

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 $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

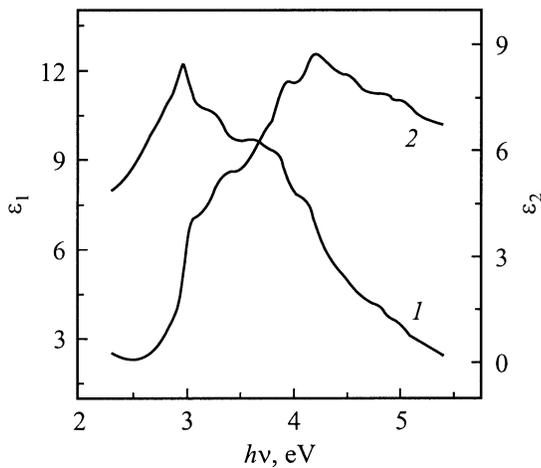


Рис. 1. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла ZnP_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и 80 К.

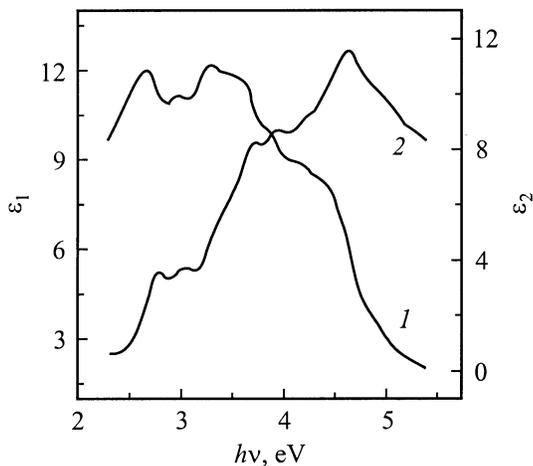


Рис. 2. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла ZnP_2 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 80 К.

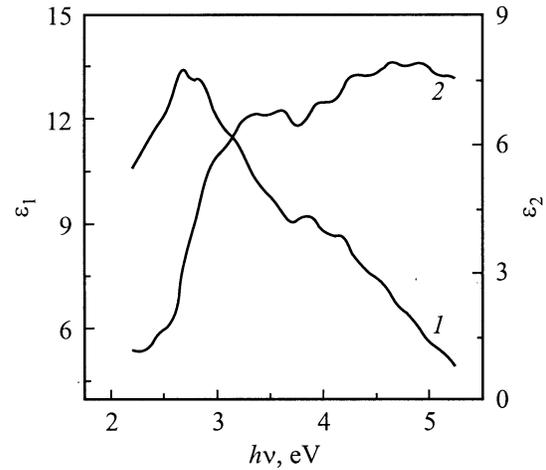


Рис. 3. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла CdP_2 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и 80 К.

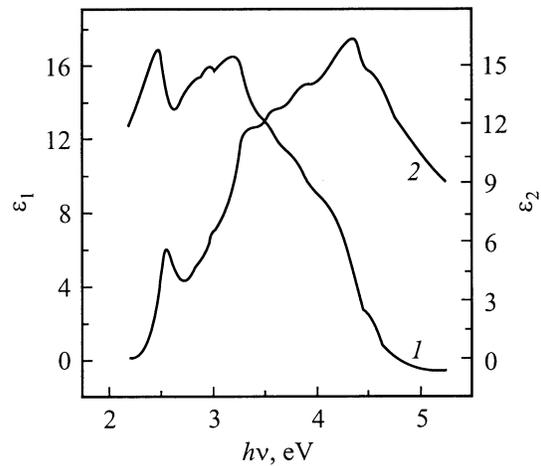


Рис. 4. Оптические функции ε_1 (1) и ε_2 (2) кристалла CdP_2 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 80 К.

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.

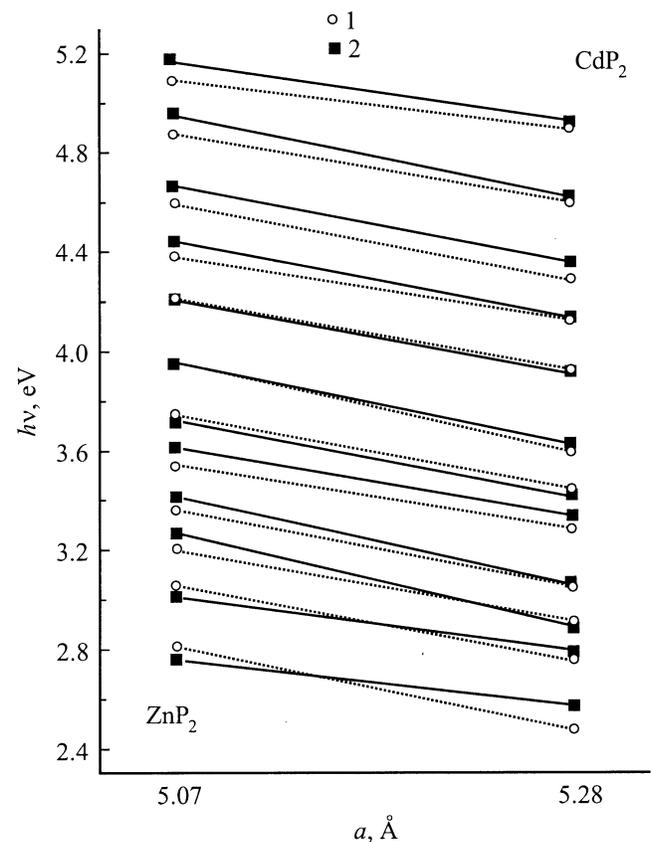
Согласно нашим расчетам, интегральный спектр ε_2 кристаллов ZnP_2 и CdP_2 в области 2.2–5.3 eV можно воспроизвести с помощью двенадцати лоренцевских осцилляторов (для каждой поляризации), в то время как в спектрах R при низких температурах проявляются только 9–10 структур. Интересно отметить отсутствие 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. Немошкаленко. 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.