

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭКСТРЕМУМОВ ЗОН В Γ (000) CdGa_2S_4

Т.Г.КЕРИМОВА, Ш.С.МАМЕДОВ, И.А.МАМЕДОВА

Институт Физики АН Азербайджана
Баку-143, пр. Г.Джавида, 33

Определены значения вкладов в температурный коэффициент смещения края поглощения от электрон-фононного взаимодействия $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{эф}}$ и расширения решетки $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$. Вычислены значения деформационных потенциалов дна зоны проводимости и вершины валентной зоны 12,3 и 10,9 эВ соответственно.

Полупроводниковые соединения $\text{A}^2\text{B}_2\text{C}_4$, кристаллизующиеся в пространственной группе S_4^2 исследуются сравнительно недавно. Однако, исследования энергетического спектра этих соединений как экспериментально, так и теоретически оказались весьма плодотворными при построении их зонного спектра. Наиболее изученными среди этих соединений являются CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 . Для этих соединений построена зонная структура, объясняющая поляризационную зависимость оптических спектров в области края собственного поглощения [1]. С другой стороны, исследования энергетического спектра полупроводников под действием внешних возмущений (температура, давление и др.) дают дополнительную информацию об энергетическом спектре. Так при исследовании края собственного поглощения при различных температурах и одноосном давлении в CdGa_2S_4 [2,3] были получены весьма интересные результаты.

В [2] исследовано влияние одноосного давления на край собственного поглощения CdGa_2S_4 . Свои выводы авторы [2] сделали следя за смещением изотропной точки при $\lambda=4900 \text{ \AA}$ под давлением до 7,8 Па. Обнаружено, что при приложении давления вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси с барические коэффициенты одинаковы по величине и противоположны по знаку. При $(P \parallel c)$ барический коэффициент $\left(\frac{dE}{dP}\right) = 8,6 \times 10^{-9} \text{ эВ/Па}$,

а при $(P \perp c)$ $\left(\frac{dE}{dP}\right) = -8,6 \times 10^{-9} \text{ эВ/Па}$.

В [3] нами исследовано влияние температуры на смещение края собственного поглощения в интервале 77÷300 К в поглощения смещается по линейному закону. Температурные коэффициенты смещения $\left(\frac{dE}{dT}\right) = -5,3 \times 10^4$

эВ/К (при $E \perp c$), $\left(\frac{dE}{dT}\right) = -5,1 \times 10^4$ эВ/К (при

$E \parallel c$). В интервале температур 80÷100 К температурные коэффициенты смещения принимают положительные значения.

Известно, что смещение дна зоны проводимости и вершины валентной зоны с температурой и давлением описываются деформационными потенциалами экстремумов зон. Поэтому определение деформационных потенциалов полупроводников является важной задачей.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения деформационных потенциалов экстремумов зон в CdGa_2S_4 в Γ (000).

В общем случае в температурный коэффициент смещения края собственного поглощения вносят вклад два фактора - электрон-фононное взаимодействие $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{эф}}$ и де-

формация решетки $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ [4]. Часть, описывающая электрон-фононное взаимодействие имеет следующий вид:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{эф}} = -\frac{8}{9\pi} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (k_B \Omega^{2/3} / h^2 M v^2) \cdot (m_b C_b^2 + m_c C_c^2) \quad (1)$$

В случае решеточного расширения

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 2\alpha_L (C_c + C_b) \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) $M=18,87 \times 10^{-22}$ г, $\Omega=3,34 \times 10^{-22}$ см³ масса и объем элементарной ячейки, соответственно, v - скорость звука в материале ($v = k_B \theta_D / h)(\Omega_1 / 6\pi^2)^{1/3}$, θ_D - температура Дебая, равная 173 К [5]. Объем, приходящийся на один атом $\Omega_1 = 2,246 \times 10^{-23}$ см³. По известным значениям θ_D и Ω_1 , была вычислена скорость звука $v=1,6 \times 10^5$ см/с. α_L - линейный коэффициент расширения решетки m_b и m_c - эффективные массы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, C_c и C_b -

деформационные потенциалы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, соответственно.

Решая систему уравнений (1) и (2) при известных значениях $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow$ и $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\downarrow$ можно оценить деформационные потенциалы экстремумов зон в CdGa_2S_4 . Температурный коэффициент $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow$ смещения края собственного поглощения связан с барическим коэффициентом $\left(\frac{dE}{dP}\right)$ следующим соотношением

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow = -3 \left(\frac{\alpha_L}{k}\right) \frac{dE}{dP} \quad (3)$$

В этом выражении α_L - линейный коэффициент расширения, k - коэффициент сжимаемости. Для $\alpha_L = \frac{2\alpha_x + \alpha_c}{3}$ значения $\alpha_x = 7,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_c = 8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ были взяты из [6].

К сожалению в литературе отсутствует значение коэффициента сжимаемости для CdGa_2S_4 . Поэтому этот параметр нами был выбран анализируя значения коэффициента сжимаемости для тройных соединений (CuInSe_2 , $k=2,3 \cdot 10^{-11} \text{ I/Па}$ [7], CdGeAs_2 , $k=1,43 \cdot 10^{-11} \text{ I/Па}$, AgGaS_2 , $k=1,5 \cdot 10^{-11} \text{ I/Па}$, HgIn_2Te_4 , $k=3,33 \cdot 10^{-11} \text{ I/Па}$ [8]). Из приведенных данных видно, что коэффициент сжимаемости для тройных соединений изменяется в пределах $(1,5 \div 3,3) \cdot 10^{-11} \text{ I/Па}$. Поэтому для CdGa_2S_4 коэффициент сжимаемости нами был выбран равным $\approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ I/Па}$. Для определения $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow$ нами было использовано значение барического коэффициента $\left(\frac{dE}{dP}\right) = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ эВ/Па}$

[2]. Вычитая из общего коэффициента смещения края поглощения долю, связанную с расширением решетки, можно определить $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow$ - часть, связанную с электронным взаимодействием. Подставляя значения $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow$ и $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\downarrow$ в выражения (1) и (2) и решая эту систему уравнений можно определить деформационные потенциалы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны. Для решения системы уравнений (1) и (2) необходимо знание эффективных масс дна зоны проводимости и вершины валентной зоны. Для эффективных масс электронов дна зоны проводимости Γ_1^- и вершины валентной зоны Γ_2^+ были использованы следующие значения $m_e^* = (m_e^{i2} \cdot m_e^j)^{1/3} = 0,203 m_0$ и $m_h^* = (m_h^{i2} \cdot m_h^j)^{1/3} = 0,664 m_0$ ($m_e^i = 0,198$, $m_e^j = 0,214$, $m_h^i = 0,877$, $m_h^j = 0,381$) [9].

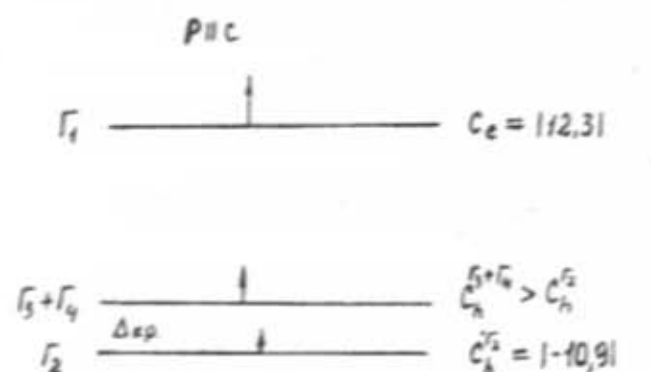
Решая систему уравнений (1) и (2) для деформационных потенциалов получены следующие значения $C_c = 351$, $C_h = 319$ для $P \parallel c$, а для случая $P \perp c$ система уравнений не имеет решения. С другой стороны деформационные потенциалы экстремумов зон имеют очень большие значения в отличие от изоэлектронных аналогов CuInSe_2 ($C_c = 9,48 \text{ эВ}$ и $C_h = 7,78 \text{ эВ}$) [7], AgInTe_2 ($C_c = -11,08 \text{ эВ}$ и $C_h = 8,82 \text{ эВ}$) [10]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что барические коэффициенты для изотропной точки при $P \parallel c$ и $P \perp c$ имеют большие значения [2] (почти на два порядка отличаются от значений барических коэффициентов для изоэлектронных аналогов). Следует отметить, что изотропная точка при $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ ($2,53 \text{ эВ}$) энергетически расположена в более длинноволновой области спектра, чем оптические переходы A' , B' , C' ($2,95$; $3,23$; $3,34 \text{ эВ}$ при $T = 300 \text{ K}$) [1].

Поскольку изоэлектронным аналогом CdGa_2S_4 является ZnGeP_2 , то можно предположить, что барические коэффициенты экстремумов зон в CdGa_2S_4 будут иметь близкие значения. Используя значения барических коэффициентов ZnGeP_2 $\left(\frac{dE}{dP}\right)(A') = -1,91 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$, $\left(\frac{dE}{dP}\right)(B') = -1,87 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$, $\left(\frac{dE}{dP}\right)(C') = -1,87 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па}$ [11] для температурного коэффициента смещения края, связанного с расширением решетки, получено следующее значение: $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow = 2,44 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$, а для электрон-фоонного взаимодействия $\left(\frac{dE}{dT}\right)_\uparrow = -5,34 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Решая систему уравнений (1) и (2) для деформационных потенциалов были получены следующие пары значений $C_c = 12,3$, $C_h = -10,9$ и $C_c = -10,2$, $C_h = 11,6 \text{ эВ}$. Поскольку необходимо выполнение условия $|C_c| > |C_h|$ [7] нами выбрана следующая пара значений: $C_c = 12,3$ и $C_h = -10,9 \text{ эВ}$.

Из-за отсутствия данных для эффективных масс для состояний $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^+$ вычисленные деформационные потенциалы относятся к со-

стоянию Γ_2^* , Γ_1 вершины валентной зоны и дна зоны проводимости, соответственно.

Теперь используя значения деформационных потенциалов попытаемся разобраться как будут смещаться экстремумы зон при приложении давления вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси C . Согласно [2] при приложении давления параллельно оси C ($P \parallel c$) тетрагональное сжатие ($2-c/a$) увеличивается, что приводит к увеличению кристаллического расщепления. Одновременно увеличивается и ширина запрещенной зоны [2]. Известно, что когда деформационные потенциалы состояний дна зоны проводимости и вершины валентной зоны имеют разные знаки, то зоны двигаются в одном и том же направлении [7]. Для увеличения ширины запрещенной зоны экстремумы зон должны двигаться вверх (рис. 1а).



а)

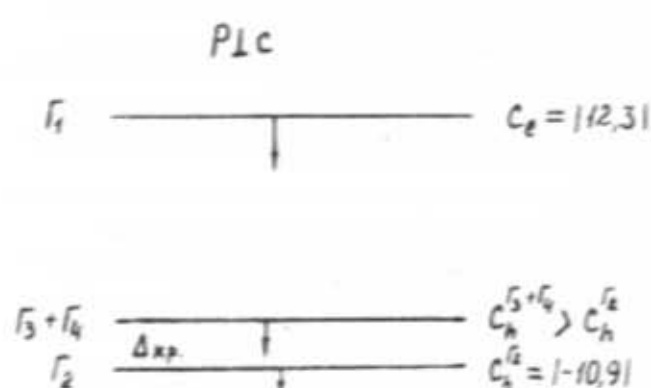


Рис. 1. Движение зон в $CdGa_2S_4$ при одноосном давлении а) $P \parallel c$, б) $P \perp c$.

Из-за отсутствия значений эффективных масс для состояния $(\Gamma_3+\Gamma_4)^*$ валентной зоны нам не удалось оценить значение деформационного потенциала для этой зоны.

Однако, анализируя поведение экстремумов зон под давлением можно оценить значение деформационного потенциала для $(\Gamma_3+\Gamma_4)^*$. Поскольку кристаллическое расщепление увеличивается при приложении давления параллельно оси C , то это возможно только в случае, если значение деформационного потенциала $(\Gamma_3+\Gamma_4)^*$ будет больше значения деформационного потенциала состояния Γ_2^* валентной зоны (рис. 1а).

В случае приложения давления перпендикулярно тетрагональной оси C ($P \perp c$) кристаллическое расщепление уменьшается, так как уменьшается тетрагональное сжатие ($2-c/a$), при этом уменьшается также и ширина запрещенной зоны. Это возможно в случае, если экстремумы зон будут двигаться вниз (рис. 1б).

В последние годы деформационные потенциалы краев зон в полупроводниках определяют также из температурной зависимости смещения края собственного поглощения по методике Mapeogian-Leclerc [12]. Согласно [12] температурная зависимость смещения края поглощения полупроводников описывается выражением

$$E_s(0) - E(T) = UT^2 + V\varphi[\coth\varphi/2T - 1] \quad (4)$$

где U , V , φ и χ - параметры, независимые от температуры. В этом выражении U описывает расширение решетки, V - электрон-фононное

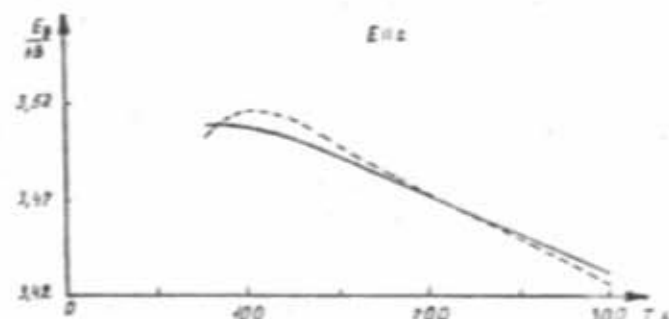


Рис. 2. Температурная зависимость смещения края поглощения $CdGa_2S_4$. (пунктирная линия - эксперимент, сплошная - расчет методом M-L, параметры $U = -2,44 \times 10^{-5}$ эВ/К, $V = 2,7 \times 10^{-4}$ эВ/К, $\varphi = 360$ К, $E(0) = 3,51$ эВ).

взаимодействие, φ - параметр, имеющий размерность температуры. Поскольку в температурный коэффициент смещения края поглощения вносят вклад два фактора (расширение решетки и электрон-фононное взаимодействие), то в рамках параметров M-L [12] первое слагаемое в выражении (4) описывает расширение решетки, а второе - электрон-фононное взаимодействие.

Дифференцируя уравнение (4) и полагая, что $\varphi/2T < \pi$ (это условие выполняется для ряда полупроводников [10,12,13]) и разлагая $\coth\varphi/2T$ в ряд, при $x=1$, получим $\left(\frac{dE}{dT}\right) =$

$(U+2V)$. Так как $U = -2,44 \times 10^{-5}$ эВ/К, то $V = 2,7 \times 10^{-4}$ эВ/К. Подставляя эти параметры и варьируя E_0 и φ методом наименьших квадратов была проведена подгонка уравнения (4) под экспериментальную зависимость $E_g - f(T)$ (рис.2). Точность подгонки составляет $\sim 0,2\%$. Последнее указывает на то, что деформационные потенциалы, вычисленные выше, описывают температурную зависимость смещения края поглощения в $CdGa_2S_4$.

В заключение авторы выражают благодарность чл.-корр. АН Азербайджана Ф.М.Ганимзаде за полезные советы и обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.Г. Керимова, Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук, Баку, 1986 - 33 с.
2. Л.М. Сусликов, З.П. Гадьмапи, Д.Ш. Ковач, В.Ю. Сливка, ФТП, 1982, в.1, с. 143.
3. Т.Г. Керимова, Ш.С. Мамедов, Неорганические материалы, 1993, т.29, № 7.
4. H.I. Fan, Phys.Rev., 1951, v.82, p.900
5. M.A. Aldzhanov, D.A. Guscinov and R.K. Veliev, Phys. stat. sol. (a), 1984, v.86, p.19.
6. П.И. Бабюк, В.Ф. Дону, В.Ф. Жигарь, Г.Ф. Мо-чарнюк, Изв.АН Молд. ССР, серия физ.тех. и мат. наук, 1981, № 2, с.72.
7. C.Rincon J. Phys. Chem. Solids 1988, v. 49, p.391.
8. Tu.Hailing, G.A. Saunders, W.A.Lambson, R.S.Fegolson, J.Phys. C.Solid Stat. Physics, 1982, v.15, p.1399.
9. V.J.Chizikov, V.L. Paniytin, B.E. Ponedelnikov, and A.E. Rocenson, J.Physique 1981, v.42, p.1003
10. M.Quintero, R.Towar, C.Bellabarba, and J.C. Woolley Phys.Stat.Sol. 1990, v.162, p.517
11. M.Cubo, K.Fukado, S.Shirakava, J.Naudi, Phys. Letters 1982, v.90A, p.97
12. A.Manoogian and A.Leclerc, Phys.stat.sol. 1979 v.92, k23
13. M.Quintero, B.D.Marks, and J.C.Woolley J.Appl. Phys. 1989 v.66, N6, p.2402

T.G.KƏRİMOVA, Ş.S.MƏMMƏDOV, İ.A.MƏMMƏDOVA

CdGa₂S₄-də Γ(000) -də ZONALARIN EKSTREMUMLARININ DEFORMASIYA POTENSİALLARI

CdGa₂S₄ üçqat birləşməsində udulma sərhədi sürüşməsinin temperatur əmsallarını təşkil edən hissələr (qəfəs genişlənməsi $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ və elektron-fonon qarşılıqlı tə'siri $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\varphi}$ tə'yin edilmişdir. Valent və keçirici zonalər üçün deformasiya potensialları ($C_c = 12,3$ və $C_k = -10,9$ ev/vahid genişlənmə) hesablanmışdır.

DEFORMATION POTENTIALS OF BAND EXTREMA IN Γ(000) IN CdGa₂S₄

T.G.KERİMOVA, Ş.S.MAMEDOV, İ.A.MAMEDOVA

For the ternary compound CdGa₂S₄ the contributions from lattice dilatation $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ and electron-phonon interaction $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\varphi}$ to the temperature coefficient of the absorption edge are determined. The valence and band conduction band deformation potentials are also determined: $C_c = 12,3$ and $C_k = -10,9$ ev/unit dilatation.

Поступила 15.06.96

Редактор : Ф.М.Ганимзаде