

УДК 548.73/.75+621.315.592

Г.П.Чуйко, О.В.Дворник

Зв'язок поміж кристалічним розщепленням валентних зон та тетрагональною деформацією ґратки для сполук $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$

Херсонський державний технічний університет, факультет кібернетики, лабораторія теорії твердого тіла, Бериславське шосе, 24, 73008, Херсон, Україна, тел. +380-0552-326922, E-mail: chuiko@public.kherson.ua

У межах узагальненої моделі Кілдал досліджується функціональна залежність параметра кристалічного поля δ від тетрагональної деформації ґратки для поліморфних модифікацій сполук $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ з центром симетрії. Доведено, що існує явна та неявна (через параметр δ) залежність зонної структури цих матеріалів від зазначеної деформації. Обговорено вплив знаку та величини параметру δ на кристалічне розщеплення у валентних зонах сполук $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$. Теоретичні розрахунки ілюструються на прикладі інверсного ($\epsilon_g < 0$) матеріалу, арсеніду кадмію - Cd_3As_2 .

Ключові слова: гамільтоніан, кристалічне поле, поліморфізм, сполуки $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$, зонна структура.

Стаття постуила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.09.2002

I. Вступ

Підґратка елемента другої групи в напівпровідникових сполуках типу $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ є пухкою: рівно чверть вузлів зайняті стехіометричними вакансіями [1-3]. Різні способи упорядкування цих вакансій зумовлюють поліморфізм сполук групи $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$. Якщо при повному безладі у розташуванні вакансій для всіх таких з'єднань спостерігаються однотипні за симетрією кубічні фази, то при різних способах упорядкування ці сполуки можуть кристалізуватися у декількох різновидах тетрагональних модифікацій. Упорядковані модифікації, зокрема, можуть мати центр симетрії (точкова симетрія таких фаз відповідає кристалічному класу $4/mmm$ у скороченій міжнародній нотації), або не мати його (тоді симетрія поліморфів відповідає класу $4mm$).

Енергетична зонна структура тетрагональних модифікацій з центром симетрії, які є об'єктом дослідження нашої роботи, досі описувалася у межах відомої моделі Кілдал [4]. Гамільтоніан Кілдал є простим узагальненням відомої для кубічних матеріалів моделі Кейна [5] на випадок тетрагональної симетрії. Параметр кристалічного поля δ , запроваджений у [4], понад добре відомий кейнівський набір параметрів (ϵ_g, Δ, P – кейнівська ширина забороненої зони, параметр спин-орбітальної

взаємодії та матричний елемент імпульсу), проте, не єдиний “параметр порядку”, який з'являється при переході від кубічної фази до тетрагональної. У роботі Полуботка [6] було показано, що окрім δ слід також враховувати тетрагональну деформацію кубічної ґратки (дисторсію), яку можна описати певним скалярним фактором η .

Наскільки нам відомо, узагальнена з позицій [6] модель Кілдал не застосовувалася до кристалів типу $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$. Тому в запропонованій роботі ми маємо наміри як узагальнити дисперсійне рівняння, так і вивчити функціональний зв'язок, який повинен існувати поміж двома цими параметрами кристалічного поля, тобто залежність $\delta(\eta)$.

II. Теорія

Узагальнене дисперсійне рівняння для тетрагональних модифікацій з центром симетрії зручно записати у сферичній системі координат - (k, θ, φ) - з полярною віссю, що співпадає за напрямом з головною віссю симетрії кристалу, у вигляді:

$$k^2 = \frac{\gamma}{f_1 \sin^2 \theta + f_2 \cos^2 \theta}, \quad (1)$$

де фактори з правої частини (1) залежать від енергії носіїв (її відлік ведеться від вершини зони важких

дірок) та вищенаведених параметрів моделі таким чином:

$$f_1 = P^2 \left((\varepsilon + \Delta/3)(\varepsilon + \delta + \Delta/3) - \eta^2 \Delta^2 / 9 \right), \quad (2)$$

$$f_2 = \eta^4 P^2 \varepsilon (\varepsilon + 2\Delta/3), \quad (3)$$

$$\gamma = \varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_g) \left[(\varepsilon + 2\Delta/3)(\varepsilon + \delta + \Delta/3) - 2\eta^2 \Delta^2 / 9 \right]. \quad (4)$$

Де параметр Полуботка (показник тетрагональної дисторсії ґратки – η) для кристалів $A_3^II B_2^V$, які належать до кристалічного класу $4/mmm$, має наступний вираз через сталі тетрагональної кристалічної ґратки a, c :

$$\eta = \frac{c}{a\sqrt{2}} \quad (5)$$

для фосфідів (Zn_3P_2 , Cd_3P_2) з просторовою групою симетрії $P4_2/nmc$, або

$$\eta = \frac{c}{2a} \quad (6)$$

для арсенідів (Zn_3As_2 , Cd_3As_2) з просторовою групою симетрії $P4_2/nbc$.

Якщо покласти в рівняннях (2-4) $\eta=1$, то отримаємо рівняння дисперсії звичайної моделі Кілдал, а при додатковому припущенні $\delta=0$, рівняння (1) спрощується до моделі Кейна. Рівняння (2-4) отримані нами у цій роботі, причому для цих матеріалів вперше, з рівнянь моделі Кілдал методикою описаною в роботі Полуботка [6].

Таблиця (1) дає уявлення про величини параметрів тетрагональної дисторсії в наших матеріалах та містить деякі необхідні для подальшого аналізу величини:

Таблиця 1

Матеріал	$\eta-1$	ν	Δ , eB	ε_g , eB	P , eB·м	b , eB	δ_η , eB
Zn_3P_2	-0,00284	0,474	0,11	1,16	$7,8 \cdot 10^{-10}$	3,51	-0,025
Cd_3P_2	-0,00910	0,457	0,15	0,59	$7,2 \cdot 10^{-10}$	2,62	-0,053
Zn_3As_2	0,00237	0,463	0,33	0,98	$7,6 \cdot 10^{-10}$	3,32	0,024
Cd_3As_2	0,00576	0,454	0,30	-0,13	$7,0 \cdot 10^{-10}$	2,30	0,041
Посилки:	[1-3, 8, 10]	[10]	[8, 10]	[1-3, 8, 10]	[10]	[10]	

(примітка: просторові групи симетрії є $P4_2/nmc$ для фосфідів, або $P4_2/nbc$ для арсенідів)

де ν – коефіцієнт Пуасона, b – константа деформаційного потенціалу, δ_η – залежна від величини тетрагональної дисторсії частина параметру Кілдал, котра розраховувалася за виразом, який є коректним під умовою, що $|b(\eta-1)| \ll \Delta$ [7,10], яка задовільно виконується для всіх матеріалів табл.1:

$$\delta_\eta = 2b(\eta-1)(1+\nu) \left(1 + \frac{b(\eta-1)(1+\nu)}{\Delta} \right). \quad (6)$$

У роботі [8] автор припускає, що параметр Кілдал складається фактично з двох частин:

$$\delta = \delta_s + \delta_\eta, \quad (7)$$

де δ_η – частина залежна від тетрагональної дисторсії (деформації) ґратки, яка, проте, дається у [8] більш простим виразом, ніж це випливає з (6). Тоді як частина δ_s залежить від двох факторів: способу упорядкування вакансій в підґратці металу та від

невеликих радіальних зсувів катіонів та аніонів з рівноважних позицій до найближчої вакансії металу.

Вираз (7), отже й припущення [8], насправді можна обґрунтувати, виходячи з наближень теорії [6]. Послідовне її застосування призводить до певного перенормування параметру Кілдал, пов'язаного з додатковим чинником в анізотропному кристалічному потенціалі:

$$\delta = \delta_s + B(\eta^2 - 1) = \delta_s + 2B(\eta-1) \left(1 + \frac{(\eta-1)}{2} \right), \quad (8)$$

де під B треба розуміти різницю матричних елементів вигляду:

$$B = \langle Z | \frac{p_z^2}{2m} | Z \rangle - \langle X | \frac{p_z^2}{2m} | X \rangle, \quad (9)$$

обчислених у тому ж базисі, що і у роботі Кілдал [4]. Порівнюючи (8) з (6,7) можна бачити, що вираз (8) співпадає з (7) і навіть має дещо схожу на (6), параболічну функціональну залежність параметра Кілдал δ від фактора тетрагональної деформації

гратки ($\eta-1$). Однак вираз (6) є точнішим, ніж наближення (8), оскільки у виразі (6) повніше врахована деформація ґратки (зокрема й через

коефіцієнт Пуассона), ніж у теорії роботи [6].

Наступна таблиця 2 дозволяє порівняти внески обох частин параметру Кілдал в суму (7).

Таблиця 2

Матеріал	δ_{η} , eВ [7]	δ_{η} , eВ (Табл. 1)	δ , eВ	$\langle \delta_s \rangle$, eВ
Zn ₃ P ₂ (P4 ₂ /nmc)	-0,01	-0,025	0,03 [8], 0,05 [7]	0,058
Cd ₃ P ₂ (P4 ₂ /nmc)	-0,04	-0,053	0,02 [7], 0,04 [8]	0,076
Zn ₃ As ₂ (P4 ₂ /nbc)	0,02	0,024	0,08 [8], 0,07 [7]	0,053
Cd ₃ As ₂ (P4 ₂ /nbc)	0,03	0,041	0,085[9], 0,07[8], 0,09 [7,] 0,11[10]	0,053

З огляду на порівняно невеликі відмінності поміж середніми значеннями для частини $\langle \delta_s \rangle$ параметру Кілдал (залежної переважно від способу упорядкування вакансій) навіть для різних сполук, що видно з табл. 2, можна припускати, що ця різниця є ще меншою стосовно різних модифікацій одного і

того ж матеріалу. Тоді залежність повного параметру Кілдал від показника тетрагональної дисторсії ґратки η можна вважати універсальною для різних тетрагональних поліморфних модифікацій кожного з цих матеріалів:

$$\delta = \delta_s + \delta_{\eta} = \delta_s + 2b(\eta - 1)(1 + \nu) \left(1 + \frac{b(\eta - 1)(1 + \nu)}{\Delta} \right), \quad (8)$$

де δ_s , а також величини b, Δ, ν (див. табл. 1), практично однакові для різних поліморфних модифікацій однієї сполуки. Отже, параметр Кілдал δ змінюється при переході від однієї тетрагональної модифікації до іншої головним чином за рахунок зміни параметру ($\eta-1$) та залежного від нього другого чинника у правій частини рівняння (8).

Варто ще зауважити, що показник η фігурує в дисперсійному рівнянні (1) не лише явним порядком, як це може здаватися на перший погляд з виразів (2-4), але також і неявним шляхом, як це впливає з виразів (6-8).

III. Результати розрахунків та їх обговорення

Найбільш помітно від модифікації до модифікації змінюється саме показник η . Наприклад в іншій, аніж та, що фігурує у таблиці 1, тетрагональній модифікації Cd₃As₂, що також має центр симетрії, але відрізняється просторовою групою та розмірами елементарної комірки (P4₂/nmc замість P4₂/nbc при вдвічі меншому об'ємі елементарної комірки)) показник ($\eta-1$) змінюється не лише за величиною, але також і за знаком: $\eta-1 = -0,0093$ [11]. Від'ємне значення показника $\eta-1$, обумовлене

тетрагональним стисканням ґратки ($c < a\sqrt{2}$), є характерною ознакою саме цієї поліморфній модифікації матеріалів типу A₃^{II}B₂^V (див. табл. 1, рядки для фосфідів), тоді як в решті тетрагональних модифікацій кристалічна ґратка є дещо розтягнутою уздовж осі четвертого порядку: $\eta-1 > 0$ (табл. 1, рядки для арсенідів).

Розрахунок за формулою (8) дає для двох модифікацій арсеніду кадмію з просторовими групами P4₂/nmc та P4₂/nbc наступні значення параметру Кілдал $\delta = -0,0028$ eВ, та $\delta = 0,0940$ eВ, відповідно.

Ці результати, як бачимо, відрізняються не лише порядком величини, але також і знаком. Добре відомо, що параметр кристалічного поля Кілдал, обумовлює знак та величину кристалічного розщеплення вершини валентної зони у доквіллі центру зони Брилюена.

Арсенід кадмію повинен бути особливо чутливим до величини та знаку цього параметру матеріалом з двох причин: по-перше в цьому матеріалі інвертована зонна структура ($\epsilon_g < 0$), по-друге, принаймні в модифікації з просторовою симетрією P4₂/nbc параметри ϵ_g та δ є порівняльними (за модулем) величинами.

На рис. 1 зображені дисперсійні криві для двох модифікацій арсеніду кадмію, розраховані згідно до

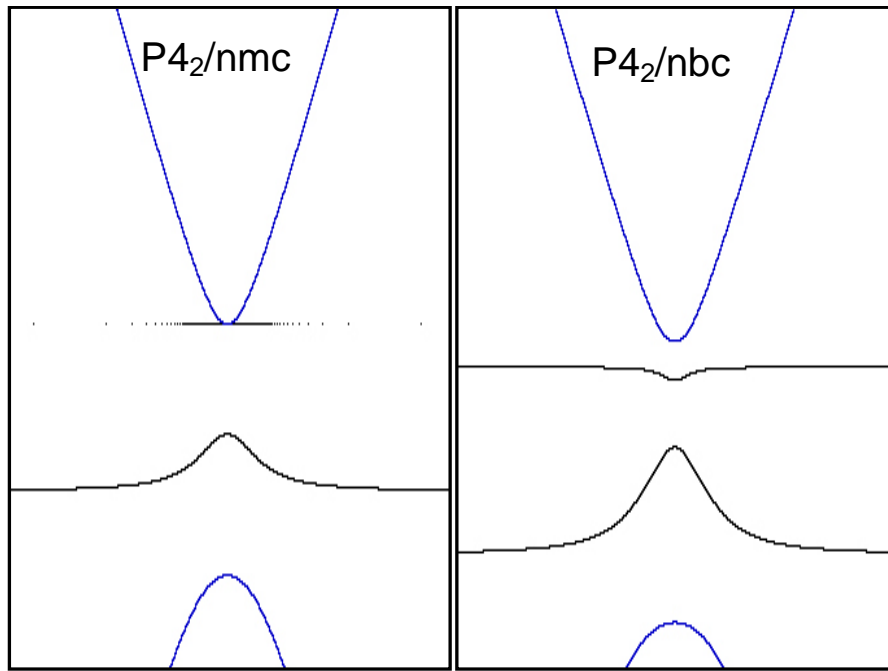


Рис. 1. Зонна структура двох поліморфних модифікацій арсеніду кадмію Cd_3As_2 .

закону дисперсії (1), з урахуванням як рівнянь (2-4), так і специфічних для кожної фази величин параметрів η та δ , поданих вище.

Рівняння (1) описує (при $\varepsilon_g < 0$ та $\theta = \pi/2$, решта параметрів розрахунку подана у табл.1 та тексті) чотири енергетичні зони: зону провідності, зону важких дірок, зону легких дірок та спін-орбітально відщеплену діркову зону. За винятком зони легких дірок, яка є зоною s-типу, решта зон в цьому матеріалі є зонами p-типу.

З рис. 1 видно, що при малому від'ємному значенні параметра кристалічного поля ($|\delta| \ll |\varepsilon_g|$) зона провідності та зона важких дірок практично залишаються виродженими в точці $k=0$, як це має місце у кубічній фазі цього матеріалу, а також в його кубічних аналогах з інвертованою зонною

структурою: α – Sn, HgSe, HgTe, тощо.

У випадку ж порівняно великого позитивного значення параметру ($|\delta| \sim |\varepsilon_g|$) з'являється помітне розщеплення поміж цими зонами, а зони провідності та легких дірок дещо зміщуються вгору по шкалі енергії відносно іншої пари зон (важких та спін-орбітально відщеплених дірок).

Цікаво також детальніше розглянути докільля точки виродження зони важких дірок та зони провідності. Дисперсійні криві, побудовані у збільшеному масштабі, показують, що поміж зоною провідності та зоною важких дірок в модифікації з просторовою групою $P4_2/nmc$ існує дуже мала ($\Delta\varepsilon < 0,001$ eV) щілина при будь-якому значенні θ , а при $\theta \rightarrow \pi/2$ у зоні важких дірок навіть формується деяка “ямка”, подібно до тої, що помітна

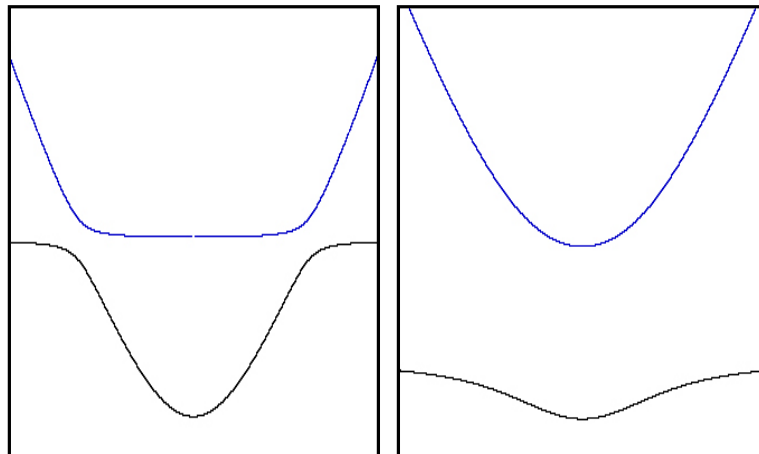


Рис. 2. Зонна структура Cd_3As_2 симетрії $P4_2/nbc$ у докільлі дна зони провідності для різних напрямів хвильового вектору відносно головної осі (при різних сферичних кутах θ : ліворуч $\theta = \pi/20$, праворуч $\theta = \pi/2$).

на правих частинах рис. 1, 2, але, зрозуміло, що значно менш глибока.

Натомість в модифікації з просторовою групою $P4_2/nbc$ ситуація з розщепленням двох цих зон не така однозначна. Рис. 2 зображує дисперсійні криві при двох значеннях сферичного кута $\theta_1 = \pi/20$ та $\theta_2 = \pi/2$ відповідно. З рисунка видно, що розщеплення існує лише при умові, що $\theta \rightarrow \pi/2$, тобто в напрямках, що майже, або точно перпендикулярні до головної осі кристалу. При умові $\theta \rightarrow 0$, тобто у напрямках, які майже колінеарні з головною віссю кристала, має місце практичне виродження двох зон, проте, не в точці $k = 0$, як для фази з симетрією $P4_2/nmc$, а у двох симетрично рознесених точках $|k| \neq 0$. Точніше сказати, існує “петля” таких точок, визначена умовами: $k = \text{const}$, $\theta = \text{const}$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Чіткої межі, при якій своєрідне “перекриття” зон, яким воно виглядає на лівій частині рис. 2, знімається, немає. Проте, при

кутах $\theta \geq \pi/4$ дно зони провідності візуально перестає виглядати плоским, а розташування зон ближче до того, яке показано на правій частині рис. 2

Отже, певна різниця в деталях кристалічної структури поліморфних модифікацій сполук $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$, яку описує фактор тетрагональної деформації ґратки η , і відповідні пов'язані з цим зміни у параметрі кристалічного поля δ , можуть помітно впливати на структуру вершини валентної зони цих кристалів. Особливо чутливою до цих деталей є зонна структура арсеніду кадмію з обговорених вище причин.

Автори висловлюють вдячність співробітнику лабораторії теорії твердого тіла ХДТУ, А. Сергєєву, за створення спеціальної комп'ютерної програми у середовищі Visual C++6.0, за допомогою якої були отримані ілюстрації до цієї роботи.

- [1] С.И.Радауцан, Э.К.Арушанов, А.Н.Натепров, Г.П.Чуйко. *Арсенид и фосфид кадмия*. Штеница, Кишинев. 112 с. (1976).
- [2] В.Б.Лазарев, В.Я.Шевченко, Я.Х.Гринберг, В.В. Соболев. *Полупроводниковые соединения группы $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$* . Наука, М. 256 с. (1978).
- [3] Е.К.Arushanov. Crystal Growth & Characterization of II-V Compounds. // *Progr. Cryst. Growth & Charact.*, **3**, pp.211-255 (1980).
- [4] Н.Kildal. Band structure of CdGeAs₂ near $k=0$. // *Phys. Rev.*, **B10**(12), pp.5082-5087 (1974).
- [5] Е.О.Kane. Band structure of Indium Antimonide // *Journ.Phys.Chem.Solids*, **1**, pp.249-261 (1957).
- [6] А.М.Полуботко. Зависимость параметров закона дисперсии Килдал-Боднара от величины тетрагонального сжатия в халькопиритах. // *ФТП*, **19**(4), с. 772-774 (1983).
- [7] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках*. Наука, М. 584 с. (1972).
- [8] J. Cisowski. Level ordering in Pn_3V_2 semiconducting compounds // *Phys. Stat. Sol.* **B111**(1), pp. 289-293 (1982).
- [9] Dowgiallo-Plenkiewicz B., Plenkiewicz P. Spin-orbit and crystal field splittings of the valence band in Pn_3V_2 semiconducting compounds // *Phys. Stat. Sol.* **B97**(2), pp. 309-315 (1978).
- [10] Г.П.Чуйко, Н.М.Чуйко. К вопросу о зонной структуре фосфида цинка и арсенида цинка в центре зоны Бриллюэна. // *ФТП*, **15**(5), с. 1208–1209 (1981).
- [11] Чуйко Г.П. Структура дна зоны проводимости арсенида кадмия // *ФТП*, **16**, с. 946, (1982) (аннотация), рукоп. депон. ЦНИИ «Электроника» №РА-3301/81.

G.P.Chuiko, O.V.Dvornik

The Connection Between the Valence Bands Crystal Splitting and the Tetragonal Lattice Distortion for $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ Compounds

*Kherson State Technical University, Department of Cybernetics, Laboratory of solid state theory,
24, Berislavskoe shosse, 73008, Kherson, Ukraine, phone: +380-0552-326922, e-mail: chuiko@public.kherson.ua*

The functional dependence of crystal field parameter δ on the lattice tetragonal distortion has been investigated within limits of generalized Kildal theory for polymorphous of $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ compounds with center of symmetry. It is shown, that the dependence of band structure on such distortion is both, direct and indirect, for these materials simultaneously. The influence of the sign and value of parameter δ on the valence bands crystal splitting is discussed for $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ compounds. The theoretical calculations are illustrated for the case of cadmium arsenide – Cd_3As_2 – with inverted band structure ($\varepsilon_g < 0$).