

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ CdP₂ и ZnP₂

Сошников Л.Е.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072 Минск, ул. П.Бровки, 17

1. Введение

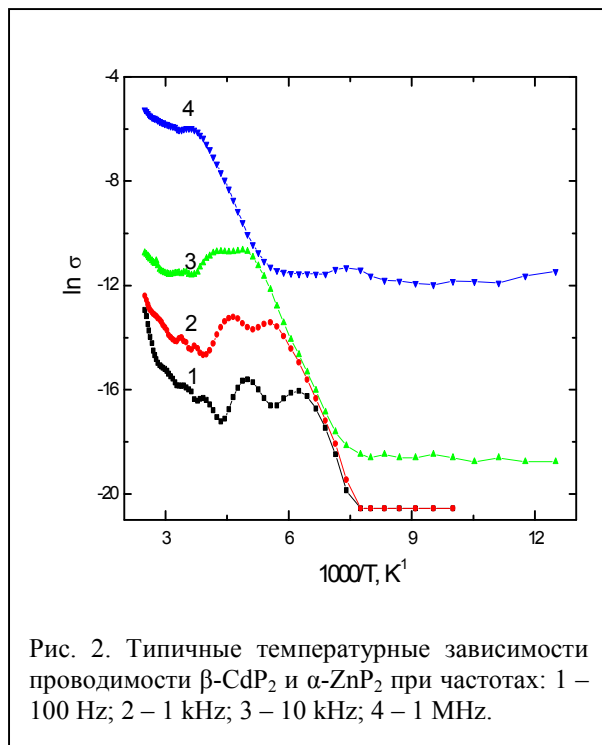
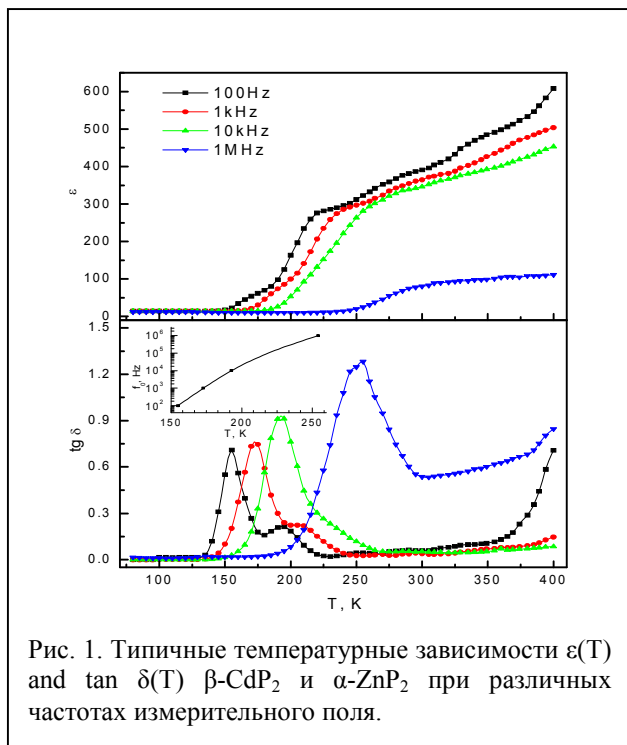
Соединения группы A^{II}B^V имеют сложные фазовые диаграммы, полиморфизм ряда соединений, метастабильные и аморфные фазы, широкие области гомогенности, искажения структур и связанные с ними структурные перестройки [1]. Полупроводники A^{II}B^V₂ привлекают внимание вследствие таких явлений, как несоизмерные фазы, политипизм и "дьявольская лестница", которые наблюдались в представителях этого семейства CdP₂ и ZnP₂ [2-4].

Исследования A^{II}B^V₂ проводились, в основном, в области исследований структуры и оптических свойств монокристаллов [5-7]. Исследования диэлектрических свойств и проводимости показывают их весьма необычные изменения с температурой [8]. Представляет интерес тщательное исследование свойств соединений A^{II}B^V₂ и выяснение природы и механизмов аномального поведения свойств и структурных искажений в кристаллах.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

2.1. Диэлектрические свойства и проводимость

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta(T)$ (рис.1) и проводимости $\sigma(T)$ (рис.2) измерены вдоль направлений [001] и [h00] β -CdP₂ и α -ZnP₂ при частотах $f = 10^2, 10^3, 10^4, 10^6$ Hz в области



температур 78-400 К. В области низких температур $T = 78-150$ К значения ϵ изменяются мало и составляют $\epsilon \approx 7-14$. Затем с увеличением температуры величина ϵ резко возрастает

до значений $\varepsilon \approx 300-400$ с последующим ростом при высоких температурах до $\varepsilon \approx 10^3$. При повышении частоты величина ε уменьшается и кривые температурно-частотных зависимостей $\varepsilon(\omega, T)$ сдвигаются в сторону высоких температур. Температурные зависимости $\tan \delta(T)$ обнаруживают характерные пики, которые располагаются в области резкого повышения ε . Пиковые значения $\tan \delta_{\max}$ возрастают при увеличении частоты (см. вставку на рис. 1) и описываются зависимостью $\tan \delta_{\max} = 0.332 + 0.144 \cdot \lg f$.

Типичные температурно-частотные зависимости $\varepsilon(\omega, T)$ и $\tan \delta(\omega, T)$ приведены на рис. 1. Подобные большие значения величины ε присущи либо сегнетоэлектрическим материалам, либо материалам с волной зарядовой плотности (ВЗП) [9]. Однако нет экспериментальных данных, из которых можно говорить о фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние или состояние с ВЗП в монокристаллах соединений $A^{II}B^V_2$ в исследованном интервале температур. Подобные температурно-частотные зависимости ε и $\tan \delta$ более характерны для диэлектрической релаксации ориентационного типа [10] и, по-видимому, полученные большие значения ε обусловлены механизмами диэлектрической релаксации. Релаксация Максвелла-Вагнера [11] и механизм прыжковой перезарядки [12] маловероятны, так как для возрастания ε до значений $\varepsilon \approx 200$ требуется концентрация дефектов порядка $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, т.е. образец должен быть сильно дефектным, а используемые монокристаллы гораздо более совершенны и концентрация точечных дефектов в них не превышает $10^{13} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [13].

Наиболее вероятное описание процессов, происходящих в исследуемых кристаллах, предоставляет модель изолированных дефектов [9,14], в качестве которых выступают Р-вакансии (V_P), нарушающие исходную структуру кристалла. Под действием внешнего переменного электрического поля дефектные области подвергаются искажениям и релаксируют между альтернативными эквивалентными конфигурациями, сохраняя в среднем структуру кристалла. Такая модель хорошо описывает полученные результаты.

Зависимости удельной проводимости от температуры $\ln \sigma_{уд}(1/T)$ имеют характерный для полупроводников вид ломаной, разные участки которой соответствуют различным типам проводимости (рис.2). Значения энергий активации ΔE_a вдоль направления [001] $\beta\text{-CdP}_2$ при частоте измерительного поля $f = 1 \text{ МГц}$ в различных температурных интервалах $\Delta T = 80 \div 130, 130 \div 260, 260 \div 350 \text{ К}$ равны соответственно 0.003; 0.5889; 0.12 eV. Проводимость обладает ярко выраженной частотной зависимостью, которая обусловлена вкладом прыжковой проводимости. При низких температурах $\sigma(f) \sim f^\alpha$ ($\alpha \approx 0,75-0,85$), при высоких температурах $\sigma(f) \sim f^\beta$. ($\beta > 1$).

2.2. Анизотропия, ангармонизм и характер связи в кристаллах

По измеренным значениям скоростей ультразвука вычислялись значения упругих постоянных C_{ij} по формуле $C = \rho V^2$, где ρ - плотность кристалла, которая составляет $4.18 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $3.51 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ для $\beta\text{-CdP}_2$ и $\alpha\text{-ZnP}_2$ соответственно.

В тетрагональных кристаллах упругие модули C_{11} , C_{12} и C_{66} характеризуют силы связи внутри слоя (внутрислоевые модули), а упругие постоянные C_{33} , C_{13} и C_{44} в значительной степени характеризуют силы связи между слоями (межслоевые постоянные). Анизотропия упругих свойств кристаллов характеризуется коэффициентом анизотропии $A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ и отклонениями от соотношений Коши $G_{kk} = C_{ij} - C_{9-i,j, 9-i-j}$, где ($i \neq j \neq k$; $i, j, k = 1, 2, 3$), вызванными нецентральным характером взаимодействия атомов.

Упругая анизотропия в $\beta\text{-CdP}_2$ выше, чем в $\alpha\text{-ZnP}_2$, что, по-видимому, связано с тем, что ионный радиус Cd больше ионного радиуса Zn и искажения тетраэдров в $\beta\text{-CdP}_2$ больше, чем в $\alpha\text{-ZnP}_2$ [1]. Отклонения от соотношений Коши говорят о том, что модель центральных сил не выполняется в кристаллах дифосфидов.

Параметры Грюнайзена характеризуют нелинейные (ангармонические) свойства кристаллов и для тетрагональных кристаллов имеет две составляющие – вдоль и перпендикулярно оси симметрии 4-го порядка (Таблица 1). Параметры Грюнайзена, а, тем самым, ангармонизм выше в α -ZnP₂ по сравнению с β -CdP₂. Ангармонизм тепловых колебаний атомов в решетках дифосфидов тетрагональной модификации выше в плоскости слоев, чем вдоль оси 4-го порядка симметрии.

Отклонения от соотношений Коши предполагают, что появляется “поперечная” компонента в силах связи. В тетраэдрически координированных кристаллах структура стабилизируется связями нецентрального (сдвигового или поперечного) типа. Силы, соответствующие поперечным связям, характерно высоки, так как они соответствуют нецентральным силам ковалентных связей.

Таблица 1.

Упругие постоянные C_{ij} , параметр анизотропии, температура Дебая Θ_D , постоянные Грюнайзена γ , силовые постоянные α и β , мера ковалентного вклада β/α , эффективный заряд $S \sim (\omega_1^2 - \omega_2^2)$

Параметр	C_{11} , GPa	C_{44} , GPa	C_{12} , GPa	$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{66})$	$G_{33} = C_{12} - C_{66}$, GPa	γ_{\parallel}	γ_{\perp}	α , N/m	β , N/m	β/α	S
α -ZnP ₂	102,1	42,8	30,7	1.2	-21.4	0.63	0.72	27.9	8.84	0.32	0,3
β -CdP ₂	78,73	26,2	42,7	1.46	12.4	0.44	0.46	30.2	4.54	0.15	0,6

В тетраэдрически координированных соединениях с sp^3 -типом связи кристаллическая структура стабилизируется “изгибными” (bond-bending) силами связи. В полевой модели валентных сил (VFF) связи интерпретируются как “продольные” (bond-stretching) и “изгибные” (bond-bending) силы связи [15]. Keating развил VFF модель в применении к гомополярным кристаллам с алмазоподобной структурой, где упругие постоянные 2-го порядка описываются при помощи продольных (bond stretch) α и сдвиговых (bond bend) β силовых постоянных [16,17]. Эту модель Martin [18] распространил на гетерополярные кристаллы со структурой цинковой обманки, включив дальнедействующие кулоновские взаимодействия. Особенность модели в учете поляризации, возникающей вследствие перекрытия электронных оболочек ионов, что находит свое выражение введением в расчетные формулы эффективного заряда Z.

Отношение β/α является мерой ковалентного вклада в связь. Когда кристалл становится более ионным, поперечные силы имеют тенденцию к уменьшению. В ионном пределе $\beta/\alpha \rightarrow 0$, так как $\beta \rightarrow 0$ и замкнутые оболочки ионов определяют структуру с преимущественно центральными кулоновскими силами. Обратное – более ковалентные соединения имеют большие значения β и высокие значения силовых постоянных обеспечивают более стабильную тетраэдрически координированную структуру [16].

Расчеты в рамках модели Keating'a проводились при значениях эффективного заряда Z из оптических измерений [5]. Результаты представляют собой усредненные значения силовых постоянных. Значения меры ковалентного вклада в связь β/α для α -ZnP₂, по экспериментальным данным упругих постоянных, примерно вдвое превышает меру ковалентного вклада для β -CdP₂ (Таблица 1).

Увеличение размера катиона приводит к большей ионности (увеличению эффективного заряда) структуры, большей упругой анизотропии и уменьшению доли ковалентного вклада в химическую связь, что говорит о меньшей стабильности тетраэдрически координированной решетки β -CdP₂ по сравнению с решеткой изоморфного α -ZnP₂.

В идеальном случае ионного кристалла без перекрытия электронных облаков $e^*/e = 1$. Но в реальных кристаллах происходит перекрытие электронных оболочек, что приводит к деформации электронного облака. Эффективный заряд является мерой эффекта поляризации, связанной с этим перекрытием. Отклонение e^*/e от единицы происходит вследствие того, что близкоедействующее взаимодействие между электронными облаками соседствующих ионов модифицирует электрический дипольный момент и тепловое движение ионов влияет на перекрытие электронных оболочек. Увеличение ангармонических взаимодействий при повышении температуры приводит к дополнительному искажению электронных облаков и вызывает уменьшение эффективного заряда [19].

При использовании измеренных значений ϵ , e^*/e для β -CdP₂ составляет $e_c^*/e = 0.197$ и $e_a^*/e = 0.089$, что говорит о преимущественно ковалентной связи с долей ионной связи. Однако такая величина эффективного заряда предполагает большую величину поляризации и присутствие диполей, вызывающих смягчение поперечных оптических мод. Это смягчение решеточных мод можно рассматривать как предвестник решеточных искажений, нарушающих симметрию кристалла. Если эффект достаточно велик (как следует из малой величины эффективного заряда), будет иметь место спонтанное искажение решетки, понижающее энергию поляризации. Изменение энергии решетки будет представлять собой понижение упругой энергии Маделунга и Борна типа $E_{\text{elast}} = Pu^2 + Qu^4$ на величину изменения энергии поляризации Su^2 , обусловленной искажениями: $\Delta E = Pu^2 + Qu^4 - Su^2$. Предполагая, что анионная подрешетка остается жесткой, основную роль в спонтанном искажении решетки будут играть смещения катионов. Смещение атомов в слоях, по-видимому, будет также иметь и перпендикулярную к слоям составляющую, и искажение структуры в тетрагональных модификациях дифосфидов приобретает сложный характер с пространственной ориентацией волнового вектора сверхструктурной модуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. Полупроводниковые соединения группы A^2B^5 . Наука, М. (1978) 256 с.
2. С. Manolikas, J. van Tendeloo, S. Amelinckx. *Physica Status Solidi* **A97**, 1,87 (1986).
3. А.У. Шелег, В.В. Зарецкий. Письма в ЖЭТФ **39**, 4, 166 (1984).
4. L.E. Soshnikov, A.U. Sheleg. *Physica status solidi* **A111**, 2, 485 (1989).
5. Н.Н. Сырбу, В.Э. Львин. Физика и техника полупроводников **25**, 7, 1136 (1991).
6. J.G. White. *Acta cryst.* **18**, 2, 217 (1965).
7. К.Б. Алейникова, А.И. Козлов, С.Г. Козлова, В.В. Соболев. ФТТ **44**, 7, 1206 (2002).
8. В.П. Новиков, А.У. Шелег, В.А. Филимонов. ФТТ **30**, 1, 289 (1988).
9. A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro. *Solid State Communications* **115**, 217 (2000).
10. Б.М. Тареев. Физика диэлектрических материалов. Энергоиздат, М. (1982) 320 с.
11. V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht. ФТТ **44**, 11, 1948 (2002).
12. П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак. ФТП **31**, 6, 714 (1997).
13. V.V. Sobolev, A.I. Kozlov, Yu.I. Polygalov, V.E. Tupitsyn, A.S. Poplavnoi. *Phys. stat. sol.* **B154**, 1, 377 (1989).
14. A.P. Ramirez, G. Lawes, V. Butko, M.A. Subramanian, C.M. Varma. ArXiv 0209498 (2002).
15. M.J.F. Musgrave, J.A. Pople. *Proc. Roy. Soc. of London, ser. A* **268**, 1335, 474 (1962).
16. P.N. Keating. *Phys. Rev.* **145**, 2, 637 (1966).
17. P.N. Keating. *Phys. Rev.* **152**, 2 774 (1966).
18. R.M. Martin. *Phys. Rev.* **B1**, 10, 4005 (1970).
19. J.K. Vassiliou. *J. Appl. Phys.* **59**, 4, 1125 (1986).