

Электронная и кристаллическая структура изоморфных ZnP_2 и CdP_2

© К.Б. Алейникова, А.И. Козлов*, С.Г. Козлова*, В.В. Соболев**

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

*Международная лаборатория высокотемпературной сверхпроводимости
и твердотельной электроники Академии наук Молдавии,
МД2028 Кишинев, Молдавия

**Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

E-mail: kozlov@lises.asm.md

(Поступила в Редакцию 1 октября 2001 г.)

Проведены прецизионные исследования кристаллической структуры монокристаллов дифосфида цинка и дифосфида кадмия. Рассчитан полный комплекс фундаментальных оптических функций обоих кристаллов в области 2.2–5.3 eV. Диэлектрическая функция впервые разложена на компоненты. Установлены три основных параметра осцилляторов. Сопоставлены электронные структуры ZnP_2 и CdP_2 .

Анизотропные кристаллы ZnP_2 и CdP_2 давно изучаются благодаря своим необычным свойствам и возможностям применения в технике [1–3]. Они характеризуются большой величиной ширины запрещенной зоны E_g , механической и химической стойкостью, высокой оптической активностью [2,3]. Монокристаллы ZnP_2 и CdP_2 кристаллизуются в решетке с пространственной группой $P4_12_12 = D_4^4$. Для ZnP_2 была найдена энантиоморфная форма $P4_32_12 = D_4^8$. В элементарной ячейке восемь формульных единиц. Параметры решетки (a , c) приведены в [4–6]. В [7] показано, что основной фрагмент структуры дифосфидов цинка и кадмия — спектральные цепи фосфора, ориентированные вдоль направлений [100] и [010].

Зона Бриллюэна для этих тетрагональных кристаллов представляет собой прямоугольный параллелепипед. Особенности симметрии зон, законы дисперсии и правила отбора приведены в [8]. Расчеты зонной структуры методом псевдопотенциала описаны в [9–12]. Спин-орбитальное взаимодействие не учитывалось из-за малой величины ($\Delta E_{s.o.} < 0.05$ eV). Топология зон вблизи E_g практически не меняется при разных вариантах выбора псевдопотенциала. В оптимальном случае величина E_g оказалась равной 1.58 eV (ZnP_2) и 0.81 eV (CdP_2). Вершина валентной зоны в ZnP_2 расположена в точке Γ , край поглощения определяется прямыми запрещенными переходами. В CdP_2 вершина валентной зоны смещается в точку Z , поэтому реализуются не прямые переходы. В работе [13] расчеты зонной структуры CdP_2 выполнены с помощью метода присоединенных плоских волн. Оказалось, что точки Γ и Z сходны по энергетическому строению.

По данным [14] краевое поглощение в дифосфидах цинка и кадмия определяется непрямыми переходами, близко к ним расположены прямые переходы: $E_{gi} = 1.97$ eV, $E_{gd} = 2.30$ eV для ZnP_2 , $E_{gi} = 1.70$ eV, $E_{gd} = 2.11$ eV для CdP_2 . Спектры отражения ZnP_2 в поляризованном свете были исследованы в [15] при 77 и 300 K, спектры отражения CdP_2 были измерены толь-

ко для случая $E \perp c$ [8]. Эти спектры отличались сильным спадом отражения в области ближнего ультрафиолета из-за несовершенства образцов и методики измерений. Спектры отражения и термоотражения дифосфида кадмия для обеих поляризаций были изучены в [16], а спектры электроотражения ZnP_2 исследовались в [17], но только при комнатной температуре. Наиболее достоверные результаты получены в работах [12,18]. Прецизионная методика позволила измерять величину коэффициента отражения R с точностью до 0.5% и воспроизводимостью $\approx 0.03\%$. Измерения проводились в области энергий 2–5 eV при 80 и 293 K для двух поляризаций света ($E \perp c$ и $E \parallel c$). Образцы находились в вакууме, для исключения осаждения паров воды и масла использовались азотные ловушки. Анализ экспериментальных данных в [12] был выполнен для максимумов интегральных спектров отражения R , а не спектров поглощения или диэлектрической функции, т.е. не учитывались точные энергии и интенсивности полного набора оптических переходов. Это приводило к возможности многовариантной трактовки природы наблюдаемых пиков отражения. Для решения трудной задачи построения корректной зонной модели любого кристалла эффективным является исследование не одной из оптических функций (отражение), а полного их комплекса [19,20].

В настоящей работе приводятся результаты прецизионных исследований оптических спектров и атомной структуры, позволяющие получить более точные данные о геометрии химических связей и электронной структуре изоморфных кристаллов дифосфидов цинка и кадмия.

1. Рентгеноструктурные исследования

Экспериментальные данные для расчета кристаллических структур были получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре „Hilger & Watts“ (λ MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование).

Таблица 1. Длины связей (в Å) в кристаллах ZnP_2 и CdP_2

ZnP_2		CdP_2	
Zn–P ₁	2.3878	Cd–P ₁	2.579
Zn–P ₁	2.3899	Cd–P ₁	2.583
Zn–P ₂	2.4063	Cd–P ₂	2.581
Zn–P ₂	2.3555	Cd–P ₂	2.529
P ₁ –P ₂	2.1658	P ₁ –P ₂	2.171
P ₁ –P ₂	2.206	P ₁ –P ₂	2.203

Таблица 2. Валентные углы (в градусах) в ZnP_2 и CdP_2

ZnP_2		CdP_2	
P ₁ –P ₂ –Zn	109.07	P ₁ –P ₂ –Cd	110.10
P ₁ –P ₂ –Zn	104.48	P ₁ –P ₂ –Cd	103.35
P ₁ –P ₂ –P ₁	106.89	P ₁ –P ₂ –P ₁	109.82
Zn–P ₂ –Zn	115.8	Cd–P ₂ –Cd	110.18
Zn–P ₂ –P ₁	113.85	Cd–P ₂ –P ₁	115.66
Zn–P ₂ –P ₁	106.01	Cd–P ₂ –P ₁	106.97
P ₂ –Zn–P ₂	124.167	P ₂ –Cd–P ₂	125.06
P ₂ –Zn–P ₁	112.54	P ₂ –Cd–P ₁	114.8
P ₂ –Zn–P ₁	109.24	P ₂ –Cd–P ₁	110.5
P ₂ –Zn–P ₁	105.06	P ₂ –Cd–P ₁	104.26
P ₂ –Zn–P ₁	103.35	P ₂ –Cd–P ₁	100.21
P ₁ –Zn–P ₁	99.389	P ₁ –Cd–P ₁	97.83
Zn–P ₁ –Zn	108.35	Cd–P ₁ –Cd	107.26
Zn–P ₁ –P ₂	112.21	Cd–P ₁ –P ₂	114.11
Zn–P ₁ –P ₂	111.55	Cd–P ₁ –P ₂	110.68
Zn–P ₁ –P ₂	110.27	Cd–P ₁ –P ₂	110.47
Zn–P ₁ –P ₂	105.06	Cd–P ₁ –P ₂	103.00
P ₂ –P ₁ –P ₂	109.17	P ₂ –P ₁ –P ₂	110.68

Постоянные решетки для кристаллов пространственной группы $P4_12_12$ оказались равными 5.2768 (7) Å ($a = b$) и 19.753 (3) Å (c) для CdP_2 ; 5.0586 (7) Å и 18.506 (4) Å для ZnP_2 при 293 К. Структура ZnP_2 была уточнена в двух энантиоморфных пространственных группах. Для $P4_12_12$ фактор расходимости $\approx 3\%$ (число используемых отражений ≈ 2000). Форма $P4_32_12$ имеет несколько отличающиеся параметры решетки. Различить эти две структуры можно по вращению плоскости поляризации света, направленного на оси c . Структура CdP_2 была уточнена в группе $P4_12_12$ (фактор расходимости $\approx 3.4\%$, число используемых отражений ≈ 1000). Поэтому результаты приведены только для этой группы (табл. 1,2).

У обоих кристаллов по три независимых атома: P₁, P₂ и Zn (Cd). Они занимают три эквивалентные восьмикратные позиции. Цинк окружен четырьмя атомами фосфора (по два каждого сорта), а каждый атом фосфора связан с двумя атомами цинка и двумя атомами фосфора. После уточнения кристаллических структур дифосфидов цинка и кадмия связи P–P в фосфорных цепях стали практически идентичными связям P–P в черном кристаллическом фосфоре. Межатомные

расстояния Zn–P, Cd–P несколько меньше суммы их тетраэдрических радиусов [21], что, возможно, связано с наличием ионной составляющей связи. Наименьший валентный угол для ZnP_2 99.39° составляет для CdP_2 — 97.83°; наибольший угол соответственно равен 124.17 и 125.06°. Между другими углами тоже хорошая корреляция. Связи P–P в обоих кристаллах очень близки (разница всего в 0.003–0.005 Å). До прецизионных измерений связи P–P в CdP_2 полагались равными 2.157 и 2.227 Å, т.е. после уточнения их величины существенно изменились.

2. Расчеты оптических функций

На основе данных работ [12,18] при помощи соотношений Крамерса–Кронига [19] выполнены расчеты оптических функций для обоих кристаллов в области 2.2–5.3 eV в поляризованном свете. Данные в области прозрачности и в области 5–12 eV, необходимые для корректных вычислений, взяты из работ других авторов. Основные особенности функций при 80 и 293 К совпадают, однако при комнатной температуре все структуры выражены слабее, вплоть до исчезновения некоторых из них.

Были сопоставлены следующие функции: коэффициент отражения R ; мнимая и действительная части диэлектрической функции ϵ_2 и ϵ_1 ; коэффициент поглощения μ ; показатели преломления n и поглощения k ; интегральная функция связанной плотности состояний, умноженная на вероятность переходов, равная с точностью до постоянного множителя $\epsilon_2 E^2$; эффективное число валентных электронов n_{ef} , участвующих в переходах при данной энергии; эффективная диэлектрическая постоянная ϵ_{ef} ; дифференциальные (электрооптические) функции α и β ; фаза отраженного света θ , а также функции объемных и поверхностных плазмонов $-\text{Im}(\epsilon)^{-1}$ и $-\text{Im}(\epsilon + 1)^{-1}$. Все эти функции взаимосвязаны, однако каждая имеет и самостоятельное значение.

Особенности функций R подробно описаны в [8,12]. Форма функций n , ϵ_1 коррелирует и повторяет форму R в длинноволновой области, а затем наблюдается сильный спад, на фоне которого отчетливо видны только самые интенсивные структуры отражения. Функции k , ϵ_2 и в меньшей степени $\epsilon_2 E^2$ и μ в основном повторяют спектр отражения, особенно в случае $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, однако распределение интенсивностей несколько другое. Коэффициент поглощения достигает при 5 eV значения $0.9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (ZnP_2) и $1.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (CdP_2). Функции объемных и поверхностных плазмонов совпадают по форме, хотя несколько отличаются по абсолютной величине. В них проявляются все пики отражения, за исключением самых длинноволновых. Функции n_{ef} , ϵ_{ef} монотонно возрастают, не достигая в рассматриваемой области энергии насыщения. Дифференциальная

функция α монотонно убывает, несколько напоминая зависимость для n . Более сложная функция β вблизи E_g повторяет форму кривой R , а при $h\nu > 3.5$ eV антисимметрична ей.

На рис. 1–4 приведены спектральные зависимости функций ε_1 и ε_2 при 80 К для обоих кристаллов при двух поляризациях света ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). Четко проявляется оптическая анизотропия исследуемых кристаллов. Ясно видны отличия в ходе кривых мнимой и действительной компонент диэлектрической проницаемости дифосфидов цинка и кадмия для разных поляризаций света. Абсолютные величины ε_1 и ε_2 меньше в ZnP_2 , поскольку отражение в CdP_2 почти во всех областях энергии больше.

В то же время при сопоставлении рис. 1,3 и 2,4, учитывая разницу в величинах E_g , можно обнаружить очень много общего в представленных зависимостях ε_1 и ε_2 от энергии падающего света для двух разных кристаллов, особенно при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

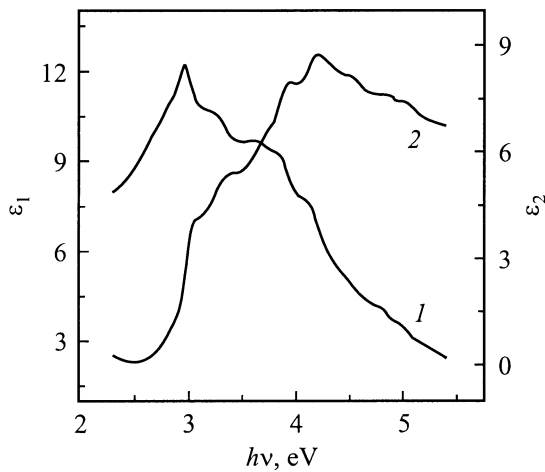


Рис. 1. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла ZnP_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и 80 К.

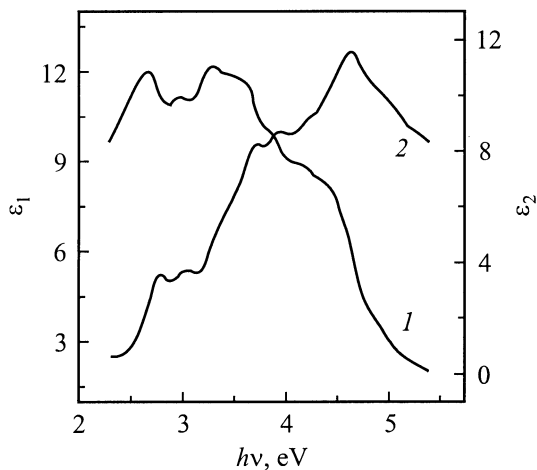


Рис. 2. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла ZnP_2 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 80 К.

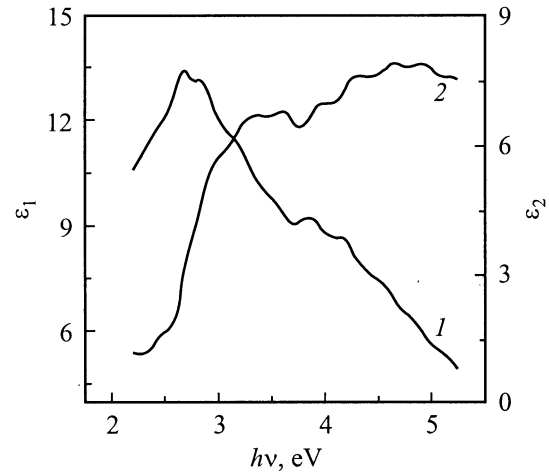


Рис. 3. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла CdP_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и 80 К.

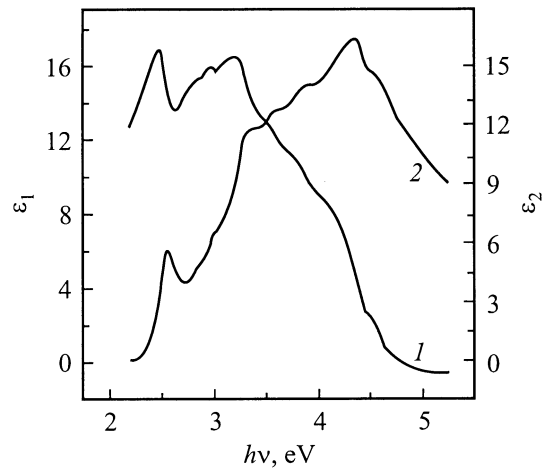


Рис. 4. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла CdP_2 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 80 К.

3. Параметры оптических переходов ZnP_2 и CdP_2

Полосы переходов твердых тел, как правило, сильно перекрываются; некоторые из них могут структурно не проявляться в интегральной кривой. Поэтому с помощью метода диаграмм Арганда [20] выполнено разложение спектров ε_2 на парциальные части, обусловленные отдельными группами переходов с близкими энергиями. Для этого на интегральных кривых $\varepsilon_2 = f(\varepsilon_1)$ выбирали участки, хорошо описываемые полуокружностями. По ним строили парциальные функции и определяли остатки обеих функций. Процесс моделировали с помощью ЭВМ и повторяли до тех пор, пока на остатках кривых Арганда были еще участки, хорошо представляемые частями окружности. В результате были определены основные параметры элементарных осцилляторов: E_i — положение максимума полосы, H_i — ее полуширина,

Таблица 3. Параметры E_i , H_i (в eV), f_i осцилляторов O_i дифосфида цинка

O_i	$E \parallel c, 80 K$			$E \perp c, 80 K$		
	E_i	H_i	f_i	E_i	H_i	f_i
O_1	2.81	0.15	0.006	2.76	0.26	0.071
O_2	3.06	0.15	0.048	3.02	0.27	0.064
O_3	3.20	0.18	0.038	3.27	0.27	0.049
O_4	3.36	0.24	0.097	3.41	0.29	0.089
O_5	3.54	0.30	0.086	3.61	0.31	0.100
O_6	3.74	0.34	0.133	3.72	0.31	0.160
O_7	3.95	0.33	0.217	3.95	0.32	0.232
O_8	4.21	0.36	0.273	4.20	0.33	0.238
O_9	4.38	0.33	0.129	4.44	0.34	0.209
O_{10}	4.59	0.37	0.260	4.66	0.41	0.497
O_{11}	4.87	0.39	0.249	4.95	0.42	0.342
O_{12}	5.09	0.40	0.141	5.10	0.43	0.288

Таблица 4. Параметры E_i , H_i (в eV), f_i осцилляторов O_i дифосфида кадмия

O_i	$E \parallel c, 80 K$			$E \perp c, 80 K$		
	E_i	H_i	f_i	E_i	H_i	f_i
O_1	2.47	0.24	0.018	2.57	0.14	0.071
O_2	2.75	0.23	0.045	2.79	0.19	0.025
O_3	2.91	0.23	0.081	2.89	0.22	0.056
O_4	3.05	0.24	0.064	3.06	0.26	0.105
O_5	3.28	0.34	0.206	3.33	0.32	0.307
O_6	3.44	0.31	0.048	3.41	0.26	0.076
O_7	3.59	0.35	0.224	3.62	0.38	0.453
O_8	3.92	0.34	0.218	3.90	0.36	0.473
O_9	4.12	0.29	0.092	4.13	0.29	0.249
O_{10}	4.28	0.39	0.299	4.35	0.42	0.942
O_{11}	4.59	0.37	0.351	4.62	0.34	0.481
O_{12}	4.89	0.36	0.342	4.92	0.40	0.572

f_i — сила осциллятора, которая определяет вероятность перехода. Полученные результаты приведены в табл. 3, 4.

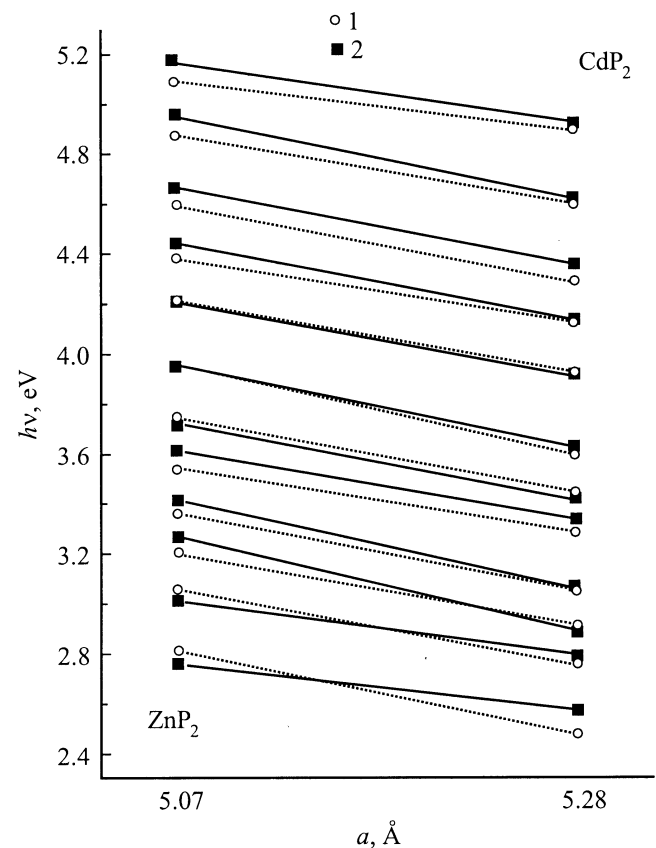
Согласно нашим расчетам, интегральный спектр ε_2 кристаллов ZnP_2 и CdP_2 в области 2.2–5.3 eV можно воспроизвести с помощью двенадцати лоренцевских осцилляторов (для каждой поляризации), в то время как в спектрах R при низких температурах проявляются только 9–10 структур. Интересно отметить отсутствие интенсивных переходов с $f_i > 1$, значительно меньшие значения f_i для $E \parallel c$, а также слабое изменение полуширины осцилляторов.

Можно выделить две группы полос. В первую входят полностью поляризованные полосы (переходы разрешены только для одной поляризации), во вторую — полосы, проявляющиеся в разных поляризациях с близкими E_i , но разными f_i . Выделенные нами группы эффективных осцилляторов обусловлены межзонными

переходами (или метастабильными экситонами) с близкими энергиями и силами осцилляторов.

4. Обсуждение результатов

В работе [8] анализировались особенности электронной структуры обоих кристаллов на основе положения только шести пиков отражения при $E \perp c$, в [12] учитывались положения девятнадцати особенностей в спектрах отражения (обе поляризации). На рис. 5 представлен график соответствия величин полученных нами энергий максимумов ε_2 предполагаемой одной природы. Анализируется положение (и интенсивность) сорока восьми переходов для обоих кристаллов. Переходы, соединенные прямыми линиями, имеют одинаковое или весьма близкое происхождение. Почти все структуры в ZnP_2 сдвинуты примерно на 0.3 eV в область больших энергий. Однако для некоторых пар осцилляторов сдвиг может быть существенно меньше — примерно 0.2 eV для O_1 и O_2 ($E \perp c$), O_{12} ($E \parallel c$) — или даже достигать 0.38 eV (O_3) для $E \perp c$. Отсутствие экситонных структур свидетельствует в пользу того, что ширина запрещенной зоны определяется непрямими переходами. Вблизи E_g чередование максимумов ε_2 нарушается. Таким образом, сходство оптических функций ZnP_2 , CdP_2 , а так-

**Рис. 5.** График соответствия максимумов компонент разложения мнимой части диэлектрической функции ε_2 кристаллов ZnP_2 и CdP_2 . 1 — $E \parallel c$, 2 — $E \perp c$.

же сходство в структуре кристаллических решеток и природе химических связей указывают на аналогию в строении их энергетических зон, что подтверждают расчеты [9–12]. Однако электронный спектр каждого соединения имеет и специфические особенности, которые упрощенные зонные расчеты учесть не могут. Поскольку аномалии возникают вблизи E_g , можно предположить, что топология верхних валентных зон или нижних зон проводимости в некоторых точках (направлениях) зоны Бриллюэна обоих кристаллов может отличаться. Общепризнано, что для более корректного построения зон кристаллов необходимо учитывать данные оптических спектров. Можно надеяться, что использование впервые полученных в настоящей работе результатов поможет устанавливать наиболее точный характер электронной структуры анизотропных соединений ZnP_2 и CdP_2 .

- [20] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Наук. думка, Киев (1988). 424 с.
 [21] Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Высш. шк., М. (1982). 528 с.

Список литературы

- [1] В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Л.Х. Гринберг, В.В. Соболев. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. Наука, М. (1976). 256 с.
 [2] Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Сб. статей. Изд-во ИПМ АН УССР, Киев (1979). 214 с.
 [3] Physics of non-tetrahedrally bonded elements and binary compounds / Ed. O. Madelung. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N. Y.–Tokyo (1983).
 [4] J.C. White. Acta Cryst. **18**, 217 (1965).
 [5] J. Horn. Bul. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. **17**, 2, 69 (1969).
 [6] A.U. Sheleg, A.A. Kutas, N.P. Tekhanovich. Phys. Stat. Sol. (a) **58**, K179 (1980).
 [7] K.B. Aleinikova, N.S. Rabotkina, A.V. Arsenov, E.I. Zavalishin. In: Proc. of the 1st Int. Symp. on the Physics and Chemistry of II–V Compounds. Mogilany (1980). P. 39.
 [8] V.V. Sobolev, N.N. Syrбу, T.N. Sushkevich. Phys. Stat. Sol. (b) **43**, 1, 73 (1971).
 [9] Ю.И. Польшгалов, А.С. Поплавной, В.Е. Тупицын. Изв. вузов. физика **3**, 123 (1981).
 [10] М.А. Бунин, А.И. Гусатинский, В.И. Минин, Ю.И. Польшгалов, А.С. Поплавной, В.Е. Тупицын. ФТП **15**, 8, 1617 (1981).
 [11] В.Е. Тупицын, Ю.И. Польшгалов, А.С. Поплавной. ФТП **15**, 12, 2414 (1981).
 [12] V.V. Sobolev, A.I. Kozlov, Iu.I. Polygalov, V.E. Tupitsyn, A.S. Poplavnoi. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 377 (1989).
 [13] Л.А. Лезняк, Весці Акадэміі Навук БССР **4**, 91 (1985).
 [14] V.V. Sobolev, N.N. Syrбу. Phys. Stat. Sol. (b) **43**, 1, K87 (1971).
 [15] V.V. Sobolev, N.N. Syrбу, Ya.A. Ugai. Phys. Stat. Sol. **31**, K51 (1969).
 [16] Г. Амбразевичус, Г. Бабонас, Н.С. Корец, С. Марцинкявичус. ЛФЖ **23**, 3, 59 (1983).
 [17] А.И. Евстигнеев, О.В. Снитко, В.Г. Федотов, А.Н. Красико, П.А. Генцар. УФЖ **30**, 3, 471 (1985).
 [18] В.В. Соболев, А.И. Козлов, И.И. Тычина, Э.М. Смоляренко, Н.С. Корец, П.А. Романьк. ЖПС **38**, 3, 504 (1983).
 [19] В.В. Соболев. Собственные энергетические уровни твердых тел группы A^{IV} . Штиинца, Кишинев (1978). 208 с.