

## ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В $\text{CdSiAs}_2$

Басалаев Ю. М., Золотарев М. Л., Польшгалов Ю. И.,  
Поплавной А. С.

По методу псевдопотенциала с учетом спин-орбитального взаимодействия для  $\text{CdSiAs}_2$  вычислены энергетическая зонная структура, вероятности зона-зонных переходов для параллельной и перпендикулярной ориентаций электрического вектора световой волны относительно оптической оси кристалла, а также распределение заряда валентных электронов в плоскости (110). На основе расчета дана интерпретация поляризованных спектров отражения, электроотражения и ФЭДС. Вычисленные карты электронной плотности показывают, что химическая связь в  $\text{CdSiAs}_2$  имеет смешанный ионно-ковалентный характер. Максимумы зарядов на связях смещены вдоль связи по направлению к аниону, а также в сторону от направления связей. Смещение в сторону от направления связей таково, что максимумы зарядов на связях занимают положения, близкие к неискаженным тетраэдрическим. Вычислены также карты электронной плотности для отдельных связок валентных зон, что позволило установить энергетическое положение  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталей аниона и катионов.

$\text{CdSiAs}_2$  является наиболее широкозонным из тройных арсенидов и имеет на краю поглощения прямой разрешенный переход. В [1] исследованы спектры излучательной рекомбинации этого полупроводника. Максимум, полученный при энергии 1.618 эВ (80 К), авторы связывают с шириной запрещенной зоны  $E_g$ . В [2] из анализа края поглощения при комнатной температуре для  $\text{CdSiAs}_2$  получено значение  $E_g = 1.52$  эВ. Фотопроводимость кристаллов  $p$ - $\text{CdSiAs}_2$  исследовалась в [3], где для комнатной температуры по правилу Мосса определена ширина запрещенной зоны  $E_g = (1.53 \pm 0.02)$  эВ.

Сложная структура вершины валентной зоны установлена методами электроотражения [4, 5]; в спектрах электроотражения при  $T = 300$  К наблюдаются три пика  $A$ ,  $B$ ,  $C$  с характерной поляризационной зависимостью соответственно при энергиях 1.55, 1.74, 1.99 эВ. Из энергий этих пиков вычислены параметры кристаллического расщепления  $\Delta_{\text{кр}} = 0.24$  эВ и спин-орбитального расщепления  $\Delta_{\text{с.о.}} = 0.29$  эВ вершины валентной зоны. В работе [6] в области расположения пиков  $A$ ,  $B$ ,  $C$  исследовались спектры электроотражения сплавов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SiAs}_2$ . При  $x = 1$  получены результаты, аналогичные [4, 5]. Результаты, полученные методами электроотражения, нашли подтверждение при исследовании спектров фотопроводимости специально не легированных ориентированных кристаллов  $\text{CdSiAs}_2$  при 300 К в поляризованном свете [7].

Измерения вольтамперных характеристик и спектров фотоэдс диффузионных гомодиодов на основе  $\text{CdSiAs}_2$  с плоскостью  $p$ - $n$ -перехода, параллельной оптической оси кристалла  $c$ , выполнены в [8]. В спектрах фоточувствительности при 300 К наблюдается четкий максимум энергии  $E_g = 1.55$  эВ, соответствующий пику  $A$  электроотражения. Имеются также изломы на энергиях 1.74 (пик  $B$ ) и 2.0 эВ (пик  $C$ ).

В [9] по исследованию термоэдс на образцах  $\text{CdSiAs}_2$  с концентрацией дырок  $p = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> при 300 К определена эффективная масса плотности состояний дырок  $m_p = 0.2 m_0$ , расчет которой проводился в модели простой параболической зоны.

Теоретические расчеты зонной структуры, проведенные в [10], хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными результатами:  $E_g = 1.66$  эВ,  $\Delta_{кр} = 0.29$  эВ. Однако эти расчеты не учитывали спин-орбитального взаимодействия, которое, как и в случае других соединений  $A^{IV}B^{IV}C_2^V$ , содержащих тяжелые элементы, оказывается существенным и качественно меняет энергетический спектр [11]. Оценка  $\Delta_{со} = 0.33$  эВ [12], полученная на основе диэлектрической теории, также близка к экспериментальному значению. Квазикубическая теория строения вершины валентной зоны  $CdSiAs_2$  [4] приводит к завышенному результату:  $\Delta_{кр} = 0.41$  эВ. Теория энергетической зонной структуры  $CdSiAs_2$ , в которой бы последовательно учитывались все факторы кристаллической структуры и спин-орбитальное взаимодействие, к настоящему времени отсутствует.

Мы провели расчет зонной структуры  $CdSiAs_2$  с учетом спин-орбитального взаимодействия по методу эмпирического псевдопотенциала, описанному в [11]. Единственный свободный параметр  $\lambda_0$  этого метода, обусловленный перенормировкой атомных волновых функций в кристалле, определялся по экспериментальному значению спин-орбитального расщепления в центре зоны Бриллюэна и оказался равным  $3 \cdot 10^{-3}$  Ry. Псевдопотенциал Cd (с соответствующей перенормировкой на объем элементарной ячейки халькопирита) брался из CdTe, псевдопотенциал Si — из расчетов для кристаллического кремния, псевдопотенциал As — из расчетов InAs [13]. Вычисленная энергетическая зонная структура приведена на рис. 1 и имеет характерный для прямозонных халькопиритов

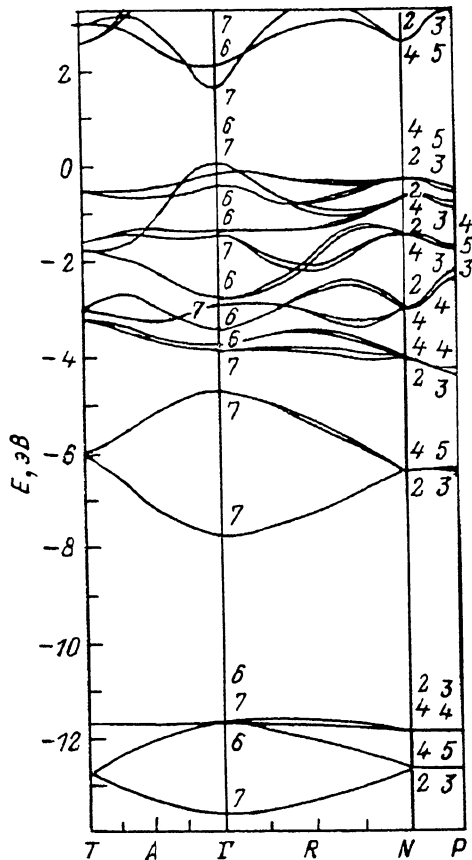


Рис. 1. Зонная структура  $CdSiAs_2$ .

Цифрами обозначены неприводимые представления пространственных групп в соответствующих симметричных точках зоны Бриллюэна халькопирита [10]. Для точки N: 2 —  $N_{+3}$ , 4 —  $N_{+5}$ . Точке T отвечают представления  $T_{+7}$ .

тов типа  $A^{IV}B^{IV}C^V$  вид, приведенный в [10]. Вычисленные величины  $E_g = 1.42$  эВ,  $\Delta_{кр} = 0.24$  эВ и  $\Delta_{со} = 0.23$  эВ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

В таблице представлены полученные экспериментально пики отражения [14, 15] и электроотражения [4, 5] для  $CdSiAs_2$  вместе с вычисленными нами прямыми переходами из валентной зоны в зону проводимости  $\Delta E_{vc}$  (в эВ) в области энергий до 4 эВ. Там же приведены вычисленные вероятности переходов для перпендикулярной ( $P_{\perp}$ ) и параллельной ( $P_{\parallel}$ ) ориентаций электрического вектора световой волны относительно оптической оси кристалла. Из таблицы видно, что теоретически найденные пики A, B, C, характеризующие строение вершины валентной зоны  $CdSiAs_2$ , определяются однозначно и по своим поляризационным свойствам полностью соответствуют эксперименту. Проводя дальнейшую интерпретацию расчетных и полученных экспериментально зонных переходов, следует отметить, что, согласно расчету, пики  $E_1, E_2, E_3, E_5$  с преобладающей вероятностью должны наблюдаться при продольной поляризации, в то время как  $E_4$  — только при  $E \perp c$ . Пик  $E_5$  должен также проявляться при перпендикулярной поляризации, но с гораздо меньшей интенсивностью. С точки зрения привязки переходов к конкретным точкам симметрии пики  $E_1$

и  $E_2$ , согласно расчету, могут быть объяснены переходами в точке  $N$ . Пик  $E_3$  отвечает переходам в точке  $T$ . Пик  $E_4$  соответствуют переходам в точках  $N$ ,  $\Gamma$ ,  $T$ . Однако преобладающими здесь должны быть переходы в точке  $N$ . Пик

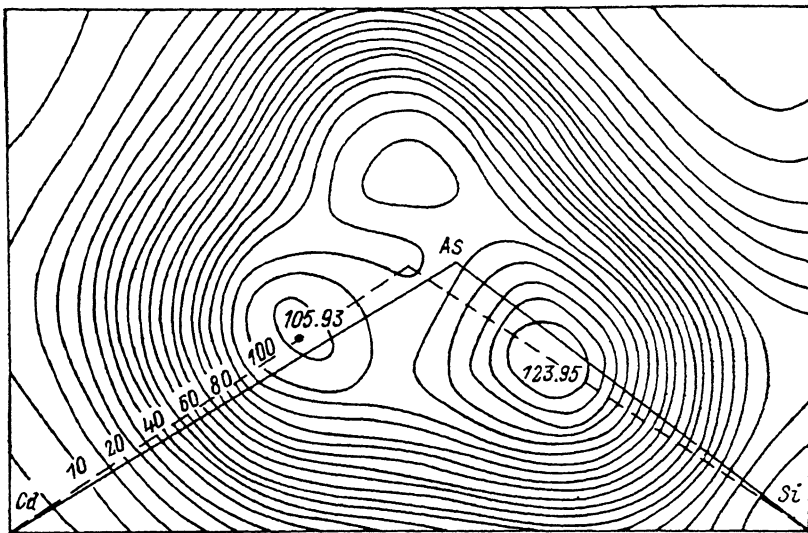


Рис. 2. Распределение заряда валентных электронов в плоскости  $(\bar{1}10)$  для  $\text{CdSiAs}_2$  (в ед.  $e/\Omega$ , где  $\Omega$  — объем элементарной ячейки).

Штрихами показано положение связей в «идеальном», недеформированном кристалле.

$E_5$  при  $E \parallel c$  отвечают малоинтенсивные переходы в точке  $P$ . При  $E \parallel c$  в него будут давать вклад переходы в точках  $P$  и  $N$  с преобладающей вероятностью для точки  $N$ . Как видно, проведенный расчет дает хорошее согласие с экспери-

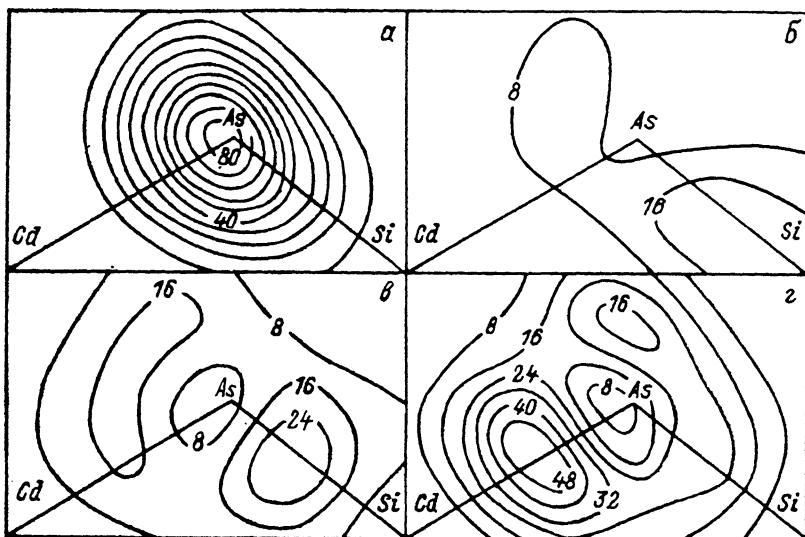


Рис. 3. Распределение заряда валентных электронов по связкам зон в плоскости  $(\bar{1}10)$  для  $\text{CdSiAs}_2$  (в ед.  $e/\Omega$ ).

ментом, позволяет провести интерпретацию оптических спектров и установить, за счет каких переходов образуются наблюдаемые в эксперименте пики.

Расчет распределения электронной плотности заряда валентных электронов  $\rho(r)$  проводился с использованием 164 плоских волн в разложении псевдодолговолновой функции, а для интегрирования по всем состояниям использовалась

Экспериментальные значения энергий пиков отражения и электроотражения, теоретически вычисленные значения энергий (в эВ) и вероятностей прямых зона-зонных переходов\* для CdSiAs<sub>2</sub>

Пик	Эксперимент			Теория			
	отражение [14, 15]	электроотражение		переход	E <sub>вс</sub>	P <sub>⊥</sub>	P <sub>  </sub>
		[']	[°]				
A		1.55	1.55	Γ <sub>6</sub> → Γ <sub>7</sub>	1.42	0.004	0.253
B		1.74	1.74	Γ <sub>7</sub> → Γ <sub>7</sub>	1.66	0.069	0.000
C		1.99	1.99	Γ <sub>6</sub> → Γ <sub>7</sub>	1.89	0.064	0.015
E <sub>1</sub>	2.6	2.50	2.53	N <sub>4+5</sub> → N <sub>4+5</sub>	2.81	0.001	0.083
E <sub>2</sub>	2.6			N <sub>2+3</sub> → N <sub>2+3</sub>	2.81	0.001	0.083
E <sub>3</sub>	2.7	2.99	—	T <sub>6+7</sub> → T <sub>6+7</sub>	2.92	0.000	0.105
				T <sub>6+7</sub> → T <sub>6+7</sub>	2.93	0.000	0.106
E <sub>4</sub>	3.3	3.10	3.05	N <sub>2+3</sub> → N <sub>4+5</sub>	3.16	0.113	0.000
				N <sub>4+5</sub> → N <sub>4+5</sub>	3.16	0.113	0.000
				Γ <sub>6</sub> → Γ <sub>6</sub>	3.20	0.024	0.000
				T <sub>6+7</sub> → T <sub>6+7</sub>	3.24	0.011	0.000
				Γ <sub>6</sub> → Γ <sub>6</sub>	3.27	0.022	0.000
				T <sub>6+7</sub> → T <sub>6+7</sub>	3.27	0.011	0.000
E <sub>5</sub>	3.7	—	3.82	P <sub>3</sub> → P <sub>5</sub>	3.58	0.025	0.000
				P <sub>5</sub> → P <sub>3</sub>	3.58	0.020	0.000
				P <sub>4</sub> → P <sub>5</sub>	3.69	0.000	0.016
				P <sub>5</sub> → P <sub>7</sub>	3.69	0.000	0.018
				N <sub>4+5</sub> → N <sub>4+5</sub>	3.89	0.001	0.080
				N <sub>2+3</sub> → N <sub>2+3</sub>	3.89	0.001	0.080

Примечание. \* Квадраты модулей оптических матричных элементов (в ат. ед.).

одна специальная точка ( $\pi/2a$ ,  $\pi/2a$ ,  $\pi/c$ ) ( $a$  и  $c$  — постоянные решетки). Результаты расчетов представлены в виде карт электронной плотности для плоскости (110), где лежат атомы всех сортов, образующих кристалл (рис. 2, 3). Как видно из рисунков, распределение заряда валентных электронов в CdSiAs<sub>2</sub> имеет типичный для подобных соединений вид [16, 17]. Над большим фоном заряда на анионе и несколько меньше на катионах хорошо видны локализованные замкнутые контуры, что свидетельствует о наличии ковалентной составляющей химической связи в данном полупроводнике. О наличии ионной составляющей свидетельствуют различные заряды на анионе и катионах, а также смещение зарядов на связях в сторону аниона от центра связи. Таким образом, связь в CdSiAs<sub>2</sub> носит смешанный ионно-ковалентный характер. Установлено также, что максимумы зарядов на связях (обозначенные на рис. 2 точками) смещены не только по направлению к аниону от центров связей, но и в сторону от самих связей. Данное смещение для CdSiAs<sub>2</sub> оказывается несколько большим для связи Si—As, чем для связи Cd—As, и коррелирует со смещением аниона в кристалле из идеального положения. Расчет  $\rho(r)$  с учетом и без учета смещения показал, что электронное облако на связи слабо реагирует на это смещение и стремится занять положение, близкое к положению, отвечающему «идеальному» недеформированному кристаллу с правильным тетраэдральным расположением составляющих его элементов.

На рис. 3 представлено отдельно для каждой связки распределение заряда, которое можно выделить в валентной зоне (рис. 1) в плоскости (110) для CdSiAs<sub>2</sub>. Как видно из рис. 3, а, заряд нижней связки из четырех зон локализован в основном на анионе и имеет вид, характерный для распределения s-электронов. Следующая связка из двух зон (рис. 3, б) в основном построена из s-состояний Si, но со значительной примесью p-состояний As. Третья связка из четырех зон (рис. 3, в) соответствует p-состояниям атомов Si и As, которые формируют связь Si—As. Верхней связке из шести зон (рис. 3, г) отвечают в основном p-состояния атомов Cd и As, которые формируют связь Cd—As.

- [1] Борщевский А. С., Валов Ю. А., Горюнова Н. А. и др. // ФТП. 1968. Т. 2. В. 9. С. 1367—1369.
- [2] Bendorius R., Prochukhan V. D., Shileika A. // Phys. St. Sol. (b). 1972. V. 53. N 2. P. 745—752.
- [3] Колчанова Н. М., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Сергинов М. // Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-тех., хим. и геол. наук. 1973. № 1. С. 108—110.
- [4] Shileika A. // Surf. Sci. 1973. V. 37. N 3. P. 730—747.
- [5] Shay J. L., Buehler E. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 8. P. 2598.
- [6] Joullie A. M., Alibert C., Gallay J., Deschanvres A. // Sol. St. Commun. 1976. V. 19. N 4. P. 369—372.
- [7] Лебедев А. А., Овезов К., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Сергинов М. // Письма ЖЭТФ. 1976. Т. 2. В. 9. С. 385—390.
- [8] Довлетмуратов Ч., Овезов К., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Сергинов М. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 9. С. 1659—1663.
- [9] Сергинов М., Рудь Ю. В., Прочухан В. Д., Скрипин Б. А. // Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-тех., хим. и геол. наук. 1974. № 3. С. 105—107.
- [10] Поплавной А. С., Польшгалов Ю. И., Чалдышев В. А. // Изв. вузов СССР. Физика. 1970. № 7. С. 17—22.
- [11] Польшгалов Ю. И., Басалаев Ю. М., Золотарев М. Л., Поплавной А. С. // Деп. в ВИНТИ АН СССР. М., 1987. № 7351-B87.
- [12] Hübner K., Unger K. // Phys. St. Sol. (b). 1972. V. 50. N 2. P. K105—K107.
- [13] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциалов. М., 1973. 557 с.
- [14] Донецких В. И., Соболев В. В. // Изв. АН МССР. Физ.-тех. и мат. науки. 1973. № 1. С. 40—46.
- [15] Соболев В. В. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1973. Т. 9. В. 6. С. 1060—1061.
- [16] Чалдышев В. А., Захаров Н. А., Золотарев М. Л. // Деп. в ВИНТИ АН СССР. М., 1977. № 4284-77.
- [17] Басалаев Ю. М., Золотарев М. Л., Польшгалов Ю. И., Поплавной А. С. // Деп. в ВИНТИ АН СССР. М., 1987. № 1462-B89.
- [18] Чалдышев В. А., Покровский В. Н. // Изв. вузов СССР. Физика. 1960. № 2. С. 173—181.

Кемеровский  
государственный университет

Получена 8.12.1989  
Принята к печати 23.01.1990