

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^2B_2^5$

Копытов А.В., Ткаченко В.Н.

Кемеровский государственный университет, 650043 г. Кемерово, ул. Красная, 6, Россия, E-mail: kopytov@kemsu.ru

Анизотропные кристаллы ZnP_2 и CdP_2 относятся к большой группе сложных полупроводниковых соединений $A^2B_2^5$ с перспективными возможностями использования их в электронной технике [1]. Эти кристаллы обладают естественной оптической активностью (двулучепреломление, вращение плоскости поляризации), характеризуются механической и оптической стойкостью.

Дифосфид кадмия и одна из модификаций дифосфида цинка (α - ZnP_2) кристаллизуются в тетрагональной сингонии с пространственной группой D_4^4 . В элементарной ячейке восемь формульных единиц. Каждый атом Zn окружен четырьмя атомами P, каждый атом P – двумя атомами Zn и двумя атомами P. В структурах ZnP_2 и CdP_2 наиболее короткой является связь P–P, что свидетельствует о сильной химической связи между анионами, при этом связи P–P образуют зигзагообразные цепи, параллельные плоскости основания элементарной ячейки.

Теоретико-групповой анализ колебательных состояний тетрагонального ZnP_2 приведен в [2]. КР-спектры длинноволновых колебаний исследованы в [2,3], спектры инфракрасного поглощения – в [4,5]. Экспериментальные исследования зависимости теплоемкости от температуры монокристалла CdP_2 тетрагональной модификации проведены в работе [6].

В данной работе представлены результаты численного расчета решеточных колебаний ZnP_2 и CdP_2 в модели Китинга [7]. Эта модель успешно использовалась нами для описания динамики решетки двойных полупроводников и сверхрешеток на их основе, для которых характерна тетраэдрическая координация [8]. Сложность структуры этих соединений требует введения большого числа констант силового взаимодействия, однако ограничиваясь взаимодействием только первых и вторых соседей, удается существенно уменьшить число независимых параметров. Анализ взаимных расстояний между атомами ZnP_2 и CdP_2 позволяет учитывать две константы центрального взаимодействия между катионом и анионом ($\alpha_{Zn-P} = \alpha_1$) и атомами фосфора ($\alpha_{P-P} = \alpha_2$). Нецентральное взаимодействие учитывалось четырьмя угловыми постоянными. Кулоновские силы учитывались в модели жестких ионов и рассчитывались по методу Эвальда. Параметры силового взаимодействия определялись из сравнения экспериментальных и теоретических длинноволновых частот, активных в ИК области [4,5]. При этом использовался метод минимизации Хука-Дживса с ограничениями [9]. Структурные данные, использованные в расчете, взяты из работ [10,11].

На рисунках 1 и 2 приведены фононные спектры в наиболее симметричных направлениях и точках зоны Бриллюэна, а также плотности колебательных состояний соответственно тетрагональных дифосфидов цинка и кадмия, вычисленные непосредственным интегрированием по неприводимой части зоны Бриллюэна.

Анализ длин связей и валентных углов в дифосфидах цинка и кадмия, приведенных в работе [11], свидетельствует о близости химических связей ZnP_2 и CdP_2 . Наши расчеты подтверждают этот вывод. Силовые параметры, отвечающие взаимодействию первых соседей, являются очень близкими. Фононные спектры и функции плотности состояния, приведенные на рисунках 1 и 2, также свидетельствуют о близости химической связи в этих кристаллах. Анализ рассчитанных колебательных состояний показывает, что верхним

частотам колебаний обоих кристаллов отвечают относительные смещения фосфора внутри четырех фосфорных цепочек.

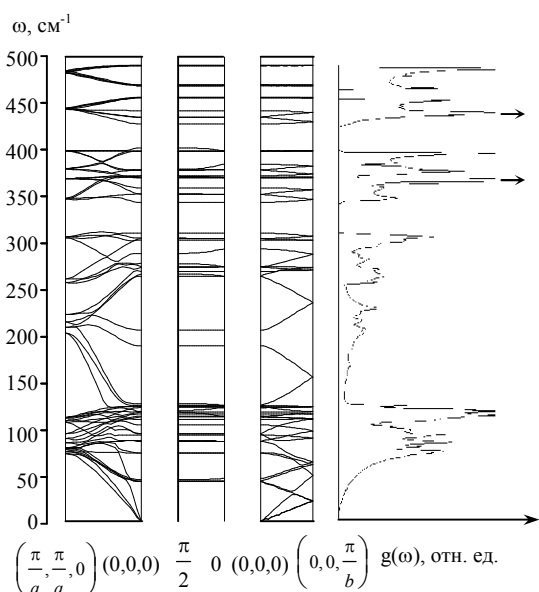


Рис. 1. Фононный спектр и плотность состояний тетрагонального ZnP_2

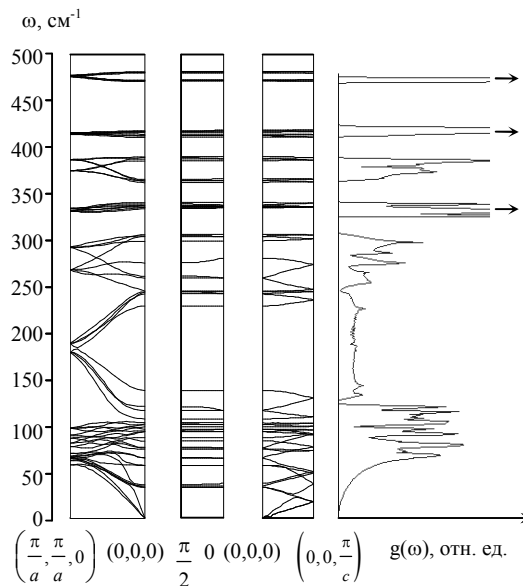


Рис. 2. Фононный спектр и плотность состояний тетрагонального CdP_2

Наличие функции распределения колебательных частот позволяет рассчитать теплоемкость кристаллов. Результаты нашего расчета теплоемкости CdP_2 вместе с расчетом в модели Дебая и экспериментальными данными приведены на рис. 3.

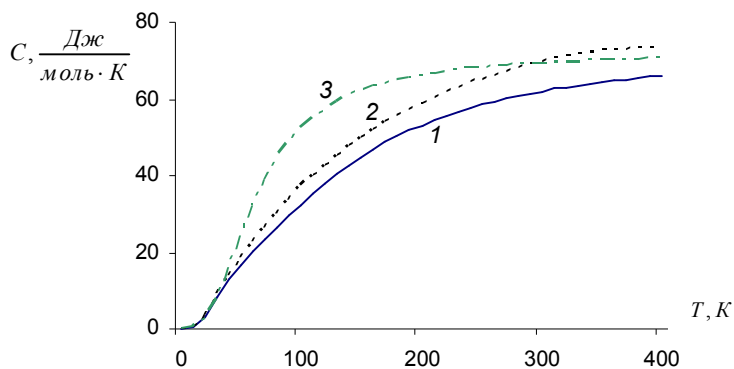


Рис. 3. Теплоемкость CdP_2 . 1 – наш расчет, 2 – эксперимент [6], 3 – модель Дебая.

Как видно из рисунка, расчетная кривая лежит несколько ниже экспериментальной. Мы связываем это с тем, что в модели Китинга расчет дает завышенные значения частот в нижней части спектра.

Температура Дебая T_D рассчитывалась по методу наименьших квадратов из сравнения с экспериментом в области температур $T = 5 \div 10 K$ и составила $262 K$.

Разработанная нами модель позволила провести теоретическое исследование инфракрасной дисперсии света и спектра поляритонов в полупроводниковых кристаллах $A^2B_2^5$. Зависимость коэффициента ИК отражения света от частоты и угла θ между волновым вектором и направлением оптической оси в кристалле CdP_2 приведена на рис. 4, из которого

видно, что при промежуточных ориентациях волнового вектора в спектре отражения проявляются частоты с симметрией Γ_1 и Γ_4 .

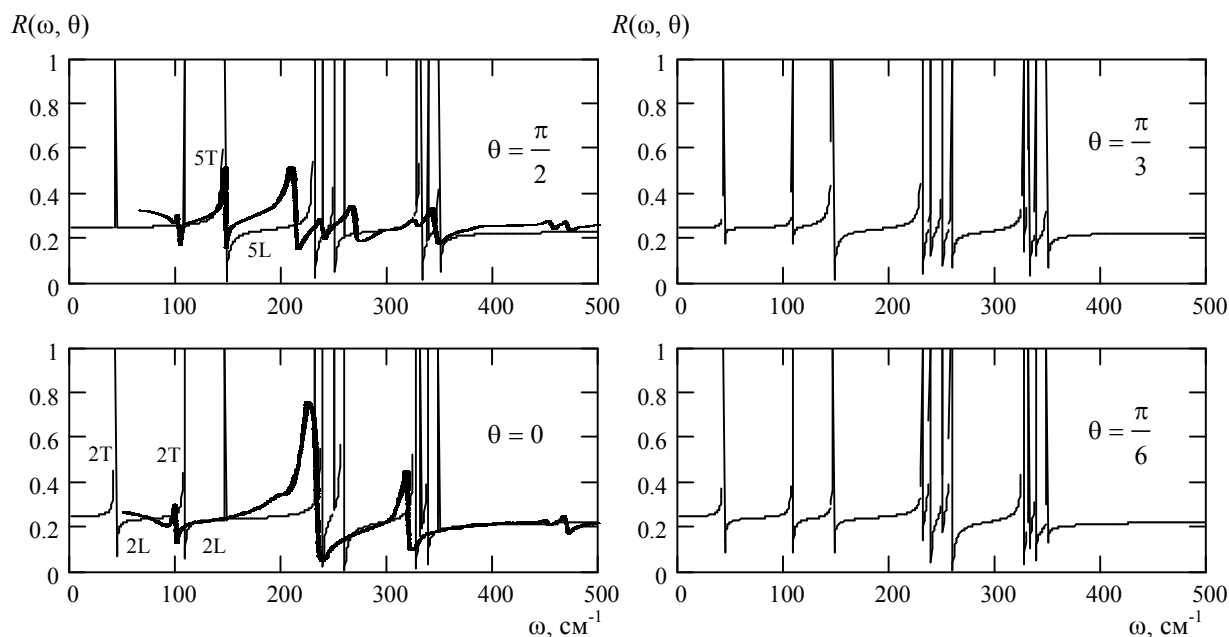


Рис. 4. Зависимость коэффициента ИК отражения от частоты и угла θ между волновым вектором и направлением тетрагональной оси в кристалле CdP_2 . Тонкая линия – расчет, жирная – эксперимент [5].

Аналогичный расчет фононного спектра, плотности состояний и теплоемкости нами проведен и для дифосфида цинка моноклинной модификации. Анализ параметров силового взаимодействия в кристаллах ZnP_2 различной модификации показал, что определяющими являются взаимодействия $\text{Zn} - \text{P}$ и $\text{P} - \text{P}$, которые приводят к подобию фононных спектров и плотности состояния. Из анализа вычисленных колебательных состояний следует, что верхняя часть спектра колебательных частот отвечает только колебаниям фосфора в обеих модификациях. Различие в фононных спектрах и плотности состояний тетрагонального и моноклинного ZnP_2 связано с наличием у моноклинного ZnP_2 связи $\text{Zn} - \text{Zn}$.

Развитая нами модель Китинга для кристаллов ZnP_2 и CdP_2 с 24 частицами в элементарной ячейке позволяет перейти к расчету других физических характеристик, таких как теплоемкость и упругие постоянные, а также применить ее к расчету решеточных колебаний других сложных полупроводниковых кристаллов группы $A^2B_2^5$.

Список литературы

- [1] В. Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Л. Х. Гринберг, В. В. Соболев. Полупроводниковые соединения группы $A^{II}B^V$. М. Наука, 1976, 256 с.
- [2] И. С. Горбань, В. А. Горыня, В. И. Луговой, А. П. Маковецкая. ФТТ, 6, 17, 1638 (1975).
- [3] Е. Г. Кузьминов, А. А. Андреев, Э. М. Смоляренко, А. У. Шелег. ФТТ, 7, 21, 2128 (1979).
- [4] H. Sobotta, H. Neumann, V. Riede. Solid State Communications 48, 3, 297 (1983).
- [5] H. Sobotta, H. Neumann, V. Riede, N. Syrбу. Physica Status Solidi (b) 125, (1984).
- [6] А. У. Шелег, Н. П. Теханович, Т. И. Якубенко. Неорганические материалы 23, 5, 714 (1987)
- [7] P. N. Keating. Physical Review 2, 145, 637 (1966).
- [8] E.N. Prykina, Y. I. Polygalov, A. V. Kopytov. Semiconductors 3, 37, 312 (2003).
- [9] Б. Банди. Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988. 128 с.
- [10] I. J. Hegyi, E. E. Loebner, E. W. Poor, J. G. White. J. Phys. Chem. Sol. 24, 333 (1963).
- [11] К. Б. Алейникова, А. И. Козлов, С. Г. Козлова, В. В. Соболев. ФТТ 44, 7, 1206 (2001).