

Модель виртуального кристалла в применении к слоистым полупроводникам типа $TlGaSe_2$.

*С.Г.Абдуллаева**, *Т.Г. Мамедов**, *Р.А. Сулейманов***

* *Институт Физики НАН Азербайджана AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

** *Бакинский Государственный Университет*

1. Введение

Известно что, в ряде случаев образование твердых растворов двух изоструктурных и изоэлектронных соединений приводит к такому же изменением в зонной структуре каждой из компонент, что и соответствующее давление. Под «соответствующим» подразумевается такое давление, которое приводит к таким же изменением параметров элементарной ячейки, что и изменение состава. Поскольку твердый раствор, строго говоря, не является просто «деформированным» идеальным кристаллом, описанный выше подход в литературе носит название модели виртуального кристалла [1].

Если применимость такой модели к кристаллам кубической структуры кажется вполне оправданной, то в случае кристаллов слоистой структуры справедливость модели виртуального кристалла требует специальных доказательств. В то же время, результаты влияния двух типов внешнего воздействия-давления и изменения состава могут существенно дополнить друг друга и дать новую информацию об особенностях зонной структуры.

Слоистые полупроводники $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ и $TlInS_2$, являющиеся объектами исследований настоящей работы, кроме сложной кристаллической структуры обладают еще одной важной особенностью: согласно имеющимся данным [2-10], по крайней мере, в двух из них, $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ надежно идентифицированы структурные фазовые переходы (ФП), происходящие как с температурой, так и с давлением. Последнее затрудняет интерпретацию экспериментальных данных в рамках проверки справедливости модели виртуального кристалла в случае полупроводников типа $TlGaSe_2$. Ниже будет показано, что анализ всей совокупности имеющихся данных о влиянии давления, температуры и изменения состава в твердых растворах $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ позволяет утверждать, что и в случае кристаллов изучаемого типа, несмотря на сложность строения элементарной ячейки и происходящие под давлением и с температурой ФП модель виртуального кристалла остается справедливой.

2. Поведение ширины запрещенной зоны в твердых растворах $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$

Полупроводники $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ и $TlInS_2$ кристаллизуются в слоистой структуре и, согласно имеющимся данным имеют моноклинную решетку при комнатной температуре и атмосферном давлении [4,11-13]. Параметры элементарной ячейки указанных кристаллов таковы (см. напр. обзор 4), что их можно рассматривать как кристаллы квазитетрагональной сингонии. Более того, из-за отсутствия анизотропии ряда физических свойств в плоскости слоев эти кристаллы можно рассматривать и как кристаллы гексагональной сингонии [14,15]. Наибольшее количество работ было посвящено изучению ФП в кристаллах указанного семейства. По крайней мере, в случае кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ ФП с температурой надежно идентифицированы [2,3]: при $T_i=216K$ в $TlInS_2$ и $T_i=120K$ в $TlGaSe_2$ происходит ФП в несоизмеримую фазу, а затем при дальнейшем понижении температуры в соразмерную сегнетоэлектрическую фазу ($T_c=202K$ в $TlInS_2$ и $T_i=107K$ в $TlGaSe_2$). Имеющиеся исследования [4-10] свидетельствуют, что и с ростом гидростатического давления в кристаллах типа $TlGaSe_2$ возможны ФП.

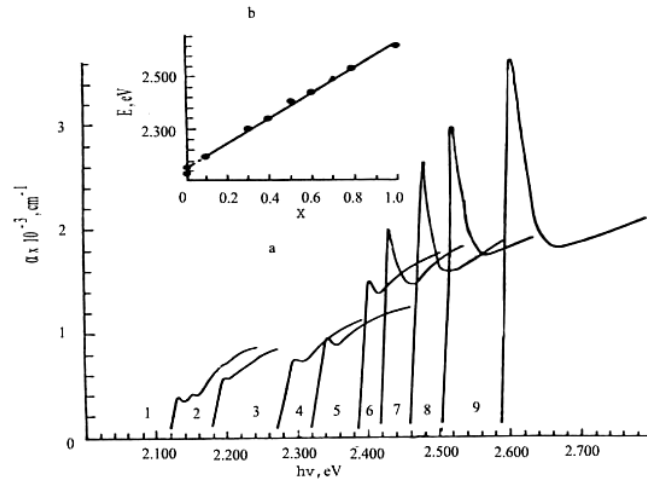


Рис.1. а-спектры поглощения $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$, зарегистрированные при падении неполяризованного света перпендикулярно плоскости слоя при $T=6K$. x : 1-0; 2-0,1; 3-0,3; 4-0,4; 5-0,5; 6-0,6; 7-0,7; 8-0,8; 9-1; б-зависимость энергетического положения прямой экситонной зоны кристаллов $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ от состава x при $T=6K$ [16].

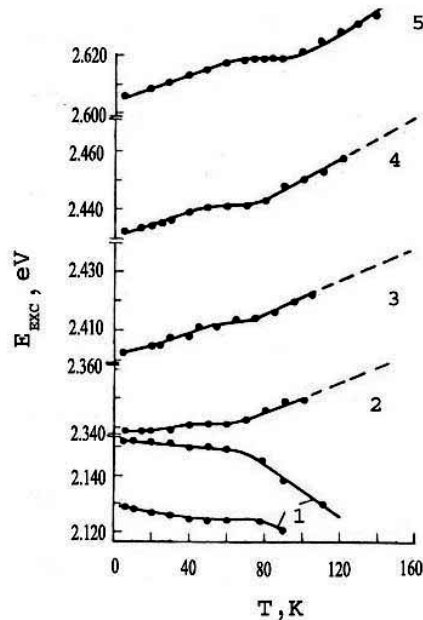


Рис.2. Температурная зависимость энергетического положения линий поглощения прямых экситонов в кристаллах $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$. x : 1-0; 2-0,4; 3-0,5; 4-0,6; 5-1.[16]

$TlGaSe_2$ и $TlGaS_2$ образуют непрерывный ряд твердых растворов и на рис.1а показаны спектры экситонного поглощения, зарегистрированные при 6К в кристаллах $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $0 \leq x \leq 1$. В $TlGaSe_2$ пики поглощения соответствуют экситонным состояниям, связанным с двумя зонами. В $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $x \geq 0,1$ наблюдается лишь один ярко выраженный пик поглощения, соответствующий образованию прямых экситонов [16]. Из рис.1б видно, что зависимость от состава энергетических положений экситонных состояний, $E_{exc}(x)$, является с большой точностью линейной. Подчеркнем, что описанные выше пики поглощения соответствуют прямым экситонным переходам. В [16] предполагается, что природа переходов в $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $x < 0,1$ и $0,1 \leq x \leq 1$ может быть различной. Этот вывод основывается на различном поведении с температурой энергетических положений экситонных состояний в кристаллах $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $x < 0,1$ с одной стороны и с $x \geq 0,1$ с другой (рис.2). Мы покажем в разделе 4, что различное поведение $E_{exc}(T)$ в кристаллах $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $x < 0,1$ не связана с различной природой экситонных состояний, и будем

полагать, что зависимости $E_{экс}(T)$, показанные на рис.2, соответствуют экситонным состояниям единой природы.

3. Влияние давления на зонную структуру кристаллов $TlGaSe_2$.

Модель виртуального кристалла

Результаты влияния гидростатического давления на край оптического поглощения кристаллов $TlGaSe_2$, $TlGaS_2$ и $TlInS_2$ при комнатной температуре приведены на рис.3. Как видно из рис.3 поведение барического коэффициента dE_g/dP при давлениях $P < 0,5$ ГПа практически одинаково для всех трех кристаллов. С повышением давления поведение dE_g/dP меняется и становится существенно различным в разных кристаллах. Мы не будем рассматривать поведение dE_g/dP при больших давлениях (этот вопрос подробно рассмотрен в [17,18]) и обсудим природу изменений ширины запрещенных зон кристаллов типа $TlGaSe_2$ при малых ($P < 0,5$ ГПа) давлениях. Отрицательность барического коэффициента, описывающего поведение ширины запрещенной зоны, свойственно для всех кристаллов со слоистой структурой. Это связано, по-видимому, с тем, что наиболее важные особенности формирования зонной структуры являются общими для всех слоистых кристаллов.

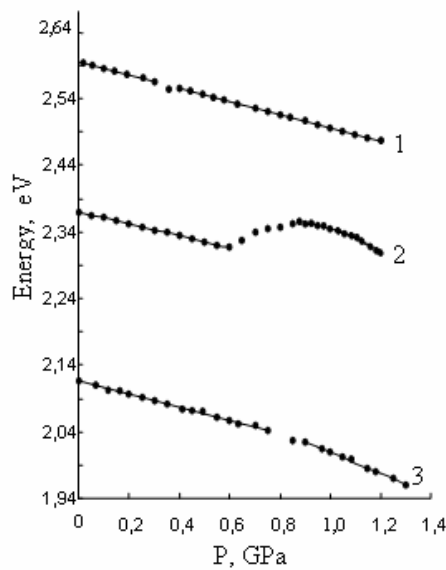


Рис.3. Зависимости энергетических зон от давления, определенные из поведения спектров поглощения кристаллов $TlGaS_2$ (1), $TlInS_2$ (2) и $TlGaSe_2$ (3) с давлением при $T=300K$ [6].

Эти особенности заключаются в том, что потолок валентной зоны и дно зоны

проводимости слоистого полупроводника расщепляются при учете взаимодействия между слоями [19], и приложение гидростатического давления ведет к росту такого расщепления и к итоговому уменьшению E_g . В то же время, сжатие отдельных слоев, ведет к росту E_g . По указанной причине слоистые кристаллы описываются деформационными потенциалами $D_{||}$ и D_{\perp} имеющими разные знаки. В [19] обобщены результаты влияния давления на зонную структуру многих слоистых кристаллов и показано, что деформационные эффекты в них можно описать на основе простой модели, согласно которой изменение ширины запрещенной зоны можно описать с помощью простого выражение: $\Delta E_g = U_{\perp} D_{\perp} + 2U_{||} D_{||}$.

В [17,18,20] определены величины $D_{||}$ и D_{\perp} для кристаллов типа $TlGaSe_2$: $D_{\perp} = 11,9$ эВ, $D_{||} = -7,3$ эВ. Воспользовавшись значениями деформационных потенциалов и рассматривая изменение параметров элементарной ячейки при переходе от $TlGaSe_2$ к $TlGaSn_2$ (см.табл.) как эффективное сжатие $TlGaSe_2$, можно сделать вывод, что такое “сжатие” $TlGaSe_2$ должно вести к росту E_g на величину $\sim 0,4$ эВ, что приводит к величине очень близкой к экспериментально определенной. Таким образом, модель виртуального кристалла оказывается справедливой для системы твердых растворов $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$. Связано это, по-видимому, с тем, что, как и в кристаллах типа A_3B_6 , замена анионной подсистемы (GaS_xSe_{1-x}) приводит к таким изменениям параметров элементарной ячейки, которые можно рассматривать как макроскопическую деформацию

кристаллов как целого. Подчеркнем, что такой подход оказывается неоправданным в случае замены катионной подсистемы в слоистых кристаллах группы A_3B_6 [21].

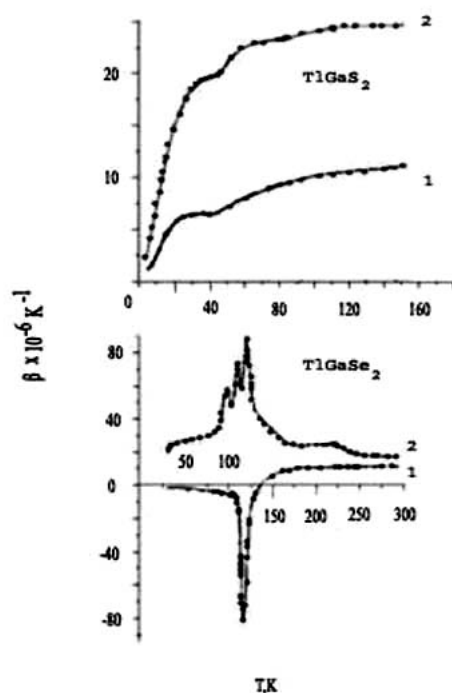


Рис.4. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения для кристаллов $TlGaS_2$ и $TlGaSe_2$ в направлениях: параллельном (1) и перпендикулярном (2) плоскости слоев [22,23]

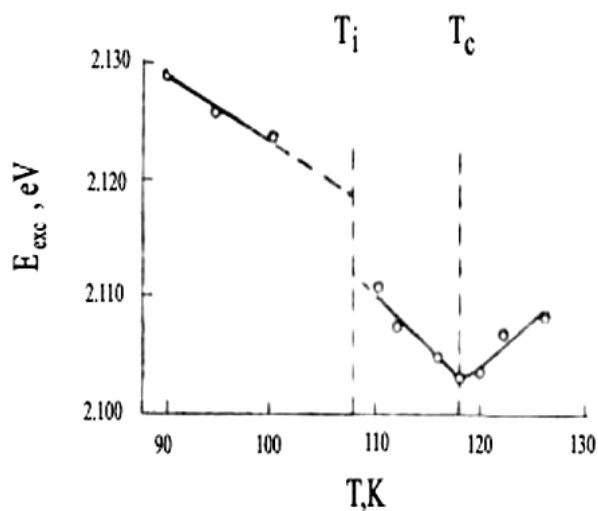


Рис.5. Температурная зависимость энергетического положения экситонной линии в спектрах поглощения кристаллов $TlGaSe_2$ [25]

4. Температурное поведение ширин запрещенных зон в $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$

Хотя, как было показано выше в разделе 2,3 аналогия «давление-изменение состава» оказывается справедливой и для кристаллов $TlGaSe_2 - TlGaS_2$, существуют экспериментальные факты, которые, на первый взгляд, противоречат такой аналогии. Действительно, на рис.2 приведены зависимости от температуры положений экситонных пиков поглощения в ряду

$TiGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$. Бросается в глаза резкое отличие в поведении $E_{exc}(T)$ в $TiGaSe_2$ с одной стороны и в твердых растворах $TiGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $x \geq 0,1$ с другой. В $TiGaSe_2$ зависимость $E_{exc}(T)$ обычная - она объясняется обычным уменьшением с ростом температуры ширины запрещенной зоны проводника. В $TiGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с $x \geq 0,1$ и в самом $TiGaS_2$ наблюдается необычный для полупроводников рост E_g с повышением температуры. Известно, что рост E_g с температурой при низких температурах в полупроводниках бывает обусловлен вкладом теплового расширения в изменение E_g . Можно было бы предположить, что разное поведение E_g с температурой в $TiGaSe_2$ и $TiGaS_2$ обусловлено различием в тепловом расширении этих кристаллов. Такое различие действительно наблюдается (рис.3), однако простая оценка вклада теплового расширения в изменение E_g с температурой в $TiGaSe_2$ и $TiGaS_2$, основанная на кривых теплового расширения должен был бы приводит к росту E_g с температурой. При этом в $TiGaSe_2$ этот рост должен быть даже большим, чем в $TiGaS_2$. Этот вывод заставляет на первый взгляд, усомниться в одинаковой природе экситонных состояний в $TiGaSe_2$ с одной стороны и в $TiGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ $x \geq 0.1$ с другой, а, следовательно, и в правомочности сделанных выше выводов о справедливости модели виртуального кристалла. Для разрешения этого противоречия необходимо учесть, что с понижением температуры в $TiGaSe_2$ происходит структурный ФП и при $T < 120K$ кристалл переходит из парафазы в несоизмерную фазу, а затем при $T < 100K$ в соизмерную сегнетофазу. Известно, что согласно имеющимся данным с ростом содержания серы в кристаллах $TiGaSe_xSe_{2(1-x)}$ температура ФП смещается в сторону более низких температур, а при $x \sim 0,2$ признаки ФП в $TiGaSe_xSe_{2(1-x)}$ вообще не наблюдаются[24]. Таким образом, существенное различие в поведении $E_{exc}(T)$ в $TiGaSe_2$ с одной стороны и в $TiGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ ($x \geq 0.1$) другой связано с тем, что в исследуемой области температур $TiGaSe_2$ находится в другой фазе, в которой роль электрон-фононного взаимодействия существенно выше. Дополнительным доказательством в пользу сказанного являются эксперименты, в которых удалось проследить за поведением экситонного поглощения в $TiGaSe_2$ в широкой области температур [25] (рис.5). Видно, что при низких температурах вплоть до $T \sim 120K$ E_{exc} смещается в сторону более низких энергий, затем при $T > 120K$ начинает смешаться в сторону больших энергий, как и в случае кристаллов $TiGaSe_xSe_{2(1-x)}$.

В заключении можно указать, что и в кристаллах $TlInS_2$, в которых надежно идентифицированы ФП, аналогичные происходящим в $TiGaSe_2$, поведение $E_{exc}(T)$ в области существования низкотемпературной сегнетофазы, аналогично поведению $E_{exc}(T)$ в $TiGaSe_2$.

5. Заключение

Сравнение результатов влияния гидростатического давления на край поглощения слоистых полупроводников $TiGaSe_2$, $TiGaS_2$ и $TlInS_2$ с результатами изменений, происходящих в экситонных спектрах при образовании твердых растворов $TiGaSe_xSe_{2(1-x)}$, показывает, что изменения энергетической зонной структуры при образовании твердого раствора можно с большой точностью уподобить эффективной деформации кристаллов типа $TiGaSe_2$. Таким образом, несмотря на сложную кристаллическую структуру, модель виртуального кристалла в случае замены $Se \leftrightarrow S$ остается справедливой и для кристаллов типа $TiGaSe_2$. Этот вывод остается верным даже с учетом происходящих в кристаллах семейства $TiGaSe_2$ фазовых переходов. Причиной справедливости модели виртуального кристалла в случае кристаллов типа $TiGaSe_2$ служит на наш взгляд тот факт, что принципы формирования электронной зонной структуры и её изменения с изменением давления остаются общими для широкого класса полупроводников, имеющих слоистую структуру.

Литература

1. R.H.Parmenter.Phys.Rev. **97**,p.587-598 (1955)
2. С.Б. Вахрушев, В.В.Жданова, Г.Е. Квятковский, Н.М. Окунева Письма в ЖЭТФ **39**, 6, 291 (1984)
3. D.F. Mc.Morrow, R.A. Cowley, P.O. Hatton, J. Banys. J.Phys.: Condens. Matter. **2**, 16 3699 (1990). K.R.Allakhverdiev, T.G. Mamedov, B.G. Akinoglu and Sh.S. Ellialtioglu. Turkish J. of Phys. **18**, 1, 1 (1994).

- 5.Е.А. Vinogradov, G.N. Zhizhin, N.N. Melnik, S.I. Subbotin, V.V. Panfilov, K.R. Allakhverdiyev, E.Yu. Salaev, R.Kh. Nani. Phys. Stat. Sol. (b), **95**, 1, 383 (1979).
- 6.К.Р. Allakhverdiyev, T.G. Mamedov, V.V. Panfilov, M.M. Shukurov, S.I. Subbotin. Phys. Stat. Sol. (b), **131**, 1, k 23 (1985).
- 7.К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Т.Г. Мамедов, В.А. Сандлер, Я.Н. Шарифов. ФТТ, **30**, 6, 1751 (1988).
- 8.Е. Bairamova, K.R. Allakhverdiyev, B.G. Akinoglu, T. Arai, T.G. Mamedov. Turkish J. of Phys. **18**, 4, 497 (1994).
- 9.К.Р. Аллахвердиев, Т.Г. Мамедов, М.М. Тагиев. Физика и техника высоких давлений Сб. науч. Тр.-Киев: Наукова Думка, вып. 28, 1 (1988).
- 10.К.Р. Аллахвердиев, Т.Г. Мамедов, Г.И. Пересада, Е.Г. Понятовский, Я.Н. Шарифов. ФТТ **27**, 3, 927 (1985).
- 11.D. Muller, F.E. Poltman, H.Z. Hahn. Naturforsch. 29b, 1,117 (1974).
- 12.D. Muller and H.Z. Hahn. Anorg. Allg. Chem. 438, 1, 258 (1978).
- 13.W. Henkel, H.D. Hochheimer, C.l Carlone, A. Werner, S. Ves and H.G. von Schnering. Phys.Rev.B **26**,6, 3211 (1982).
- 14.Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев. ФТТ **33**,6, 1797 (1991).
- 15.Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. ФНТ **27**,8, 915 (2001).
- 16.С.Г. Абдуллаева, Г.Л. Беленький, Н.Т. Мамедов. ФТП.**15**,5,943 (1981)
- 17.Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. Известия НАН Азербайджана , сер.физ.-мат.и техн.наук XIII,2, 19 (2003).
- 18.Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. ФТТ, **45**,12,2141 (2003).
- 19.Г.А. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А.Сулейманов. УФН,155, 1, 89 (1988).
- 20.К.Р. Allakhverdiyev, T.G. Mammadov, R.A. Suleymanov and N.Z. Gasanov. J. Phys.:Condens.Matter., **15**,1291 (2003).
- 21.Г.Л.Беленький, Л.Н.Алиева, М.А.Гезалов, Р.Х.Нани , Э.Ю.Салаев, Р.А.Сулейманов. ФТТ,**12**,1,106-108 (1978)
- 22.G.L. Belenkii, S.G. Abdullaeva, A.B. Solodukhin and R.A. Suleymanov. Solid State Commun. **44**, 12, 1613 (1982).
- 23.Н.А. Абдуллаев, К.Р. Аллахвердиев, Г.Л. Беленкий, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов, Я.Н. Шарифов. Доклады АН Азерб. ССР, XLI, 12, 21 (1985).
- 24.А.А. Волков, Ю.В. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. ФТТ, **26**, 9, 2754 (1984).
- 25.С.Г.Абдуллаева, Н.Т.Мамедов. ФТТ,**28**,3,894 (1986).

Модель виртуального кристалла в применении к слоистым полупроводникам типа $TlGaSe_2$.

С.Г.Абдуллаева , Т.Г. Мамедов* , Р.А. Сулейманов***

** Институт Физики НАН Азербайджана AZ-1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

*** Бакинский Государственный Университет*

Проведено сравнение результатов изменений, происходящих в экситонных спектрах при образовании твердых растворов TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)} с данными влияния гидростатического давления на край поглощения слоистых полупроводников TlGaSe₂ и TlInS₂. Показано, что модель виртуального кристалла в случае замены Se-S справедлива и для сложных кристаллов типа TlGaSe₂.

Application of virtual crystal model to layer semiconductor TlGaSe₂

S.G.Abdullayeva^{*}, T.G.Mamedov^{*}, R.A.Suleymanov^{**}

^{*}Institute of Physics National Academy of Sciences, Azerbaijan, AZ_1143, H.Javid ave, 33, Baku

^{**} Baku State University