

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЕФЕКТНОГО ХАЛЬКОПИРИТА $CdGa_2Se_4$ ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА "ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ" И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**А.А. Лаврентьев¹, Б.В. Габрельян¹, П.Н. Шкумат¹, И.Я. Никифоров¹,
О.В. Парасюк², О.Ю. Хижун³**¹Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail alavrentyev@dstu.edu.ru

²Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк, Украина³Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина

Статья поступила 19 января 2014 г.

Модифицированным методом присоединенных плоских волн (ППВ) по программе WIEN2k рассчитаны "из первых принципов" полные и парциальные плотности электронных состояний всех компонентов $CdGa_2Se_4$. Результаты ППВ-расчета свидетельствуют о том, что в соединении $CdGa_2Se_4$ наибольший вклад в валентную зону осуществляют *Se_p*-состояния — их вклад максимальный у потолка валентной зоны, а у дна зоны проводимости преобладают вклады *Gas**-состояний. В $CdGa_2Se_4$, согласно результатам теоретического ППВ-расчета, существенный вклад в валентную зону осуществляют также электронные *Cdd-* и *Gap-*состояния (с преимущественным их вкладом у дна и в верхней части зоны соответственно). Совмещение в единой энергетической шкале рентгеновских эмиссионных $CdL\beta_{2,15-}$, $GaK\beta_2-$ и $SeK\beta_2-$ полос, а также рентгеновского фотоэлектронного спектра валентных электронов, полученных для монокристаллов $CdGa_2Se_4$, свидетельствует о хорошем согласии полученных в нашей работе теоретических и экспериментальных данных относительно особенностей электронного строения соединения $CdGa_2Se_4$.

DOI: 10.15372/JSC20150315

Ключевые слова: электронная структура, дефектный халькопирит, плотности электронных состояний, рентгеновские спектры.**ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковое соединение $CdGa_2Se_4$ кристаллизуется в структуре дефектного халькопирита и является очень перспективным материалом для применения в разнообразных устройствах нелинейной оптики в качестве гиротропных сред, узкополосных оптических фильтров и т.п. [1—3]. Селеногаллат кадмия $CdGa_2Se_4$ обладает высокой фоточувствительностью и демонстрирует сильную люминесценцию в видимой области длин волн [4]. Кристаллическая структура соединения $CdGa_2Se_4$ относится к типу дефектного халькопирита ($I\bar{4}$, $Z = 2$; рис. 1). В элементарной ячейке $CdGa_2Se_4$ атомы галлия занимают два неэквивалентных положения (обозначены как Ga1 и Ga2 на рис. 1). По сравнению со структурой идеального халькопирита (например, $AgGaSe_2$) в соединении $CdGa_2Se_4$ атомы Ga1 занимают половину позиций атомов Ga в $AgGaSe_2$, а атомы Ga2 — половину позиций Ag в $AgGaSe_2$, в то время как атомы Cd зани-

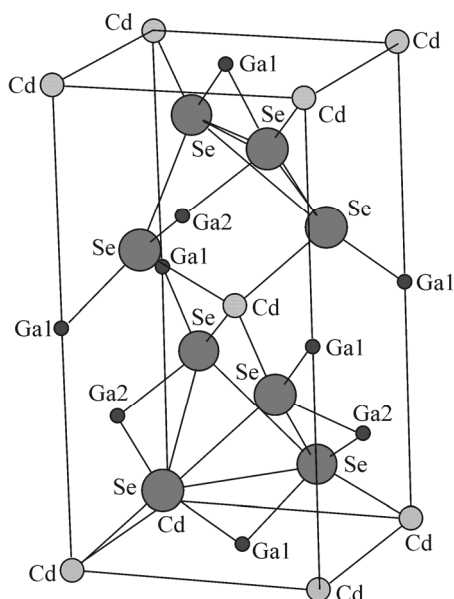


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения CdGa_2Se_4

мают вторую половину позиций атомов Ag, а половина позиций Ga остается вакантной [5]. В результате этого координационное число атомов Se в структуре дефектного халькопирита равно трем, а положения атомов Se существенно смещены по сравнению с теми позициями, которые они занимали бы в структуре идеального халькопирита. Как установлено авторами [6], воздействие высоких давлений при комнатной температуре приводит к фазовому переходу полупроводник—металл, который наблюдается при давлении 21 ГПа. Получаемая таким образом металлическая фаза обладает структурой типа NaCl [6]. Интересно, что при постепенном снятии давления металлическая фаза CdGa_2Se_4 со структурой типа NaCl претерпевает переход в метастабильную полупроводниковую фазу со структурой цинковой обманки ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) при давлениях 7,5—4,0 ГПа [6].

В настоящей работе получены высококачественные монокристаллы CdGa_2Se_4 , для которых исследованы РФ спектр валентных электронов, а также получены рентгеновские эмиссионные $\text{CdL}\beta_{2,15}$ - и $\text{Ga}(\text{Se})\text{K}\beta_2$ -полосы, отображающие энергетическое распределение преимущественно валентных $\text{Cd}d$ - и $\text{Ga}(\text{Se})p$ -состояний соответственно. Вышеуказанные спектры совмещены в единой энергетической шкале. Модифицированным методом присоединенных плоских волн (ППВ) по программе WIEN2k рассчитаны "из первых принципов" полные и парциальные плотности электронных состояний всех компонентов соединения CdGa_2Se_4 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Монокристаллы CdGa_2Se_4 для настоящих исследований электронной структуры были получены методом химических транспортных реакций. В качестве транспортного агента использовали йод в концентрации 5 мг/см³. Температурный градиент печи в процессе роста составлял 723/853 К. Полученные монокристаллы CdGa_2Se_4 обладали максимальными размерами 7×5×3 мм (рис. 2). Рентгеноструктурные исследования показали, что монокристаллы селеногаллата кадмия CdGa_2Se_4 обладают тетрагональной структурой дефектного халькопирита с параметрами элементарной ячейки $a = 0,5742$ нм и $c = 1,0749$ нм, которые находятся в хорошем соответствии с литературными данными для этого соединения [7, 8].

Для монокристаллов CdGa_2Se_4 были получены РФ спектр валентных электронов, а также рентгеновские эмиссионные $\text{CdL}\beta_{2,15}$ - и $\text{Ga}(\text{Se})\text{K}\beta_2$ -полосы. РФ спектр валентных электронов получали по стандартной методике [9] с использованием электронного спектрометра ЭС-2401 (рентгеновское $\text{MgK}\alpha$ -возбуждение, $E = 1253,6$ эВ). Энергетическую шкалу спектрометра калибровали, измеряя энергию связи внутренних $\text{Au}4f_{7/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ электронов чистых эталонных образцов ($84,00 \pm 0,05$ и $932,66 \pm 0,05$ эВ соответственно). Зарядку образца учитывали по энергии связи $\text{C}1s$ -электронов от адсорбированных на его поверхности углеводородов (значение энергии $\text{C}1s$ -электронов принимали равным 285,0 эВ). Методика получения рентгеновских эмиссионных $\text{CdL}\beta_{2,15}$ - (переход $L_{\text{III}} \rightarrow N_{\text{IV,V}}$) и $\text{Ga}(\text{Se})\text{K}\beta_2$ - (переход $K_{\text{I}} \rightarrow N_{\text{II,III}}$)



Рис. 2. Монокристаллы CdGa_2Se_4 , полученные методом химических транспортных реакций для экспериментального исследования электронной структуры

полос была аналогична той, детально изложенной в работах [9, 10]. Вышеуказанные рентгеновские эмиссионные полосы измеряли с энергетическим разрешением $\sim 0,3$ эВ.

В настоящей работе проведен также расчет "из первых принципов" электронной структуры соединения CdGa_2Se_4 . С этой целью использовали возможности метода присоединенных плоских волн (ППВ) (the augmented plane wave + local orbitals method) по программе WIEN2k [11]. Полная плотность состояний (DOS) и парциальные плотности электронных состояний атомов, составляющих CdGa_2Se_4 , были рассчитаны с использованием тех же размеров "muffin tin" сфер, что и ранее в работе [12], однако были использованы параметры элементарной ячейки $a = 0,5742$ нм и $c = 1,0749$ нм, полученные в настоящей работе для монокристаллов CdGa_2Se_4 . Обменно-корреляционные эффекты учитывали в приближении локальной плотности в соответствии с работой [13], а интегрирование по зоне Бриллюэна проводили методом тетраэдров [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты настоящих ППВ-расчетов полной и парциальных плотностей электронных состояний соединения CdGa_2Se_4 представлены на рис. 3. Из указанного рисунка видно, что наибольший вклад у дна валентной зоны CdGa_2Se_4 осуществляют $\text{Cd}d$ -состояния, в то время как у потолка и в верхней части валентной зоны преобладает вклад $\text{Se}p$ -состояний. Существенный вклад в валентную зону соединения CdGa_2Se_4 осуществляют также $\text{Ga}d$ - и $\text{Ga}p$ -состояния — их вклад наибольший в нижней и верхней частях валентной зоны соответственно. Согласно настоящим ППВ-расчетам, у дна зоны проводимости преобладают незаполненные $\text{Ga}d$ -состояния. Существенный вклад у дна зоны проводимости осуществляют также $\text{Cd}d^*$ -, $\text{Ga}p^*$ - и $\text{Se}d^*$ -состояния. Выше по энергии, как видно из рис. 3, в зоне проводимости соединения CdGa_2Se_4 преобладает вклад незаполненных p -состояний атомов галлия и кадмия. Энергетическая щель E_g в CdGa_2Se_4 , согласно настоящим ППВ-расчетам, составляет $\sim 2,3$ эВ. Эта величина близка к экспериментально полученным значениям энергетической щели в работах [15] ($E_g = 2,33$ эВ) и [16] ($E_g = 2,35$ эВ). Правда, в работе [17] для соединения CdGa_2Se_4 эксперимент показал несколько большее значение энергетической щели, а именно $2,57$ эВ.

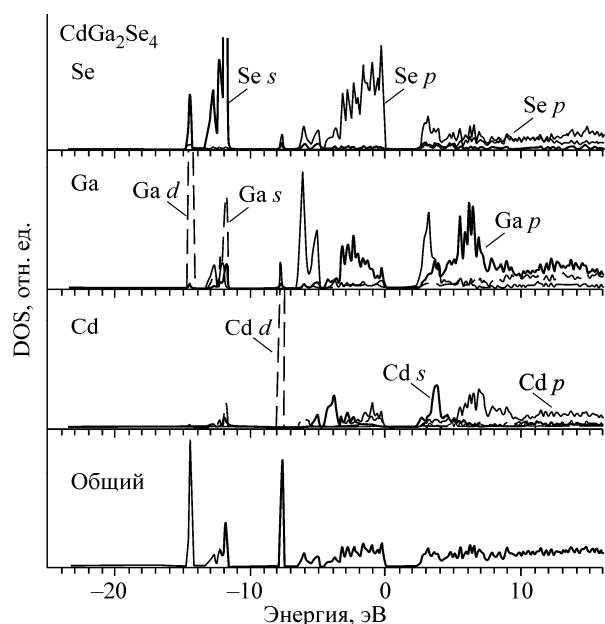


Рис. 3. Кривые полной и парциальных плотностей электронных состояний соединения CdGa_2Se_4

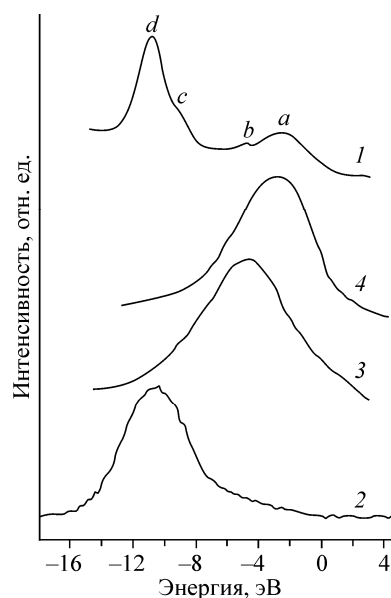


Рис. 4. Совмещение в единой энергетической шкале РФ спектра валентных электронов (1), а также рентгеновских эмиссионных $\text{Cd}L\beta_{2,15}$ (2), $\text{Ga}K\beta_2$ (3), $\text{Se}K\beta_2$ (4) полос в CdGa_2Se_4

Что касается особенностей заполнения электронных состояний в валентной полосе CdGa_2Se_4 , то результаты настоящих ППВ-расчетов хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований данного соединения методами рентгеновской фотоэлектронной и эмиссионной спектроскопий. На рис. 4 представлены результаты совмещения в единой энергетической шкале РФ спектра валентных электронов, а также рентгеновских эмиссионных $\text{CdL}\beta_{2,15}$ -, $\text{GaK}\beta_2$ - и $\text{SeK}\beta_2$ -полос в соединении CdGa_2Se_4 . Из указанного рисунка видно, что экспериментальные данные тоже свидетельствуют о том, что $\text{Cd}d$ -состояния сосредоточены у дна валентной зоны CdGa_2Se_4 , в то время как вклад $\text{Se}p$ -состояний преобладает у потолка и в верхней части валентной зоны: максимум $\text{CdL}\beta_{2,15}$ -полосы в пределах точности эксперимента совпадает с особенностью d РФ спектра валентных электронов, в то время как положение особенности тонкой структуры a РФ спектра совпадает в единой энергетической шкале с максимумом $\text{SeK}\beta_2$ -полосы. Далее, как видно из рис. 4, вклады $\text{Ga}p$ -состояний преобладают в верхней части валентной зоны соединения CdGa_2Se_4 , что тоже соответствует полученным в настоящей работе теоретическим зонным расчетам. Далее, в нижней части валентной зоны, согласно результатам ППВ-расчета (см. рис. 3), должен наблюдаться также существенный вклад $\text{Ga}s$ -состояний. По-видимому, особенность тонкой структуры c на РФ спектре (см. рис. 4) формируется именно этими состояниями. К сожалению, возможности наших приборов не позволяют в настоящее время проведение экспериментальных исследований рентгеновских эмиссионных полос, отображающих энергетическое распределение валентных $\text{Ga}s$ -состояний в CdGa_2Se_4 .

Таким образом, в заключение отметим, что в настоящей работе получены экспериментальные рентгеновские эмиссионные $\text{CdL}\beta_{2,15}$ - и $\text{Ga(Se)K}\beta_2$ -полосы, отображающие энергетическое распределение преимущественно валентных $\text{Cd}d$ - и $\text{Ga(Se)}p$ -состояний соответственно, а также РФ спектр валентных электронов монокристаллов селеногаллата кадмия CdGa_2Se_4 . Результаты исследований свидетельствуют, что вклад $\text{Cd}d$ - и $\text{Ga}p$ -состояний в CdGa_2Se_4 осуществляется преимущественно у дна и в верхней части валентной зоны соответственно. Далее, результаты экспериментов указывают на то, что максимальный вклад $\text{Se}p$ -состояний наибольший у потолка валентной зоны соединения CdGa_2Se_4 . Экспериментальные результаты находятся в хорошем соответствии с теоретическим расчетом, выполненным для данного соединения модифицированным методом ППВ по программе WIEN2k.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. – Львов: Вища школа, 1989.
2. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю., Луцица М.П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1998.
3. Andreev Y.M., Geiko P.P., Badikov V.V., Panyutin V.L., Shevyrdyaeva G.S., Ivashchenko M.V., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V. // Proc. SPIE. – 2003. – **5027**. – P. 120.
4. Kim C.-D., Jeong H.-M., Kim H.-G., Kim W.-T. // J. Korean Phys. Soc. – 1994. – **27**. – P. 440.
5. Madelung O. Semiconductors: Data Handbook, 3rd Ed. – Berlin: Springer-Verlag, 2004.
6. Grzechnik A., Ursaki V.V., Syassen K., Loa I., Tiginyanu I.M., Hanfland M. // J. Solid State Chem. – 2001. – **160**. – P. 205.
7. Kshirsagat S.T., Sinha A.P.B. // J. Mater. Sci. – 1977. – **12**. – P. 2741.
8. Krämer V., Siebert D., Febraro S. // Z. Kristallogr. – 1984. – **169**. – S. 283.
9. Bekenev V.L., Bozhko V.V., Parasyuk O.V., Davydyuk G.E., Bulatetska L.V., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Khyzhun O.Y. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. – 2012. – **185**. – P. 559.
10. Khyzhun O.Y. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2002. – **24**. – P. 1467.
11. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Wien, Karlheinz Schwarz, Technical Universität Wien, 2001.
12. Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Nikiforov I.Y., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y. // J. Alloys Compd. – 2009. – **481**. – P. 28.
13. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865.
14. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**. – P. 16223.
15. Kim C.-D., Cho T.-S., Kim W.-T., Park H.-L. // Solid State Commun. – 1987. – **63**. – P. 871.
16. Sosovska S.M., Yurchenko O.M., Romanyuk Y.E., Oleksyuk I.D., Parasyuk O.V. // J. Alloys Compd. – 2006. – **417**. – P. 127.
17. Syrбу N.N., Tezlevan V.E. // Physica B. – 1995. – **210**. – P. 43.