

## Оптические свойства кристаллов $\text{ZnGeP}_2$ в ультрафиолетовой области

© Ю.М. Басалаев<sup>¶</sup>, А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной

Кемеровский государственный университет,  
650043 Кемерово, Россия

(Получена 20 декабря 2004 г. Принята к печати 27 декабря 2004 г.)

В рамках теории функционала плотности, в базисе локализованных орбиталей выполнен псевдопотенциальный расчет электронной структуры соединения  $\text{ZnGeP}_2$ . Вычисленный для ультрафиолетовой области график мнимой части диэлектрической проницаемости хорошо согласуется с экспериментальными данными. Анализ прямых зона-зонных переходов позволяет интерпретировать генезис особенностей на графиках  $\epsilon_2$ .

Интерес к кристаллам со структурой халькопирита  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  (пространственная группа  $D_{2d}^{12}$ ) как материалам для нелинейной оптики обусловлен наличием двулучепреломления. Монокристаллы  $\text{ZnGeP}_2$  получили широкое распространение, в частности, в лазерной промышленности, где они используются для лазеров среднего инфракрасного диапазона в качестве преобразователей излучения из одной спектральной области в другую.

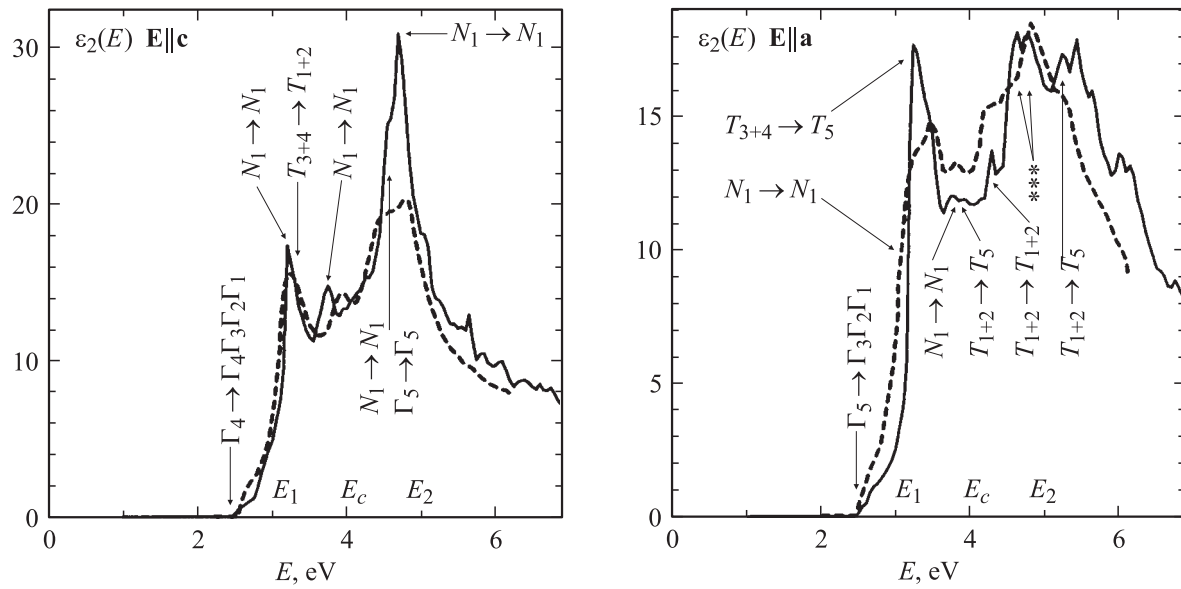
В недавно опубликованной работе [1] методами спектроскопической эллипсометрии для оптически одноосного кристалла  $\text{ZnGeP}_2$  получены значения псевдодиэлектрических функций для двух взаимно перпендикулярных направлений (вдоль постоянных решеток  $a$  и  $c$  соответственно)  $\langle \epsilon_a \rangle = \langle \epsilon_{a1} \rangle + i \langle \epsilon_{a2} \rangle$  и  $\langle \epsilon_c \rangle = \langle \epsilon_{c1} \rangle + i \langle \epsilon_{c2} \rangle$  в интервале энергий от 1.5 до 6.0 эВ. Авторы [1] интерпретируют свои данные на основе теоретических расчетов, выполненных в 1974 году [2]. В работе [2] для  $\text{ZnGeP}_2$  были получены три характеристических пика со значениями энергии  $E_1 = 3.0$  эВ,  $E_c = 3.6$  эВ и  $E_2 = 4.8$  эВ, обозначение и происхождение которых обсуждалось на основе пиков отражения из бинарных аналогов — соединений типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Нами выполнены расчеты электронной структуры  $\text{ZnGeP}_2$  в локальном приближении теории функционала плотности [3–6] с применением неэмпирических псевдопотенциалов, сохраняющих норму [7–9]. Для представления решений уравнений Кона–Шэма использовался базис псевдоатомных орбиталей (ПАО) [10]. В базис ПАО на атомах Zn включались только  $s$ -орбитали, а на атомах Ge и P использовались  $spd$ -орбитали. При этом полная размерность базиса для 8 атомов в элементарной ячейке халькопирита составляла 56 функций. Преимуществом базиса локализованных орбиталей по сравнению с плоскими волнами и смешанным базисом [11,12] является относительно малая размерность, что позволяет не только применять его к достаточно сложным в вычислительном отношении соединениям [13], но и получать результаты, по точности не уступающие расчетам в базисе плоских волн [10–18]. В наших расчетах

для вычисления матричных элементов гамильтониана и интегралов перекрытия базисные блоховские функции разлагались в ряд Фурье по плоским волнам [11,12] с общим числом в пределах 1600–1700. Такое количество плоских волн дает сходимость по полной энергии порядка  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  а.е. Необходимые для расчета параметры кристаллической решетки  $a = 5.465$  Å,  $c = 10.711$  Å и смещения анионов ( $u = 0.017$ ) для  $\text{ZnGeP}_2$  брались из работы [19].

Результаты расчета  $\epsilon_2(\mathbf{E})$  соединения  $\text{ZnGeP}_2$  представлены на рисунке для случаев продольной ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ) и поперечной ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) ориентации вектора электрического поля относительно тетрагональной оси кристалла. Штриховая линия на рисунке обозначает полученную в [1] псевдодиэлектрическую функцию  $\epsilon_2(\mathbf{E})$ . Как видно из рисунка, имеется хорошее качественное согласие между теорией и экспериментом. Экспериментальные особенности могут быть интерпретированы в терминах прямых зона-зонных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Наиболее вероятными точками зоны Бриллюэна, в которых могут реализоваться переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости в кристаллах  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ , как это, в частности, исследовано в [20,21], являются точки  $\Gamma$ ,  $T$  и  $N$ . Обозначения на рисунке соответствуют переходам из валентной зоны в зону проводимости. В табл. 1 и 2 представлена более детальная интерпретация особенностей функции  $\epsilon_2(\mathbf{E})$  кристалла  $\text{ZnGeP}_2$ , полученных экспериментально и вычисленных нами для случаев  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  в терминах прямых зона-зонных переходов. Цифры в скобках при соответствующих уровнях энергии обозначают номер ветви (валентная зона соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ , как известно, состоит из 16 ветвей, нумерация 17 и выше относится к зоне проводимости). Из сопоставления особенностей диэлектрической функции  $\epsilon_2(\mathbf{E})$  можно видеть, что при поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  ее край формируется за счет переходов в центре зоны Бриллюэна халькопирита с вершины валентной зоны  $\Gamma_4(16)$  на три нижних энергетических уровня зоны проводимости —  $\Gamma_3(17)$ ,  $\Gamma_2(18)$ ,  $\Gamma_1(19)$ . Все три пика при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , наблюдаемые в эксперименте, согласно нашему расчету, обязаны происхождением переходам в точке  $N$ . Плечо в области энергии 3.12 эВ возникает благодаря началу переходов с точки  $T$ , в то

<sup>¶</sup> E-mail: ymbas@kemsu.ru



$\epsilon_2(\mathbf{E})$  ZnGeP<sub>2</sub>: сплошная линия — расчет, пунктирная — эксперимент. Указаны переходы для основных особенностей спектров (символ \*\*\* соответствует группе переходов, указанных в таблице).

**Таблица 1.** Особенности функции  $\epsilon_2(\mathbf{E})$  соединения ZnGeP<sub>2</sub> в интервале до 6 эВ при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$

Характеристика (эВ)		Переходы из валентной зоны в зону проводимости (эВ)
эксперимент [1]	наш расчет	
2.35 (край)	2.35 (край)	2.20,* 2.23,* 2.28 — $\Gamma_4(16) \rightarrow \Gamma_3(17), \Gamma_2(18), \Gamma_1(19)$
2.88 (пик)	3.10 (пик)	2.63 — $N_1(15, 16) \rightarrow N_1(17, 18)$ ; 2.99 — $N_1(13, 14) \rightarrow N_1(17, 18)$
3.12 (плечо)	3.15 (плечо)	3.45 — $T_{3+4}(15, 16) \rightarrow T_{1+2}(19, 20)$
3.68 (пик)	3.65 (пик)	3.76 — $N_1(11, 12) \rightarrow N_1(17, 18)$
4.19 (плечо)	4.20 (плечо)	4.32 — $N_1(15, 16) \rightarrow N_1(19, 20)$ ; 4.38 — $\Gamma_5(14, 15) \rightarrow \Gamma_5(20, 21)$
4.61 (пик)	4.60 (пик)	4.68 — $N_1(13, 14) \rightarrow N_1(19, 20)$

Примечание. \* Запрещенные переходы.

**Таблица 2.** Особенности функции  $\epsilon_2(\mathbf{E})$  соединения ZnGeP<sub>2</sub> в интервале до 6 эВ при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$

Характеристика (эВ)		Переходы из валентной зоны в зону проводимости (эВ)
эксперимент [1]	наш расчет	
2.45 (край)	2.45 (край)	2.21, 2.24, 2.29 — $\Gamma_5(14, 15) \rightarrow \Gamma_3(17), \Gamma_2(18), \Gamma_1(19)$
3.00 (плечо)	3.00 (плечо)	2.99 — $N_1(13, 14) \rightarrow N_1(17, 18)$
3.39 (пик)	3.35 (пик)	3.10 — $T_{3+4}(15, 16) \rightarrow T_5(17, 18)$
3.58 (пик)	3.85 (пик)	3.76 — $N_1(11, 12) \rightarrow N_1(17, 18)$ ; 3.79 — $T_{1+2}(13, 14) \rightarrow T_5(17, 18)$
4.07 (плечо)	4.05 (плечо)	4.14* — $T_{1+2}(13, 14) \rightarrow T_{1+2}(19, 20)$
4.38 (плечо)	4.40 (пик)	4.32 — $N_1(15, 16) \rightarrow N_1(19, 20)$ ; 4.38 — $\Gamma_4(16) \rightarrow \Gamma_5(20, 21)$ ; 4.36* — $T_5(11, 12) \rightarrow T_5(17, 18)$
4.67 (пик)	4.75 (пик)	4.44, 4.47, 4.53 — $\Gamma_5(12, 13) \rightarrow \Gamma_3(17), \Gamma_2(18), \Gamma_1(19)$ ; 4.58 — $\Gamma_5(14, 15) \rightarrow \Gamma_4(22)$ ; 4.68 — $N_1(13, 14) \rightarrow N_1(19, 20)$ ;
5.12 (плечо)	4.90 (плечо)	4.52 — $T_{3+4}(15, 16) \rightarrow T_5(21, 22)$ ; 4.71 — $T_5(11, 12) \rightarrow T_{1+2}(19, 20)$ ; 5.22 — $T_{1+2}(13, 14) \rightarrow T_5(21, 22)$

Примечание. \* Запрещенные переходы.

время как плечо при 4.19 эВ имеет смешанный характер происхождения за счет переходов, возникающих в центре зоны Бриллюэна и точке  $N$ .

Для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  край графика диэлектрической функции, так же как и в случае  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , формируется за счет оптических переходов в центре зоны Бриллюэна ( $\Gamma_5(14, 15) \rightarrow \Gamma_3(17), \Gamma_2(18), \Gamma_1(19)$ ), но с дублетного уровня, отделенного от вершины валентной зоны за счет кристаллического расщепления. Плечо при 3.00 эВ отвечает переходам со второго дублетного уровня валентной зоны на нижний уровень зоны проводимости в точке  $N$ . Пик 3.39 эВ, плечи при 4.07 эВ и 5.12 эВ соответствуют переходам в точке  $T$ . Как видно из таблицы, пики с энергиями 3.58, 4.38 и 4.67 эВ имеют более сложное происхождение, обусловленное сериями переходов в точках  $\Gamma$ ,  $T$  и  $N$ .

Результаты, представленные в настоящей работе, показывают, что достаточно неординарные структуры поляризованных спектров кристаллов, имеющих сложную структуру и состав, могут быть интерпретированы в рамках одноэлектронной теории на языке прямых зона-зонных переходов. Количественные расхождения теории и эксперимента обусловлены известными погрешностями метода функционала плотности, относящимися к состояниям зоны проводимости, и не превышают величин, характерных для этого метода.

## Список литературы

- [1] V. Blicke, K. Flock, N. Dietz, D.E. Aspnes. Appl. Phys. Lett., **81**, 628 (2002).
- [2] C.V. de Alvarez, M.L. Cohen, L. Ley, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, D.A. Shirley, R.W. Grant. Phys. Rev. B, **10**, 596 (1974).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **36**, 864 (1964).
- [4] W. Kohn, S.J. Sham. Phys. Rev. A, **140**, 1133 (1965).
- [5] A. Ceperly, B. Alder. Phys. Rev. Lett., **45**, 566 (1980).
- [6] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
- [7] G.B. Bachelet, M. Schlüter. Phys. Rev. B, **25**, 2103 (1982).
- [8] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. Phys. Rev. B, **26**, 4199 (1982).
- [9] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B, **58**, 3641 (1998).
- [10] R.W. Jansen, O.F. Sankey. Phys. Rev. B, **35**, 6520 (1987).
- [11] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **1**, 1 (1997).
- [12] А.В. Гордиенко, А.С. Поплавной. Phys. Status Solidi (B), **202**, 941 (1997).
- [13] A. Zunger, M.L. Cohen, Phys. Rev. B, **19**, 568 (1979).
- [14] S.G. Louie, K.-M. Ho, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **19**, 1774 (1974).
- [15] А.В. Гордиенко, А.С. Поплавной. Phys. Status Solidi (B), **208**, 407 (1998).
- [16] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **4**, 126 (1998).
- [17] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **3**, 96 (2004).
- [18] А.Б. Гордиенко, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **4**, 44 (2001).

[19] А.А. Вайполин. ФТТ, **4**, 1430 (1973).

[20] А.С. Поплавной, Ю.И. Полыгалов, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика, **6**, 95 (1970).

[21] Ю.И. Полыгалов, Ю.М. Басалаев, М.Л. Золотарев, А.С. Поплавной. Изв. вузов. Физика, **4**, 125 (1988).

*Редактор Л.В. Беляков*

## Optical properties of ZnGeP<sub>2</sub> crystals in the ultraviolet region

*Yu.M. Basalaev, A.B. Gordienko, A.S. Poplavnoi*

Kemerovo State University,  
650043 Kemerovo, Russia

**Abstract** In terms of the density functional theory a pseudopotential calculation of the ZnGeP<sub>2</sub> electronic structure has been made in the basis of localized orbitals. A plot of the dielectric constant imaginary part estimated for an ultraviolet region is in good agreement with the experimental one. The analysis of direct band-to-band transitions makes it possible to determine the origin of peculiarities on  $\epsilon_2$  plots.