

УДК 621.315.592

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФОСИДА ЦИНКА И КАДМИЯ В ОБЛАСТИ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

© Ю.И.Польгалов, А.С.Поплавной, В.Е.Тупицын

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

(Получена 11 июля 1994 г. Принята к печати 28 марта 1995 г.)

Методом эмпирического псевдопотенциала с учетом реальной кристаллической структуры проведен расчет энергетической зонной структуры Zn_3P_2 и Cd_3P_2 . Исследовано влияние тетрагонального сжатия и смещения атомов Cd и P из флюоритных позиций на зонную структуру Cd_3P_2 , Zn_3P_2 . Из расчета следует, что Cd_3P_2 является прямозонным полупроводником — на крае поглощения должны проявляться три поляризованных структуры A, B, C в оптических спектрах, аналогичные соответствующим структурам в спектрах тройных прямозонных полупроводников $A^{II}B^{IV}C_2^V$. Zn_3P_2 является либо псевдопрямозонным, либо непрямозонным полупроводником со сложным устройством валентной зоны и зоны проводимости в окрестности запрещенной зоны.

Разнообразные применения материалов $A_3^{II}B_2^V$ — лазеры (Cd_3P_2), датчики Холла и тепловые приемники (Cd_3As_2), фотовольтаические устройства (на основе Zn_3P_2) [1,2] — привлекают к ним внимание исследователей и требуют детальных теоретических и экспериментальных исследований их зонных спектров. В [3] методом эмпирического псевдопотенциала проведен расчет зонной структуры Zn_3P_2 и Cd_3P_2 в флюоритном приближении, когда реальный кристалл $[Zn(Cd)]_3P_2$ заменяется виртуальным $[Zn(Cd)]_{2,25}P_2$ с решеткой флюорита при заполнении катионной подрешетки Zn(Cd) псевдоатомами. В этой модели зонная структура Cd_3P_2 оказалась аналогичной зонной структуре прямозонных алмазоподобных полупроводников $A^{III}B^V$ (InAs, GaAs), а зонная структура Zn_3P_2 подобна зонной структуре таких непрямозонных полупроводников $A^{III}B^V$, как AlAs, GaP, AlP (с вершиной валентной зоны в центре зоны Бриллюэна и дном зоны проводимости в точке X зоны Бриллюэна флюорита). Качественный анализ, проведенный в [3], показывает, что различие гипотетической и реальной структуры фосфида может привести к значительному уменьшению расчетных энергий межзонных переходов, особенно вблизи края поглощения (в ~ 1.5 раза).

В данной работе расчет зонной структуры фосфидов по методу эмпирического псевдопотенциала проводится с учетом их реальной кристаллической структуры; полученные результаты используются для обсуждения оптических свойств этих материалов вблизи края поглощения.

1. Метод расчета

Кристаллическая структура и кристаллические характеристики соединений типа $A_3^{II}B_2^V$ (пространственная группа $D_{4h}^{15} - Zn_3P_2, Cd_3P_2, Zn_3As_2, Cd_3As_2$) приведены в [4,5].

Наш подход к расчету зонной структуры дифосфидов цинка и кадмия основан на выборе эффективного базиса. Соответствующая процедура [6] заключается в следующем. С учетом близости кристаллической структуры дифосфидов к флюоритной сначала диагонализуется матрица псевдогамильтониана реального кристалла в базисе плоских волн $|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}\rangle$, где \mathbf{G} — векторы обратной решетки флюорита; \mathbf{k}_i — точки зоны Бриллюэна флюорита, попадающие в соответствующие точки зоны Бриллюэна Cd_3P_2 . Далее, полученные в результате диагонализации функции

$$\varphi_n(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_n(\mathbf{k}_i + \mathbf{G}) |\mathbf{k}_i + \mathbf{G}\rangle \quad (1)$$

используются для представления искомых собственных функций $\Psi_m(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ псевдогамильтониана реального кристалла в виде разложения

$$\Psi_m(\mathbf{q}, \mathbf{r}) = \sum_i \sum_n A_n^{(m)}(\mathbf{q}, \mathbf{k}_i) \varphi_n(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}), \quad (2)$$

где \mathbf{q} — вектор из зоны Бриллюэна реального кристалла. Коэффициенты $A_n^{(m)}(\mathbf{q}, \mathbf{k}_i)$ находятся диагонализацией псевдогамильтониана дифосфида в базисе функций $\varphi_n(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$.

Расчет зонной структуры Cd_3P_2 и Zn_3P_2 проведен в центре зоны Бриллюэна, куда попадают следующие точки зоны Бриллюэна флюорита:

$$\begin{aligned} \Gamma &= (0, 0, 0); & \Delta &= (0, 0, \pi/c^*), & (0, 0, -\pi/c^*); \\ \Sigma &= (\pi/a^*, \pi/a^*, 0), & (-\pi/a^*, -\pi/a^*, 0), & (-\pi/a^*, \pi/a^*, 0), & (\pi/a^*, -\pi/a^*, 0); \\ L &= (\pi/a^*, \pi/a^*, \pi/c^*), & (-\pi/a^*, -\pi/a^*, \pi/c^*), & (-\pi/a^*, \pi/a^*, \pi/c^*), & (\pi/a^*, -\pi/a^*, \pi/c^*); \\ X &= (0, 0, 2\pi/c^*), & (2\pi/a^*, 0, 0), & (0, 2\pi/a^*, 0); \\ W &= (2\pi/a^*, 0, \pi/c^*), & (2\pi/a^*, 0, -\pi/c^*). \end{aligned} \quad (3)$$

В (3) учтен выбор базисных векторов прямой и обратной решетки дифосфидов,

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (1, 1, 0)a^*, & \mathbf{a}_2 &= (1, -1, 0)a^*, & \mathbf{a}_3 &= (0, 0, 1)c^*; \\ \mathbf{b}_1 &= 2\pi/a^*(1, 1, 0), & \mathbf{b}_2 &= 2\pi/a^*(1, -1, 0), & \mathbf{b}_3 &= \pi/c^*(0, 0, 1), \end{aligned} \quad (4)$$

где $a^* = a/\sqrt{2}$, $c^* = c/2$ (a и c — постоянные решетки дифосфидов).

Формфакторы псевдопотенциалов для Cd_3P_2 на векторах обратной решетки флюорита выбирались такими же, как в [3]; а для Zn_3P_2 — из GaP и ZnTe [7]. На промежуточных значениях векторов \mathbf{G} обратной решетки дифосфидов атомные псевдопотенциалы аппроксимировались кубическими сплайнами. При $\mathbf{G} = 0$ атомные формфакторы получились равными $-(2/3)E_F$ [7], где E_F — энергия Ферми свободного газа валентных электронов.

Достаточная устойчивость относительного положения энергетических уровней валентной полосы в окрестности дна зоны проводимости (изменение ~ 0.05 эВ) была достигнута при учете ~ 7 функций $\varphi_n(\mathbf{k}_i, \mathbf{r})$ для каждой точки \mathbf{k}_i . Порядок матрицы оказался равным 112.

2. Зонная структура и оптические свойства Zn_3P_2 и Cd_3P_2 вблизи края поглощения

2.1. Cd_3P_2 . Мы исследовали влияние тетрагонального сжатия и смещения атомов Cd и P из флюоритных позиций на зонную структуру Cd_3P_2 . С этой целью был проведен расчет в следующих четырех вариантах:

- а) $a^* = c^* = 6.187 \text{ \AA}$ [3], атомы Cd и P занимают флюоритные позиции в элементарной ячейке;
- б) $a^* = c^*$, атомы Cd и P смещены из флюоритных позиций в соответствии с реальной геометрией Cd_3P_2 ;
- в) $a^* = 6.194 \text{ \AA}$, $c^* = 6.150 \text{ \AA}$ [4], атомы Cd и P занимают флюоритные позиции;
- г) $a^* = 6.194 \text{ \AA}$, $c^* = 6.150 \text{ \AA}$, атомы Cd и P находятся в позициях, отвечающих реальной геометрии.

Результаты расчета зонных параметров (ширины запрещенной зоны E_g , кристаллического расщепления вершины валентной зоны $\Delta_{cr} = E_v(\Gamma_{10}) - E_v(\Gamma_4)$ Cd_3P_2 , а также его флюоритного аналога $\text{Cd}_{2.25}\text{P}_2$) приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены вклады состояний Γ , Δ_z , Σ , L , X и W флюоритного аналога $\text{Cd}_{2.25}\text{P}_2$ в состояния валентной полосы и зоны проводимости Cd_3P_2 .

Из табл. 1 видно, что в флюоритном аналоге $\text{Cd}_{2.25}\text{P}_2$ однократный уровень Γ_4^v оказывается в вершине валентной полосы за счет как тетрагонального сжатия (варианты в, г), так и смещения атомов Cd и P из флюоритных позиций (варианты а, б), причем эти факторы действуют в одну сторону (см. табл. 1, вариант г). Однако из-за сильного

Таблица 1. Рассчитанные зонные параметры E_g , Δ_{cr} (в эВ) Cd_3P_2 и его флюоритного аналога $\text{Cd}_{2.25}\text{P}_2$ (четыре варианта)

Варианты	Cd_3P_2		$\text{Cd}_{2.25}\text{P}_2$	
	E_g	Δ_{cr}	E_g	Δ_{cr}
а	0.820	0.079	0.907	0.0
б	0.638	0.208	0.824	-0.027
в	0.832	0.065	0.900	-0.020
г	0.644	0.199	0.816	-0.047

Таблица 2. Вклад (в %) состояний Γ , Δ_z , Σ , L , X , W флюоритного аналога $\text{Cd}_{2.25}\text{P}_2$ в состояния, отвечающие уровням энергии валентной зоны и зоны проводимости Cd_3P_2 (центр зоны Бриллюэна)

Номер состояния	Энергия уровня, эВ	Флюоритные состояния						
		Γ	Δ_z	Σ	L	X	W	
64v	(Г ₁₀)	0.0	85.9	10.6	1.4	1.0	0.8	0.3
63v								
62v	(Г ₄)	-0.2000	95.0	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0
61v	(Г ₃)	-0.2136	0.0	6.8	42.8	50.4	0.0	0.0
60v								
1c	(Г ₁)	0.6440	97.5	1.9	0.6	0.0	0.7	0.0
2c	(Г ₉)	1.4870	0.0	1.8	0.6	0.0	97.6	0.0
3c								

смешивания флюоритных состояний Γ_5^v и Δ_z^v двукратный уровень Γ_{10}^v (см. табл. 2) во всех четырех вариантах попадает в вершину валентной полосы Cd_3P_2 . Из табл. 2 видно, что к однократному уровню Γ_4^v валентной полосы Cd_3P_2 примыкает двукратный уровень Γ_9^v (зазор между ними ~ 0.01 эВ), формируемый сильно смешанными состояниями L и Σ флюорита. Расчет в геометрии варианта *в* дает зазор между этими уровнями ~ 0.2 эВ. Таким образом, смещение катионов и анионов из флюоритных позиций приводит к сближению этих уровней.

Из расчета следует, что Cd_3P_2 имеет стандартное устройство вершины валентной зоны и дна зоны проводимости, характерное для одноосно-сжатых прямозонных алмазоподобных полупроводников [8]. Дно зоны проводимости на 99% имеет симметрию Γ_1^c флюорита. Ближайший от дна зоны проводимости уровень типа X_1^c находится на расстоянии ~ 0.9 эВ.

Таким образом, Cd_3P_2 является прямозонным полупроводником с простым устройством дна зоны проводимости. Наличие лазерного эффекта [9] в Cd_3P_2 непосредственно свидетельствует о том, что длинноволновое собственное поглощение Cd_3P_2 обусловлено прямыми межзонными переходами. Значения оптических матричных элементов $M^{(\perp)}(\Gamma_{10}^v \rightarrow \Gamma_1^c) = 0.174$ а.е., $M^{(\parallel)}(\Gamma_4^v \rightarrow \Gamma_1^c) = 0.206$ а.е. для межзонных переходов в окрестности запрещенной зоны ($M_{v,c}^{(\perp,\parallel)} \equiv |\langle \Psi_c | -i\hbar\nabla_{(\perp,\parallel)} | \Psi_v \rangle|^2$) для перпендикулярной (\perp) и параллельной (\parallel) поляризации света (относительно тетрагональной оси кристалла) являются типичными для соответствующих переходов в тройных прямозонных алмазоподобных полупроводниках [10]. Отсюда следует, что наблюдаемые в прямозонных полупроводниках $A^{II}B^{IV}C_2^V$ структуры *A*, *B*, *C* в модуляционных спектрах должны проявляться и в случае Cd_3P_2 .

2.2. Zn_3P_2 . Расчет зонной структуры проведен в геометрии, отвечающей вариантам *в* и *г*. Он показывает, что валентная зона и зона проводимости в окрестности запрещенной щели имеют сложное устройство. Так, в отличие от Cd_3P_2 между двукратным уровнем Γ_{10}^v и одно-

Таблица 3. Рассчитанные энергии (в эВ) зона-зонных переходов в Zn_3P_2 , а также (в скобках) поляризация и величина квадрата модуля $M_{v,c}^{(\perp, \parallel)}$ соответствующего оптического матричного элемента (в 10^4 а.е.)

Номер уровня	1с (Γ_1)	2с, 3с (Γ_9)	4с ($\Gamma_{2,4,6,8}$)	5с ($\Gamma_{3,5,7}$)	6с ($\Gamma_{3,5,7}$)	7с ($\Gamma_{2,4,6,8}$)
64v (Γ_{10})	(\perp , 75)	(\parallel , 35)	(Запр.)	(\perp , 850)	(\perp , 12)	(Запр.)
63v	1.23	1.45	1.52	1.55	1.58	1.60
62v (Γ_9)	(Запр.)	(Запр.)	(\perp , 260)	(Запр.)	(Запр.)	(\perp , 16)
61v	1.39	1.60	1.68	1.71	1.73	1.75
60v (Γ_4)	(\parallel , 292)	(\perp , 16)	(Запр.)	(Запр.)	(Запр.)	(Запр.)
	1.64	1.85	1.93	1.96	1.99	2.00

Примечание. (Запр.) означает запрещенный переход.

кратным Γ_4^v оказывается двукратный уровень Γ_9^v . В геометрии варианта *в* этот уровень находится на расстоянии ~ 0.1 эВ от уровня Γ_4^v . Таким образом, установленное относительное расположение валентных уровней Γ_{10}^v , Γ_9^v и Γ_4^v обусловлено смещением катионов и анионов из флюоритных позиций. Тенденция сближения уровня Γ_9^v с уровнем Γ_4^v из-за смещения катионов и анионов отмечалась выше для Cd_3P_2 .

Из расчета следует, что дно зоны проводимости Zn_3P_2 на 72% образовано состояниями $X_{x,y,z}$ флюорита с большой примесью (20%) Δ_z -состояний; на расстоянии ~ 0.2 эВ от дна зоны проводимости располагается группа минизон в интервале ~ 0.15 эВ, образованных смесью

Таблица 4. Энергия оптических переходов в Zn_3P_2 [16]

Температура, К	Энергия, эВ			
	[12]	[11]	[14]	[15]
300	<i>P</i> 1.30	<i>P</i> 1.6	<i>P</i> 1.315	<i>P</i> 1.32
	<i>P</i> 1.44		<i>P</i> 1.46	<i>P</i> 1.49
	<i>P</i> 1.61		<i>P</i> 1.505	<i>P</i> 1.6
	<i>P, R</i> 1.84		<i>R</i> 1.84	<i>P</i> 1.8
80	<i>P</i> 1.32		<i>P</i> 1.335	<i>P</i> 1.34
	<i>P</i> 1.46		<i>P</i> 1.50	<i>P</i> 1.63
	<i>P</i> 1.72		<i>P</i> 1.645	
	<i>P, R</i> 2.0			<i>P</i> 2.0
5			1.335	
			1.51	
			1.685	

Примечание. *P, R* означают, что значение получено из измерения фототовета или отражения соответственно.

состояний Γ , Σ , L , X , Δ_z флюорита. Переходы, как показывает расчет (табл. 3), в области края поглощения имеют резкую поляризационную зависимость. Переход $\Gamma_{10}^v \rightarrow \Gamma_1^c$ из вершины валентной зоны на дно зоны проводимости с поляризацией (\perp) имеет интенсивность, на порядок (или в несколько раз) меньшую, чем интенсивность близких по энергии переходов

$$\Gamma_4^v \rightarrow \Gamma_1^c(\parallel), \quad \Gamma_{10}^v \rightarrow \Gamma_{3,5,7}^c(\perp), \quad \Gamma_9^c \rightarrow \Gamma_{2,4,6,8}^c(\perp).$$

Экспериментально край поглощения Zn_3P_2 исследовался в работах [11–15]. Измерение коэффициента поглощения монокристаллических образцов в широкой области температур $5 \div 300$ К выполнено в [14]. В [12] измерения края поглощения проведены при 300 и 80 К, в [11,13] — при 300 К. В [11,12] предполагается, что край поглощения является прямым. В [16] фундаментальная часть края поглощения хорошо описывается прямыми межзонными переходами в простой параболической двухзонной модели: $\alpha(\hbar\omega - E_g^d)^{1/2}$, где ω — частота излучения, E_g^d — прямой энергетический зазор. В табл. 4 [16] приведены экспериментальные значения энергий оптических переходов в области края поглощения. Сопоставление табл. 3 и 4 показывает, что установленная модель зон Zn_3P_2 коррелирует с экспериментальными данными. Слабые по интенсивности псевдопрямые переходы $\Gamma_{10}^v \rightarrow \Gamma_1^c$ отвечают структурам оптических спектров в области $1.3 \div 1.5$ эВ, а на порядок более интенсивные переходы $\Gamma_4^v \rightarrow \Gamma_1^c$, $\Gamma_{10}^v \rightarrow \Gamma_{3,5,7}^c$, $\Gamma_9^v \rightarrow \Gamma_{2,4,6,8}^c$ отвечают полосам в области $1.6 \div 1.7$ эВ.

Список литературы

- [1] W. Zdanowicz. Fizyki Postery, **26**, 613 (1975).
- [2] B. Dowgiallo-Plenkiewicz, P. Plenkiewicz. Phys. St. Sol. (b), **94**, K57 (1979).
- [3] P.J. Lin-Chang. Phys. St. Sol. (b), **43**, 33 (1971).
- [4] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы A^2B^5* (М., Наука, 1978).
- [5] M. Stakelberg, P. Paulus. Z. Phys. Chem., **23**, 427 (1935).
- [6] Ю.И. Польшгалов, А.С. Поплавной. ФТП, **24**, 328 (1990).
- [7] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. *Теория псевдопотенциала* (М., Мир, 1973).
- [8] А.С. Поплавной, Ю.И. Польшгалов, В.А. Чалдышев. Изв. вузов СССР. Физика, вып. 7, 17 (1970).
- [9] S.G. Boshop, W.J. Moore, E.M. Svinggard. Appl. Phys. Lett., **15**, 12 (1969).
- [10] Ю.И. Польшгалов, А.С. Поплавной. Деп. ВИНТИ, N3971-1391 (1991).
- [11] E.A. Fagen. J. Appl. Phys., **50**, 6505 (1979).
- [12] V.V. Sobolev, N.N. Syrбу. Phys. St. Sol. (b), **64**, 4327 (1974).
- [13] L.W. Zdanowicz, D.P. Zdanowicz, K. Kloc. Acta Phys. Pol., **A57**, 159 (1980).
- [14] J.M. Pawlikowski, J. Misiewicz, N. Mirowska. J. Phys. Chem. Sol., **40**, 1027 (1979).
- [15] J.M. Pawlikowski, N. Mirowska, P. Becla, F. Krolicki. Sol. St. Electron., **23**, 755 (1980).
- [16] J.M. Pawlikowski. Infrared Phys., **21**, 181 (1981).

Редактор Л.В. Шаронова

Band structure and optical properties of zinc and cadmium diphosphides in the absorption edge range

Yu.I. Polygalov, A.S. Poplavnoi, V.E. Tupitsin

Kemerovo University, 650043 Kemerovo, Russia

Energy band structure of Zn_3P_2 and Cd_3P_2 has been calculated by an empirical pseudopotential technique taking into account the real crystal structure. According to it, Cd_3P_2 is a direct band semiconductor; the three polarized structures A , B , C , which occur at the absorption edge, are similar to those in $A^2B^4C_2^5$ semiconductors. Zn_3P_2 is either a pseudodirect band semiconductor or an indirect one having a complex structure of both the valence and conduction bands in the vicinity of the band gap.
