

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ГЕНЕРАТОРА НА СВЕРХРЕШЕТКАХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $A^3B^3C^6_2$

¹Р.М. САРДАРЛЫ, ¹О.А.САМЕДОВ, ²А.А. БАЙРАМОВ,
¹А.П. АБДУЛЛАЕВ, ¹Ф.Т. САЛМАНОВ, А.И. НАДЖАФОВ

¹*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана*

A Z 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 31а

²*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана*

A Z 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

$A^3B^3C^6_2$ laylı birləşmələrində göstərilmişdir ki, geniş temperatur intervalında bu kristalların əsas qəfəs translyasiyasına 5-15 nm periodlu üstəlik ifratstruktur əlavə olunur. Neytronoqramalar göstərmişdir ki, bu translyasiya tam uyuşan və uyuşmayan fazalardan ibarətdir. Belə bir fərziyyuz yürüdülmür ki, bu birləşmələr terahers generator kimi istifadə oluna bilərlər

В слоистых кристаллах семейства $A^3B^3C^6_2$ показано наличие широких температурных областей, в которых на основную трансляцию решетки исходной фазы накладывается сверхструктуры с периодами 5-15 нм. Причем нейтронограммы показывают на наличие сверхструктурных рефлексов, как кратных исходной трансляции решетки, так и несоизмеримые сверхструктурные рефлексы. Делается предположение, что эти материалы являются перспективными для создания на их основе терагерцовых блоховских генераторов.

In layered $A^3B^3C^6_2$ crystals we have shown that the superlattice with 5-15 nm periods is superimposed on the main translation of initial phase lattice in the wide temperature regions. At that, neutron diffraction patterns are indicated on superlattice reflex both of multiplied of the initial lattice translation and incommensurable superlattice reflexes. We assumed that these materials are perspective for terahertz Bloch generator development on its basis.

1. Введение

Терагерцовый диапазон частот электромагнитного излучения (Т-лучи), занимающий диапазон от 300 ГГц до 3 ТГц, привлекает к себе в последнее время все большее внимание специалистов. Данный диапазон, прежде всего, интересен тем, что энергия квантов в нем примерно соответствует колебательной энергии биологических молекул. Кроме этого терагерцовое излучение является неионизирующим, что также привлекательно для его использования в биологии и медицине. Терагерцовое излучение может быть использовано в области материаловедения, при исследованиях окружающей среды, дистанционной идентификации взрывных устройств, опасных химических веществ и т.д.

Терагерцовые волны позволяют выявлять не только металлические предметы, но и различные химические вещества, в том числе пластиковую взрывчатку, керамические ножи, огнеопасные жидкости. Спектральные характеристики поглощения Т-волн позволяют даже определить тип взрывчатого или горючего вещества. У терагерцовых волн есть и другие существенные преимущества по сравнению с действующими системами — они совершенно безопасны для людей, поскольку не являются ионизирующим излучением.

Облака и туман так же не являются барьером для Т-лучей, потому последние изучаются с точки зрения возможности создания систем оптических телекоммуникаций, действующих на больших высотах. Многие специалисты в настоящее время пытаются применить Т-лучи для организации технологии высокоскоростных домашних сетей.

Созданию терагерцового блоховского генератора на основе полупроводниковых сверхрешеток посвящено ряд работ [1-5]. В полупроводниковых сверхрешетках (СР) квазиимпульсные зоны Бриллюэна и разрешенные энергетические зоны электрона исходных материалов

разбиваются на совокупность относительно узких ($10^5 - 10^7 \text{ см}^{-1}$) минизон Бриллюэна и узких ($10^{-3} - 10^{-1} \text{ эВ}$) разрешенных и запрещенных энергетических минизон. Из-за их малых размеров в СР реализуются блоховские осцилляции (БО) электрона, возникают Ванье-Штарковские уровни уже в относительно слабых статических электрических полях ($10^2 - 10^4 \text{ В/см}$). В СР с периодом 100 \AA в полях $E_c = 4 \text{ кВ/см}$ частота БО $f_c \equiv \Omega_c / 2\pi \approx 1 \text{ ТГц}$. (Ω_c — угловая частота). Существование БО в СР убедительно подтверждено рядом экспериментальных работ. Это делает весьма привлекательной идею создания на основе полупроводниковых СР терагерцового Блоховского генератора с непрерывно перестраиваемой статическим электрическим полем частотой [1,6].

Другой важной особенностью сверхрешеток является наличие в минизонах Брюллиэна областей отрицательных эффективных масс электрона, что также делает сверхрешетки весьма перспективными для создания терагерцовых источников излучения. Блоховские осцилляции и отрицательные эффективные массы электрона являются причинами возникновения статической и высокочастотной отрицательных дифференциальных проводимостей.

Как при несобственных фазовых переходах (сопровождающиеся учетверением ячейки и несоизмеримыми фазами), так и в политипных модификациях слоистых сегнетоэлектриков-полупроводников семейства $TlInS_2$, на исходную трансляцию решетки накладывается периодически меняющаяся в пространстве (в данном случае направление (001)) сверхструктура с периодом 5-15 нм. В такой структуре возникает дополнительный периодический потенциал, который приводит к разбиению квазиимпульсных зон Бриллюэна и разрешенных энергетических зон электрона исходной фазы на совокупность относительно узких ($10^5 - 10^7 \text{ см}^{-1}$)

минизон Бриллюэна и узких ($10^{-3} - 10^{-1}$ эВ) разрешенных и запрещенных энергетических минизон. Из за малых размеров этих мини-зон в сверхрешетках реализуются блоховские осцилляции электрона, возникают Ванье-Штарковские уровни уже в относительно слабых статических электрических полях ($10^2 - 10^4$ В/см). В сверхрешетках с периодом 100Å в полях $E_c = 4$ кВ/см частота блоховских осцилляций $f_c = 1$ ТГц [1].

2. Экспериментальные данные

Характерной особенностью слоистых кристаллов, как известно, является богатый низкоэнергетический спектр, вызванный колебанием тяжелых, трансляционно-неэквивалентных слоев связанных между собой операцией инверсии. При этом, связь между слоями несколько раз слабее внутрислоевых. Рассмотрим низкоэнергетический спектр кристалла TlGaSe_2 являющийся структурным аналогом кристалла TlInS_2 . На рис.1 приведены дисперсионные соотношения для поперечных акустических фононов в TlGaSe_2 . На этом же рисунке приводятся низкочастотные фононы активные в инфракрасных и Рамановских спектрах соединения TlGaSe_2 . Малый объем кристалла, не позволил подробно изучить дисперсионные соотношения, и были измерены только поперечные акустические ветви в направлении (001) и (100) [7,8]. Частота акустических фононов в направлении (001), перпендикулярно слоям, значительно ниже, чем в направлении (100), лежащим внутри слоя. Такое поведение типично для слоистых кристаллов и подтверждает, что связь между ионами внутри слоя значительно сильнее, чем межслоевые связи.

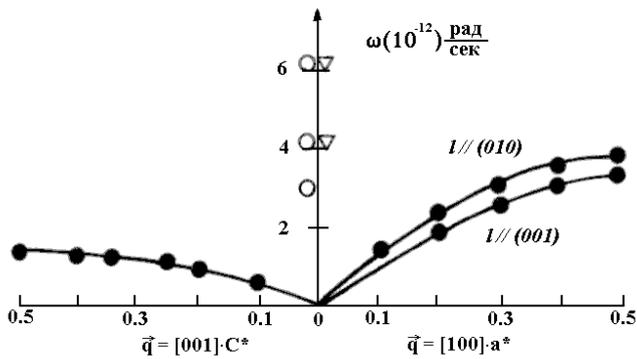


Рис.1. Дисперсионные соотношения для поперечных акустических фононов в TlGaSe_2 .
 • - неупругое некогерентное рассеяние нейтронов.
 ○ - инфракрасные измерения
 Δ - Рамановское рассеяние.

Обычно в слоистых кристаллах наименьшую частоту имеют жесткослоевые моды. Однако при наличии тяжелых атомов (как таллий) или комплексов (как $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$) оптические ветви соответствующих внешних мод также могут иметь достаточно низкую частоту. При этом в силу их пересечений и антипересечений внутри зоны с низкой симметрией получающаяся картина дисперсии весьма сложна. Для слоистых кристаллов, содержащих n слоев в элементарной ячейке, зона Бриллюэна в направлении [001] (направление укладки слоев) в $1/n$ раз меньше зоны Бриллюэна однослойного

кристалла. Если при этом межслоевое взаимодействие мало, то дисперсионные кривые n-слоеного кристалла получается простым отображением дисперсионных кривых однослойного поли типа, как показано на рис.2.

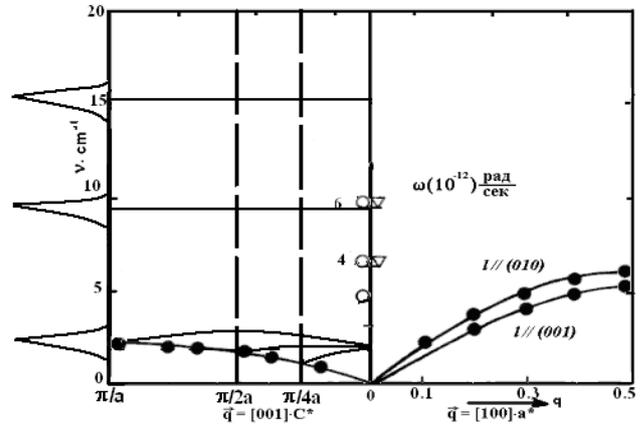


Рис. 2. Поперечная акустическая ветвь в направлении [001] в кристалле TlGaSe_2 и отображение дисперсионных ветвей при умножении ячейки вдоль [001]. π/a – двухслойный, $\pi/2a$ – четырехслойный, $\pi/4a$ – восьмислойный поли типы соответственно. Слева показано формирование линейчатого спектра плотности состояний после перехода кристалла в сверхструктурное состояние.

Для уточнения структуры поли типных модификаций TlGaSe_2 нами проведены нейтронодифракционные измерения на нескольких образцах этого соединения. При измерениях были получены дифракционные картины двух типов. Это позволило придти к выводу, что мы имеем дело с двумя поли типными модификациями, которые в дальнейшем будем называть α - TlGaSe_2 и β - TlGaSe_2 .

На рис.3б приведен участок нейтронограммы α - TlGaSe_2 при комнатной температуре. Индексация нейтронограммы дается в долях базисных векторов примитивной ячейки, получаемой из базоцентрированной моноклинной ячейки с использованием соотношений

$$a_{pr} = \left(\frac{a_M}{\sqrt{2}}; \frac{b_M}{\sqrt{2}}; 0 \right), b_{pr} = \left(\frac{a_M}{\sqrt{2}}; \frac{b_M}{\sqrt{2}}; 0 \right), c_{pr} = (0; 0; c_M).$$

На нейтронограмме рис.3б наблюдаются только рефлексы, соответствующие моноклинной структуре. На рис.3в приведен тот же фрагмент нейтронограммы для β - TlGaSe_2 при комнатной температуре. Помимо нормальных моноклинных рефлексов (hol) наблюдаются также сильные сверхструктурные отражения типа $(hol + \frac{1}{2})$ и слабые сателлиты типа $(hol + m \cdot \frac{1}{10})$. Оба типа дополнительных отражений наблюдаются при $h=2n+1$ и погасают при $h=2n$. Из наблюдаемой на рис.3в картины можно сделать вывод, что в β - TlGaSe_2 существует модуляция решетки, приводящая к образованию длиннопериодической структуры с периодом модуляции $C_{mod} = 10C_{pr} = 160\text{Å}$.

3. Обсуждение полученных результатов.

Наиболее характерным для слоистых систем механизмом образования модулированных структур являются различного рода нарушения в стыковке слоев.

Исходя из того, что рядом авторов наблюдалась псевдотетрагональная симметрия дифракционной картины можно было бы предположить, что за модуляцию структуры ответственны микродвойники, развернутые друг относительно друга на 90° . Из таких микродвойников можно построить длиннопериодическую псевдотетрагональную ячейку с удвадцатиренным периодом по оси c перпендикулярной слоям. Однако такая модель не дает погасания сверхструктурных сателлитов при $h=2n$. Кроме того, против этой модели говорят кристаллохимические соображения, так как при стыковке слоев повернутых на 90° нарушается ближайшее окружение для атомов Ga.

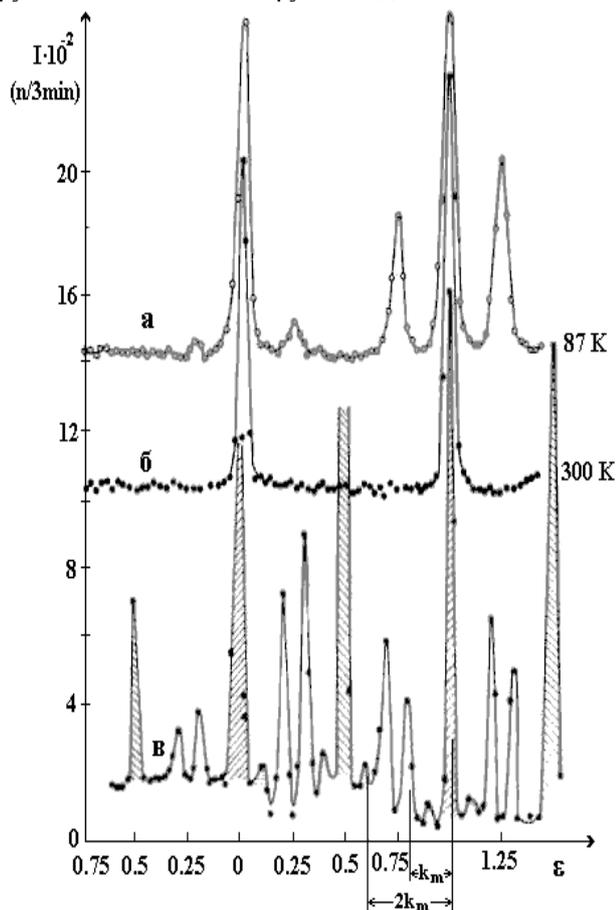


Рис.3. Фрагмент дифракционной картины $TlGaSe_2$ из узла (300) в направлении (001). а. α – модификация, $T=87$ К; б. α – модификация, $T=300$ К; в. β – модификация, $T=300$ К.

Подробнее рассматривая структуру $TlGaSe_2$ можно заметить, что псевдотетрагональная симметрия для определенных семейств рефлексов возникает уже при развороте слоев на 180° . Этот факт иллюстрируется рисунком 4. На рис.4а изображена примитивная ячейка $TlGaSe_2$ до (вектора $a_1b_1c_1$) и после поворота (вектора $a_2b_2c_2$). На рис.4б изображены соответствующие вектора обратной решетки. Видно, что на векторах обратной решетки можно построить псевдотетрагональную ячейку.

На рис.4в показано образование модулированной структуры путем поворота слоев на 180° через каждые 5 периодов. Элементарная ячейка модулированной структуры выделена на рис.4в пунктирной линией. Расчет структурных факторов для модулированной

структуры дает наблюдаемый на эксперименте закон погасания сверхструктурных отражений при $h=2n$.

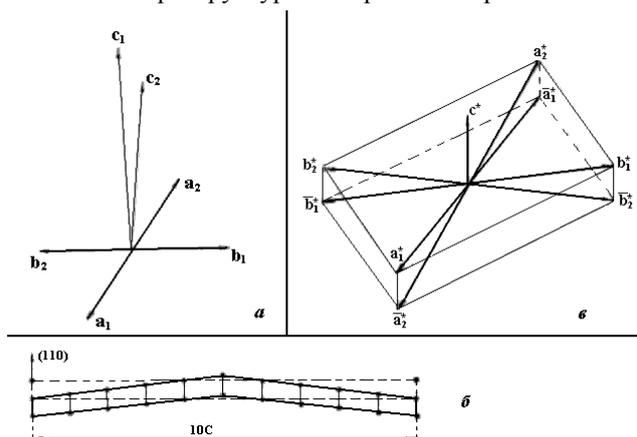


Рис.4. Образование длиннопериодической псевдотетрагональной структуры $\beta - TlGaSe_2$. (пояснения в тексте).

На рис.5 показана плоскость 101 обратной решетки $\beta - TlGaSe_2$. Положение сверхструктурных рефлексов отмечено крестиками. Полученная картина полностью соответствует наблюдаемой в нейтронодифракционном эксперименте.

Нами были проведены нейтронографические измерения α и $\beta - TlGaSe_2$ в температурной области 4-600К. Нейтронографические измерения $\alpha - TlGaSe_2$ показали, что ниже 100К происходит ФП с учетверением объема элементарной ячейки. На рис.3а приведен фрагмент нейтронограммы $\alpha - TlGaSe_2$ при 87К. Четко видны сверхструктурные отражения типа $(h0l + \frac{1}{4})$. Эти рефлексы погасают при четных h также, как и дополнительные отражения в α -модификации. Были проведены исследования с целью установления возможности перехода $\alpha - TlGaSe_2$ через образование промежуточной несоизмеримой фазы, аналогично $TlInS_2$, однако обнаружить отклонения положений сверхструктурных рефлексов от соразмерных не удалось.

Измерения $\beta - TlGaSe_2$ в интервале 4-600К не выявили существенных изменений дифракционной картины. Этот факт также свидетельствует в пользу предложенной модели структуры, так как протяженность когерентных доменов вдоль оси c составляет в этой модели всего 5 периодов элементарной ячейки и ожидать умножения ячейки внутри такого когерентного домена естественно нельзя.

На рис.6 приведен участок нейтронограммы при 80К соединения $TlInS_2$. Основные структурные пики соответствующие высокотемпературной моноклинной структуре $TlInS_2$ заштрихованы. Помимо этих пиков, видны сверхструктурные рефлексы с $\vec{q}_1 = (0;0;0,25)$, что соответствует учетверению элементарной ячейки по оси c , и слабые дополнительные сателлиты с $\vec{q}_2 = \frac{1}{3}\vec{q}_1$, природа которых окончательно не установлена.

Нами исследовано двумерное распределение интенсивности рассеяния в плоскостях (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$, вблизи рефлексов $(111\frac{1}{4})$ и $(111\frac{1}{4})$ соответственно. Обнаружено, что в области температур 216-200К

существует несоизмерная фаза с $q_{inc} = (\delta\delta \frac{1}{4})$. Этот вектор операциями симметрии точечной группы переводится в 4-х лучевую звезду $(\delta \delta \frac{1}{4})$, $(\delta \bar{\delta} \frac{1}{4})$, $(\bar{\delta} \delta \frac{1}{4})$, $(\bar{\delta} \bar{\delta} \frac{1}{4})$. Экспериментально были измерены отражения соответствующие всем четырем лучам "звезды". Величина δ была равна $0,012 \pm 0,003$. В пределах разрешения значение δ между ФП1 и ФП2 оставалось постоянным. Ниже 200К происходила перестройка модуляции структуры с возникновением соразмерной структуры с \bar{q}_1 и новой несоизмерности, величину и направление которой определить не удалось. По-видимому, в связи с тем, что она не лежит в плоскости, в которой проводились измерения. При дальнейшем охлаждении происходит окончательный ФП в соразмерную фазу (lock in) с учетверением по оси c .

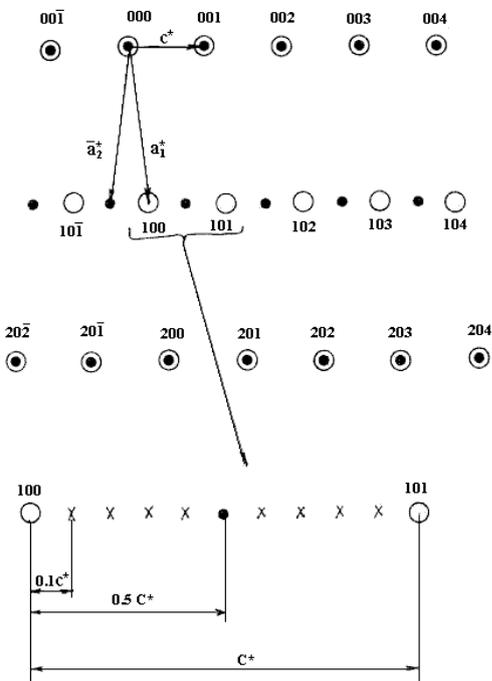


Рис.5. Плоскость (101) обратной решетки β -TlGaSe₂: \circ – узлы от доменов, обозначенных на Рис.4а $(a_1, (b_1, c_1))$; \bullet – узлы от доменов, обозначенных на Рис.4а $(a_2, (b_2, c_2))$; x – сверхструктурные рефлексы за счет модуляции решетки.

Было также проведено исследование зависимости интенсивности рассеяния в точке (1,1; 1,25) от температуры при нагреве и охлаждении (рис.6 кривые 2 и 3 соответственно). В обоих случаях видно, что сверхструктура возникает при температуре 216К. Таким образом, в соединении TlInS₂ в температурной области 216-200К существует несоизмерная фаза с $q_{inc} = (\delta\delta 1/4)$.

В релаксорных сегнетоэлектриках на основе слоистых кристаллов семейства TlInS₂ [9-11] в температурной области, лежащая между T_f и T_d (T_f – температура Фогеля-Фулчера, температура перехода в упорядоченное макродоменное состояние из нанодоменного состояния,

T_d – температура Бернса, температура перехода из парофазы в нанодоменное состояние), кристалл находится в несоизмерном сверхструктурном состоянии, это характеризуется участком, в котором наблюдается слабая температурная зависимость проводимости (210-240К) рис.7(b). Следует отметить, что такой характер проводимости при низких температурах ($T < 170K$) характерен для кристаллов этого класса. Он свидетельствует о наличии безактивационной прыжковой проводимости, при которой, прыжки носителей заряда по локализованной зоне происходят с испусканием фонона. Для данной температурной области механизм ослабления температурной зависимости участка проводимости в температурной области T_f - T_d , на наш взгляд, принципиально иной. Как известно, эта температурная область характеризуется нарушением трансляционно-инвариантной периодичности кристаллической решетки TlInS₂ и возникновением сверхструктуры не кратной исходной трансляции решетки. В этом случае происходит расщепление параболических зон в мини зоны, разделенные малыми запрещенными энергетическими зонами и имеющими зону Бриллюэна, определяемую периодом сверхрешетки.

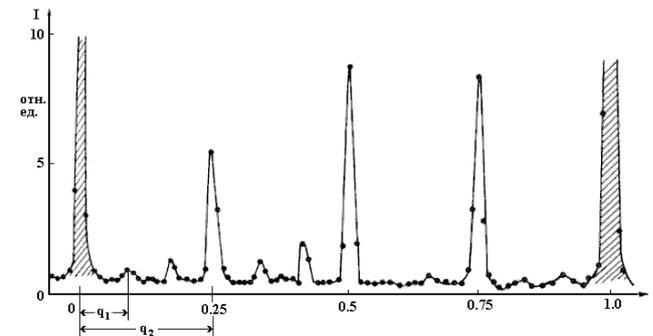


Рис.6. Участок нейтронограммы кристалла TlInS₂ при 80К, сканирование велось из узла (110) в направлении (001).

В работах [12,13] теоретически рассмотрено прохождение тока в структурах со сверхрешетками, было показано, что протекание тока определяется резонансным туннелированием через разделяющие ямы потенциальные барьеры. При этом надо учесть, что дефекты, образованные радиационным воздействием имеют радиус локализации 10 nm, т.е. могут пространственно квантоваться и образовывать структуры с пространственным ограничением носителей заряда во всех трех измерениях (квантовые точки). Согласно [14], нижний предел для размера квантовой точки определяется из условия, при котором хотя бы один электронный уровень существует в квантовой точке. Этот размер не должен быть меньше 4 nm. По нашему мнению, при измерениях $\sigma(T)$ в области несоизмерной фазы (Рис.7) возникают условия, при которых энергетические уровни квантовой точки оказываются в потенциальных ямах, вызванных сверхрешеткой кристалла TlInS₂. Резонансное туннелирование осуществляется из электронных уровней квантовой точки через потенциальные барьеры, что и приводит к наблюдаемому ослаблению температурной зависимости проводимости в области существования релаксорного состояния [15,16].

4. Выводы

Проведенные комплексные исследования $\epsilon(T)$ и $\sigma(T)$ в кристаллах $TlInS_2$ с несоизмерными сверхрешетками позволили установить связь между динамикой поведения релаксоров, в которых релаксорное состояние возникает вследствие закрепления неоднородной поляризации в нанобластях в результате локализации зарядов на дефектах, с электрической проводимостью, которая имеет прыжковый характер и обусловлен термоактивационными процессами с дефектных уровней. На основе проведенных исследований определена плотность состояний дефектных уровней в облученном кристалле $TlInS_2$, определен радиус локализации и длина прыжка. Показано, что путем воздействия на электронную подсистему можно изменить диэлектрические свойства релаксоров. Предполагается, что перенос заряда в области существования устойчивого релаксорного состояния связан с туннелированием из электронных уровней квантовой точки через потенциальные барьеры, вызванные сверхрешеткой кристалла $TlInS_2$.

Наши исследования показали, что слоистые кристаллы семейства $TlInS_2$, кристаллизуются с образованием несоизмеримых и соизмеримых (исходной трансляции) сверхрешеток, могут быть использованы для создания терагерцовых генераторов. Перспективными для этой цели являются материалы: обладающие сверхрешетками, имеющими линейчатый спектр плотности состояний, проявляющие релаксорные свойства, имеющие отрицательные эффективные массы, обладающие отрицательной дифференциальной проводимостью, имеющие отрицательную диэлектрическую проницаемость. Все эти свойства наблюдаются нами в слоистых соединениях семейства $A^3B^3C^6$. Следует отметить, что частота Блоховских осцилляций не зависит от закона дисперсии мини зоны, а

определяется лишь периодом сверхрешетки и величиной электрического поля в ней.

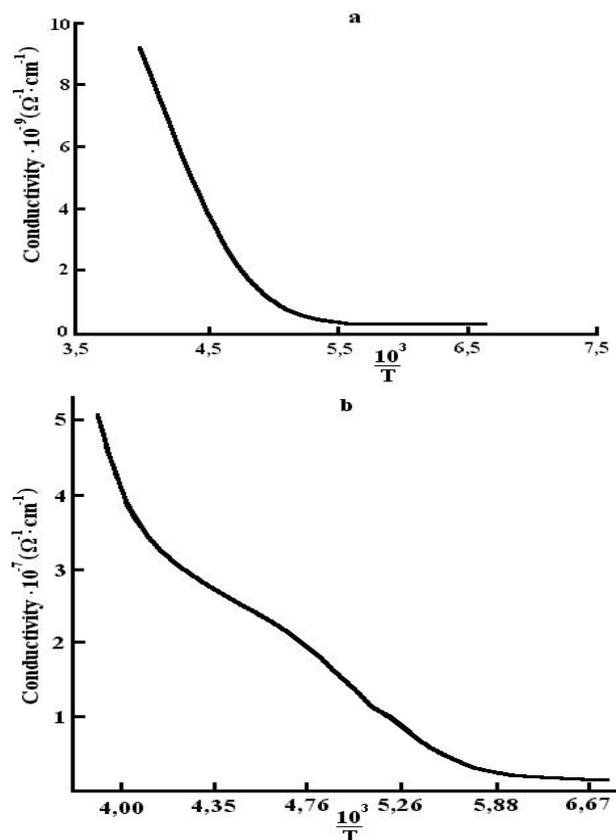


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности кристаллов $TlInS_2$: а - для исходного кристалла, б - облученного дозой 400 Mrad.

[1]. Ю.А. Романов, Ю.Ю. Романова ФТТ, 2004, 46, 1, с.162.
 [2]. L. Esaki, R. Tsu. IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
 [3]. Ю.А.Романов, Е.В.Демидов ФТТ,1999,т.41,в.9, с.1698.
 [4]. Ю. А. Романов, Ю. Ю. Романова ФТТ,2001,т.43, в.3, с.520.
 [5]. Ю. А. Романов ФТТ,2003,т.45,в.3,с.529.
 [6]. Ю. А. Романов, Ю. Ю. Романова О терагерцовом блоховском генераторе. VI Российская конференция по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 2003.
 [7]. С.Б.Вахрушев, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.М.Сардарлы. Нейтроннографические исследования кристалла $TlGaSe_2$. – Ленинград – 1984, - 12с. (Препринт №886 ФТИ им.А.Ф.Иоффе).
 [8]. Р.М.Сардарлы Колебательные спектры соединений A^3B^6 и $A^3B^3C^6$. Изд. ЭЛМ, 2004.
 [9]. R.M.Sardarly, O.A.Samedov, I.Sh.Sadykhov, A.I.Nadzhafov and F.T.Salmanov Physics of the Solid State, Vol. 47, No. 9, 2005, pp.1729-1733.
 [10]. R.M.Sardarly, N.T.Mamedov, K.Wakita, Y.Shim, O.A.Samedov, A.I.Nadzhafov and E.A.Zeynalova Phys.Stat.Sol. 2006(a) 203, No. 11, pp.2845-2851.
 [11]. П.Ф.Казаринов, Р.А.Суриц. ФТП. т.5, 1971, с.707.
 [12]. R.Tsu, L,Esaki. Appl. Phys.Lett. v.22, 1973, p.562.
 [13]. Н.Н.Леденцов, В.М.Устинов, В.А.Шукин, П.С.Копьев, Ж.И.Алферов, Д.Бимберг. ФТП. т.32, 1998, с.385.
 [14]. K.Leo, P.H.Bolivar, F.Bruggemann, R.Schwedler, K.Kohler Solid State Commun. 1992, 84, 943.
 [15]. C.Waschke, H.G.Roskos, R. Schwedler, K.Leo, H.Kurz, K.Kohler Phys.Rev.Lett. 1993, 70, 3319.
 [16]. V.G. Lyssenko, G. Valusis, F.Loser, T.Hasche, K.Leo, M.M.Dignam, K.Kohler Phys. Rev. Lett. 1997, 79, 301.