностей Гейзенберга для координати  $\Delta x$  і імпульсу  $\Delta p$  ( $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$ ). Додаткова енергія  $\hbar\theta$ , яку набуває квантово-механічна частинка з приведеною ефективною масою  $\mu$ , оскільки в оптичному переході приймає участь пара електрон і дірка, в однорідному електричному полі  $F$  дорівнює

$$\hbar\theta = \frac{(\Delta p)^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu(\Delta x)^2}. \quad (1)$$

З іншої сторони в електричному полі  $F$  для квантово-механічної частинки при зміщенні на величину  $\Delta x$  додаткову енергію  $\hbar\theta$  можна записати

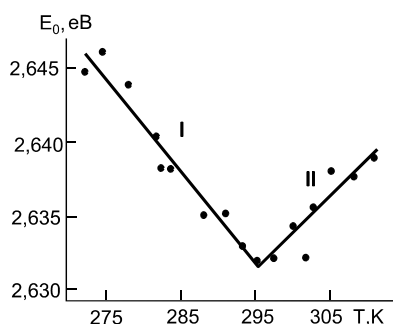
$$\hbar\theta = eF \cdot \Delta x. \quad (2)$$

Визначивши із співвідношення (2)  $\Delta x$  і підставивши у формулу (1) отримуємо

$$\hbar\theta = \frac{\hbar^2}{2\mu \left(\frac{\hbar\theta}{eF}\right)^2}. \quad (3)$$

Із формули (3) виходить величина  $\hbar\theta$ , яка приведена вище. Таким чином ділянка на рис. 1а при  $E < E_0$  це не що інше, як прояв ефекту Келдиша-Франца.

На рис. 2 приведена температурна залежність  $E_0$  в області 273-315 К.



**Рис. 2.** Температурна залежність енергії оптичного переходу  $E_0$  в  $\alpha$ - $ZnP_2$ .

Вона складається із двох ділянок. По нахилу ділянки I визначено температурний коефіцієнт  $dE_0/dT = (-6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  eV/K, який виявляється близьким до значення  $-6,9 \cdot 10^{-4}$  eV/K, розрахованого в інтервалі 77-293 К по даним роботи [15]. Цікавим моментом є наявність ділянки II на залежності  $E_0(T)$ , яка починається при  $T = 295$  К, яку у відповідності з рентгенографічними даними [16] можна пояснити фазовим переходом типу співмірна-неспівмірна фаза в кристалічній структурі  $\alpha$ - $ZnP_2$  з утворенням солітонів.  $dE_0/dT$  ділянки II складає  $4,579 \cdot 10^{-4}$  eV/K.

В перших дослідженнях крайового поглинання [17], а також в роботі [18] зроблено висновок про наявність непрямого краю при енергії рівній 2,05 eV. Але в роботах [15,19] оптичні переходи з цією енергією інтерпретуються як прямі, а для непрямого краю приведено значення 1,65 eV. В області 1,3-2,0 eV ніяких особливостей в спектрах електровідбивання досліджених зразків не помічено. В літературі були наявні дані про максимум фотопровідності при  $\hbar\omega = 1,65$  eV [19] і відповідній їй смузі поглинання, обумовленої згідно [20] переходами типу акцепторний рівень – зона провідності. В досліджених кристалах концентрація локалізованих домішкових рівнів значно менша в порівнянні з ефективною густиною станів носіїв в зонах і домішкові смуги електровідбивання можна спостерігати або при суттєвому підсиленні електровідбивання за рахунок багаторазових

відбивань світла в кристалі [21], або при наявності модуляції заповнення домішкових станів [22]. Два цих ефекти в умовах експерименту не проявились.

В спектрах електровідбивання спостерігався слабкий пік поблизу 2,08 eV, зареєстрований лише в спектрі декількох зразків із великої кількості досліджених зразків з  $\rho = 10^3$ - $10^4$  Ом см. Суттєво, що амплітуда цього піку була значно менша амплітуди більш короткохвильових осциляцій електровідбивання. Крім того, уже при незначному погіршенні відбиваючої поверхні із-за протікання на ній електрохімічних реакцій пік електровідбивання при 2,08 eV зникає. Але оскільки відтворюваності експериментального результату немає, то на рис. 1а даний пік не зображено. На основі цього зроблено припущення, що він обумовлений непрямыми переходами, підсиленими екситонною взаємодією, які проявляються в спектрі електровідбивання внаслідок відбивання світла від тильної грані зразка. Слід відмітити, що непрямі переходи в спектрах електровідбивання не спостерігаються, оскільки

сигнал електровідбивання  $\frac{\Delta R}{R}$  дорівнює приблизно  $10^{-8}$  (сила осцилятора непрямого оптичного переходу в декілька разів менша, ніж сила осцилятора для прямого оптичного переходу), що знаходиться за межею порогу чутливості реєструючої схем.

Отримані по спектрам електровідбивання, як в неполяризованому світлі, так і при векторах поляризації світлової хвилі  $\hat{\epsilon} \perp \hat{c}$  і  $\hat{\epsilon} \parallel \hat{c}$  енергії більш високоенергетичних переходів складають 3,03; 3,25; 3,55; 3,8; 4,2 і 4,5 eV. Слід відмітити, що сусідні смуги електровідбивання сильно перекриваються, в результаті чого вибір домінуючих екстремумів проблематичний. Тим не менше в границях виникаючої помилки розрахунку дані енергії узгоджуються з отриманими по спектрам відбивання [15]. Поляризаційні залежності піків електровідбивання співпадають з приведеними в [15] для відповідних смуг відбивання.

Використовуючи зв'язок ефекту електровідбивання з нелінійними оптичними явищами [23] оцінено внесок внутрізонної поляризації електронів розглянутих вище критичних точок зонної структури в нелінійну оптичну сприйнятливості третього порядку  $\chi^{(3)}$ . Згідно [23]

$$\Delta\epsilon_1(0) = 4\pi \left[ F\chi^{(2)} + F^2\chi^{(3)} \right]. \quad (4)$$

Для кристалів із центром інверсії  $\chi^{(2)} = 0$ . В даній роботі оцінку  $\chi^{(3)}$  зроблено по формулі  $\chi^{(3)} = \Delta\epsilon_1(0)/4\pi F^2$ , де  $\Delta\epsilon_1(0)$  – зміна дійсної компоненти статичної діелектричної проникності в електричному полі  $F$ , яку можна вирахувати по спектру електровідбивання шляхом чисельного інтегрування двох співвідношень Крамерса-Кроніга. Згідно [7] дійсну частину діелектричної проникності матеріалу  $\epsilon_1(E)$  та уявну частину діелектричної проникності  $\epsilon_2(E)$  можна записати за допомогою співвідношень:

$$\varepsilon_1(E) - 1 = \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{E_i \varepsilon_2(E_i) dE_i}{E_i^2 - E^2} \quad (5)$$

$$\varepsilon_2(E) = -\frac{2E}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(E_i) dE_i}{E_i^2 - E^2} \quad (6)$$

Зміна уявної частини діелектричної проникності  $\Delta\varepsilon_2(E, F)$  в електричному полі  $F$  дорівнює

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_2(E, F) &= \varepsilon_2(E, F) - \varepsilon_2(E, 0) = \\ &= -\frac{2E}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\Delta\varepsilon_1(E_i, F) dE_i}{E_i^2 - E^2} \end{aligned} \quad (7)$$

Звідси отримуємо зміну дійсної частини діелектричної проникності  $\Delta\varepsilon_1(E, F)$  в електричному полі  $F$  при енергії  $E = 0$

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_1(0, F) &= \varepsilon_1(0, F) - \varepsilon_1(0, 0) = \\ &= \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{dE_i}{E_i} \Delta\varepsilon_2(E_i) \end{aligned} \quad (8)$$

Розрахунок  $\chi^{(3)}$  виконаний для постійних по спектру модельних параметрів  $n$  і  $k$ . Для типічних в цій області значень  $n = 3,4 - 3,6$ ;  $k = 1,0 - 1,7$  отримано  $\chi^{(3)} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-2}$ .

Таким чином в приповерхневому шарі  $\alpha\text{-ZnP}_2$  в спектрах електровідбивання, поміряних в енергетичному діапазоні 1,3-5 еВ по електролітичній методиці і при температурі 273-315 К міститься інформація про такі оптичні та фізичні явища, як прояв екситонів; ефекту Келдиша-Франца при енергії  $E$ , яка менша енергії критичної точки  $E_0$ ; ефекту електровідбивання при енергії  $E$  більшій енергії критичної точки  $E_0$ ; фазовий перехід типу співмірна-неспівмірна фаза в кристалічній структурі  $\alpha\text{-ZnP}_2$  з утворенням солітонів. Основні результати роботи наступні:

1. Найбільш довгохвильова смуга в  $\alpha\text{-ZnP}_2$  при  $T = 300 \text{ К}$  розміщена при  $\hbar\omega = 2,634 \text{ еВ}$  і відповідає першим прямим дозволеним переходам  $E_0$ . Енергії більш високоенергетичних переходів складають 3,03; 3,25; 3,55; 3,8; 4,2; 4,5 еВ.

2. Слабкий пік електровідбивання поблизу 2,08 еВ, який реєструється у малій кількості проміряних зразків обумовлений непрямыми переходами, підсиленими екситонною взаємодією, які проявляються в спектрі електровідбивання внаслідок відбивання світла від тильної грані зразка.

3. Температурна залежність  $E_0$  в області 273-315 К складається із двох ділянок, по нахилам яких визначені температурні коефіцієнти  $dE_0/dT$ . Для першої ділянки  $dE_0/dT = (-6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ еВ/К}$ , для другої ділянки, яка починається при  $T = 295 \text{ К}$   $dE_0/dT = 4,579 \cdot 10^{-4} \text{ еВ/К}$ .

4. Зміна  $dE_0/dT$  при  $T = 295 \text{ К}$  пов'язується з фазовим переходом типу співмірна-неспівмірна фаза в кристалічній структурі  $\alpha\text{-ZnP}_2$  з утворенням солітонів.

5. Оцінено внесок внутрізонної поляризації електронів розглянутих критичних точок зонної структури  $\alpha\text{-ZnP}_2$  в нелінійну оптичну сприйнятливості третього порядку  $\chi^{(3)} = \Delta\varepsilon_1(0)/4\pi F^2 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-2}$ . Даний результат означає, що дифосфід цинку тетрагональної модифікації можна ефективно використати для виготовлення оптичних модуляторів світла.

- [1] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Електроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, Киев. 302 с. (1980).
- [2] Ю.В. Воробьев, В.Н. Добровольский, В.И. Стриха. *Методы исследования полупроводников*. Вища школа, Киев, 232 с. (1988).
- [3] А.О. Волков, О.А. Рябушкин. Радиочастотно – оптический модуляционный спектроскоп для исследования полупроводниковых структур // *Приборы и техника эксперимента*, (5), сс. 121-125 (2001).
- [4] Р.В. Кузьменко, В.А. Ганжа, Э.П. Домашевская, В. Кирхер, Ш. Хильдебрандт. Обобщенная многослоевая модель для количественного анализа электромуляционных компонент спектров электроотражения и фотоотражения полупроводников в области фундаментального перехода  $E_0$  // *ФТП*, **34**(9), сс. 1086-1092 (2002).
- [5] Г.П. Пека, В.І. Стріха. *Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках*. Либідь, Київ. 238 с. (1992).
- [6] М. Кардона. *Модуляционная спектроскопия*. Мир, М. 416 с. (1972).
- [7] М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит, М. 560 с. (2002).
- [8] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника. Справочник*. Наукова думка, К. 704 с. (1975).
- [9] А.В. Новоселова, В.Б. Лазарев. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник*. Наука, М. 339 с. (1979).
- [10] В.И. Гавриленко, А.М. Греков, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник*. Наукова думка, К. 608 с. (1987).
- [11] В.О. Зуев, Л.М. Гориня, Г.О. Сукач, Ю.В. Крюченко, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Прояв екситонів в приповерхневих шарах шоткі кристалів  $\beta\text{-ZnP}_2$  // *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**(1), сс. 17-20(2006).

- [12] M. Cardona. Optical properties of semiconductors at energies above the fundamental absorption edge. – *In: Physics of semiconductors: Proc. 7<sup>th</sup> Intern. Conf. on the phys. Of semiconductors*, Paris, 19-24 July 1964. Paris etc.: Acad. Press, pp. 181-196 (1964).
- [13] Л.В. Келдыш. О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов // *Журн. эксперим. и теорет. Физики*, **34**(5), сс. 1138-1141 (1958).
- [14] W. Franz. Einflusseines elektrischen Felden auf eine optische Absorptionskante // *Z. Naturforschung*, **13**(6), pp. 484-489 (1958).
- [15] V.V. Sobolev, N.N. Syrбу, T.N. Sushkevich. Energy band structure of tetragonal crystals ZnP<sub>2</sub> and CdP<sub>2</sub> // *Phys. Status solidi B*, **43**(1), pp. 73-81 (1971).
- [16] А.У. Шелег, В.В. Зарицкий. Исследование последовательности фазовых переходов соизмеримая-несоизмеримая-соизмеримая фаза в  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> рентгенографическим методом // *Письма в ЖЭТФ*, **39**(4), сс. 166-169 (1984).
- [17] I.J. Hegyi, E.E. Loebner, E.W. Poor, J.G. White. Two crystal forms of ZnP<sub>2</sub>, their preparation and optoelectronic properties. // *J. Phys. And Chem. Solids*, **24**(2), pp. 333-337 (1963).
- [18] И.С. Горбань, А.К. Ткаченко, И.И. Тычина, М.В. Чукичев. Люминесценция кристаллов дифосфида цинка, возбужденная электронным пучком // *ФТП*, **12**(9), сс. 1801-1806 (1978).
- [19] V.V. Sobolev, N.N. Syrбу. Anisotropy of edge absorption and photoluminescence of tetragonal ZnP<sub>2</sub> and CdP<sub>2</sub> single crystals // *Phys. Status solidi B*, **43**(1), pp. K87-K91 (1971).
- [20] И.С. Горбань, В.П. Грищук, Л.С. Марценюк, А.В. Слободянюк, З.З. Ярчук. Спектры поглощения тетрагональных кристаллов n-типа // *ФТП*, **13**(10), сс. 1985-1989 (1979).
- [21] В.Б. Попов, Б.М. Булах, В.А. Тягай. Примесное электропоглощение и электроотражение монокристаллов CdSe // *ФТП*, **8**(11), сс. 2265-2267 (1974).
- [22] M. Cardona, K.L. Shaklee, F.H. Pollak. Electroreflectance at a semiconductor-electrolyte interface // *Phys. Rev.*, **154**(3), pp. 696-720 (1967).
- [23] D.E. Aspnes Nonlinear optical susceptibilities from electroreflectance moments analysis // *Phys. Rev. Lett.*, **26**(23) pp. 1429-1432 (1971).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, O.V. Stronski

## Optical and Physical Phenomena in Subsurface Layer $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub>

*Institute of Semiconductor Physics after V.E.Lashkaryov NAS Ukraine, 03028,  
Kyiv, Prospect Nauki 41, e-mail: [gentsar@isp.kiev.ua](mailto:gentsar@isp.kiev.ua)*

The electroreflectance spectra of  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> with the specific resistance  $\rho = 10^3$ - $10^4$  ohm·cm were investigated using the electrolytic method in the energy range 1,3-5 eV, at temperature 273-315 K as in non-polarized light, as well at polarization vectors  $\hat{e} \perp \vec{c}$  and  $\hat{e} \parallel \vec{c}$ . It was shown, that the most long wavelength band is placed near  $\hbar\omega = 2,634$  eV ( $T = 300$  K) and corresponds to the first direct allowed transitions  $E_0$ . The energies of the more high-energetic transitions consists 3,03; 3,25; 3,55; 3,8; 4,2; 4,5 eV. The weak electroreflectance peak near 2,08 eV, which is registered in the small quantity of the measured samples is determined by the indirect transitions, enhanced by the exciton interaction, which are pronounced in the electroreflectance spectra due to light reflection from backside of the sample. The temperature dependence of  $E_0$  in the region 273-315 K consists from two parts, using the slopes of which the temperature coefficients  $dE_0/dT$  were determined. For the first part  $dE_0/dT = (-6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  eV/K, for the second which begins at  $T = 295$  K  $dE_0/dT = 4,579 \cdot 10^{-4}$  eV/K. The change of  $dE_0/dT$  at  $T = 295$  K is connected with the phase transition of the commensurable - non-commensurable phase in the crystalline structure  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> with the creation of solitons. The contribution of the intraband polarization of the electrons of the considered critical points of the zone structure of  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> into non-linear optical susceptibility of the third order was estimated as  $\chi^{(3)} = \Delta\epsilon_1(0)/4\pi F^2 = 2 \cdot 10^{-18}$  m<sup>2</sup>·V<sup>-2</sup>.