

УДК 535.361.2

©1994

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИСЕЛЕНИДА НИОБИЯ И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

В.В.Соболев, В.Вал.Соболев

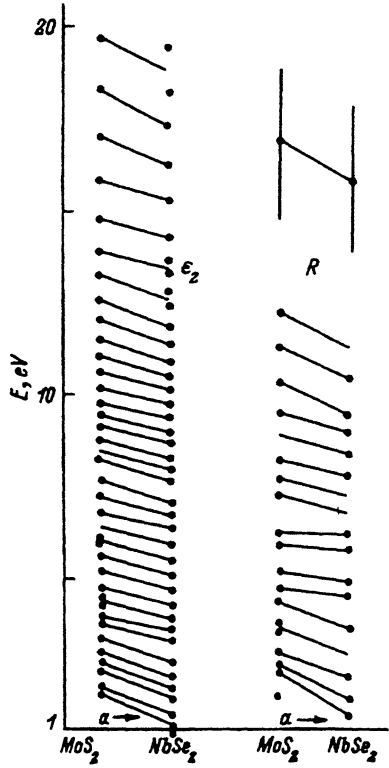
Интегральные спектры диэлектрической проницаемости дисульфида молибдена и диселенида ниобия разложены на элементарные компоненты. Определены три основных параметра каждой компоненты (энергии максимума и полуширины, сила осциллятора). Предложена схема соответствия между компонентами одной природы и максимумами спектров отражения.

Дихалькогениды редких металлов типа MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) весьма интенсивно давно изучаются благодаря своим необычным свойствам и теоретическим предсказаниям сверхпроводимости в них при повышенной температуре. Даже без учета d -электронов их элементарная ячейка содержит 36 (MoS_2 , D_{6h}^4 , $z = 2$) и 68 (NbSe_2 , D_{6h}^4 , $z = 4$) валентных электронов. Состояния d -типа (d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) образуют сравнительно узкие пять зон, а состояния $s\text{M}$ и $s\text{X}$, $p\text{X}$ формируют обычные широкие нижнюю зону проводимости C и верхнюю валентную зону V . Зоны d -типа расположены между зонами C и V или образуют частично дно зоны C и потолок зоны V . Известно несколько схем их качественного взаимного расположения и неоднозначных моделей природы максимумов поглощения и отражения. Большое количество валентных электронов в элементарной ячейке, определяющих вклад d -состояний в формирование зон вблизи E_g , сложность межатомных взаимодействий существенно затрудняет корректные расчеты энергетических уровней и спектра переходов между ними. Не случайно зоны MX_2 во многих работах рассчитаны для сильно упрощенных или двумерных моделей. При этом в небольшом интервале энергии (до 3eV) содержится много сильно дисперсных верхних валентных зон и нижних зон проводимости [1].

Согласно расчетам многими методами, зоны полупроводника MoS_2 и полуметалла NbSe_2 весьма сложны и очень сходны. Их основное различие определяется частичным у NbSe_2 заполнением самой верхней валентной зоны. Вершина зоны V находится в точке Γ , а дно зоны C — посредине направления $\Gamma-K$, с которым конкурируют точки нескольких других направлений ($\Gamma-M$, $H-A$). Прямые переходы минимальной энергии ожидаются не в точке Γ , а в точке K или H [1].

Обычно энергии прямых междоночных (или экситонных) переходов определяют непосредственно по положению максимумов спектра отражения. В хорошем согласии с теоретическими расчетами зон спектры отражения обоих родственных соединений весьма сходны в широкой

Соответствие максимумов отражения R (правая часть) и компонент разложения диэлектрической проницаемости ϵ_2 (левая часть) кристаллов MoS_2 и NbSe_2 (a — параметр решетки).



области энергии 1–70 eV [2–5]. Они состоят из двух полос в областях 2–8 и 9–25 eV с их сложной структурой из 4–6 компонент и минимума между ними $\gamma \sim 8 \div 9$ eV. Анализ особенностей этих спектров позволил предложить схему максимумов одной природы (на правой части рисунка они соединены прямыми линиями; для очень широких полос при 15–19 eV (MoS_2) и 14–18 eV (NbSe_2) это сделано условно для их центров). Как правило, максимумы отражения MoS_2 смещены в область больших энергий на $\sim 0.3 \div 1$ eV. Спектры отражения NbSe_2 сравнительно уширены. Это, видимо, не позволило экспериментально установить максимумы при $\sim 3.2, 7.0, 7.5, 11.5$ eV, которые должны быть согласны нашей упрощенной схеме соответствия максимумов отражения обоих соединений, причем у MoS_2 возможен еще один максимум при ~ 9 eV.

Теоретических расчетов спектров отражения или диэлектрической проницаемости нет. Известно несколько альтернативных качественных моделей конкретной природы максимумов отражения MoS_2 и NbSe_2 [1–5]. В их основе лежат неоднозначные схемы различного взаимного расположения зон пяти групп d -типа и V, C и результаты весьма упрощенных расчетов в двумерном приближении. По данным спектров фотоэмиссии установлены весьма сложные структуры зон и их плотностей состояний $N(E)$ [1,5]. В интервале ± 12 eV около E_g (MoS_2), E_F (NbSe_2) выявлено по 3–6 максимумов плотностей занятых и свободных состояний. Максимумы отражения или $\epsilon_2 E^2$ сопоставляются с расстояниями между максимумами $N(E)$. Однако такая модель

конкретной природы максимумов экспериментальных оптических спектров в общем случае заранее ошибочна. Это обусловлено тем, что такие максимумы N_c и N_v могут не совпадать в k -пространстве и поэтому не вызывать максимумы оптических спектров. В связи с этим нельзя отдать предпочтения ни одной из многих возможных моделей природы структур оптических спектров обоих соединений. И это не удивительно. Корректные зоны даже простейших кристаллов типа германия были получены после многолетних расчетов разными методами с использованием многих опытных данных оптических спектров в первую очередь с наперед заданной удачно угаданной моделью конкретной природы их структур. Общепризнанно, что наиболее правильный путь построения корректных зон кристаллов должен учитывать данные спектров фотоэмиссии и оптических спектров. Однако оптические спектры MoS_2 , NbSe_2 гораздо сложнее, чем спектры кристаллов типа Ge. И потому конкретную природу хотя бы нескольких из структур, пригодных для подгоночных параметров, установить трудно.

Один из наиболее эффективных методов решения весьма трудной проблемы построения корректных зон любого кристалла состоит, видимо, в исследовании не одной только оптической функции (отражения), а всего полного их комплекса (мнимая ϵ_2 и реальная ϵ_1 части диэлектрической проницаемости, коэффициент поглощения, показате-

Таблица 1

Параметры E_i , H_i (eV), f_i осцилляторов O_i дисульфида молибдена

O_i	E_i	H_i	f_i	O_i	E_i	H_i	f_i
O_1	1.946	0.076	0.013	O_{23}	9.590	0.450	0.117
O_2	2.180	0.190	0.015	O_{24}	9.920	0.440	0.141
O_3	2.680	0.210	0.055	O_{25}	10.300	0.430	0.116
O_4	2.860	0.300	0.249	O_{26}	10.690	0.410	0.204
O_5	3.230	0.420	0.324	O_{27}	11.165	0.440	0.191
O_6	3.550	0.300	0.156	O_{28}	11.630	0.490	0.250
O_7	3.880	0.360	0.133	O_{29}	12.160	0.500	0.131
O_8	4.100	0.350	0.221	O_{30}	12.700	0.580	0.205
O_9	4.410	0.400	0.212	O_{31}	13.350	0.650	0.150
O_{10}	4.600	0.380	0.266	O_{32}	14.010	0.610	0.139
O_{11}	4.930	0.400	0.276	O_{33}	14.900	0.700	0.214
O_{12}	5.353	0.440	0.242	O_{34}	15.950	0.650	0.198
O_{13}	5.810	0.440	0.217	O_{35}	17.150	0.700	0.178
O_{14}	6.315	0.450	0.187	O_{36}	18.370	0.790	0.189
O_{15}	(6.500)	-	-	O_{37}	19.800	0.820	0.137
O_{16}	6.925	0.350	0.109	O_{38}	21.705	0.850	0.121
O_{17}	7.320	0.350	0.079	O_{39}	23.200	0.850	0.076
O_{18}	7.800	0.450	0.124	O_{40}	24.710	0.850	0.078
O_{19}	8.358	0.400	0.073	O_{41}	26.320	0.840	0.067
O_{20}	(8.630)	-	-	O_{42}	28.000	0.850	0.050
O_{21}	8.905	0.350	0.049	O_{43}	29.600	0.850	0.047
O_{22}	9.250	0.400	0.022				

Параметры E_i , H_i (eV), f_i осцилляторов O_i диселенида ниобия

O_i	E_i	H_i	f_i	O_i	E_i	H_i	f_i
O'_1	0.910	0.250	0.004	O_{24}	9.480	0.420	0.040
O_1	1.065	0.300	0.003	O_{25}	9.860	0.450	0.050
O_2	1.440	0.350	0.004	O_{26}	10.290	0.500	0.062
O_3	1.890	0.295	0.003	O_{27}	10.650	0.500	0.042
O_4	2.178	0.350	0.015	O_{28}	11.030	0.490	0.048
O_5	2.460	0.360	0.038	O_{29}	11.510	0.500	0.054
O_6	2.870	0.380	0.029	O_{30}	12.000	0.525	0.052
O_7	3.455	0.370	0.048	O_{31}	12.510	0.540	0.056
O_8	3.802	0.360	0.066	O'_{31}	13.000	0.550	0.040
$O_{9,10}$	4.110	0.400	0.090	O_{32}	13.400	0.600	0.034
O_{11}	4.460	0.400	0.079	O'_{32}	13.803	0.650	0.033
O_{12}	4.850	0.400	0.074	O_{33}	14.400	0.700	0.063
O_{13}	5.270	0.410	0.062	O_{34}	15.450	0.800	0.067
O_{14}	5.700	0.380	0.053	O_{35}	16.400	0.800	0.048
O_{15}	6.070	0.400	0.047	O_{36}	17.450	0.800	0.041
O_{16}	6.500	0.380	0.044	O_{37}	18.480	0.810	0.037
O_{17}	6.865	0.350	0.030	O'_{37}	19.600	0.810	0.030
O_{18}	7.286	0.390	0.029	O_{38}	20.850	0.830	0.029
O_{19}	7.770	0.390	0.034	O_{39}	22.100	0.850	0.024
O_{20}	8.111	0.390	0.029	O_{40}	23.300	0.820	0.026
O_{21}	8.440	0.385	0.037	O_{41}	24.500	0.840	0.028
O_{22}	8.776	0.390	0.039	O_{42}	26.000	0.850	0.033
O_{23}	9.130	0.400	0.047	O_{43}	28.000	0.810	0.031

ли преломления и поглощения и др.) [6]. В этих функциях заключена наиболее полная и детальная информация о взаимодействии света с кристаллом в широкой области энергии фундаментального поглощения. Особый интерес представляют данные о разложении интегрального спектра диэлектрической проницаемости на элементарные компоненты.

На основе экспериментальных спектров отражения MoS_2 , NbSe_2 в области 1–70 eV [10^{-5}] с помощью соотношений Крамерса-Кронига [6] нами были рассчитаны полные комплексы оптических функций обоих кристаллов, а при помощи метода диаграмм Арганда [6] спектры ε_2 были разложены на элементарные компоненты и определены три важных их параметра (энергии максимума E_i и полуширины H_i полос переходов, сила осциллятора f_i). Настоящее сообщение касается только некоторых результатов разложения ε_2 в области 1–70 eV (данные приведены в табл. 1, 2 для 1–30 eV и в левой части рисунка для 1–20 eV). В результате расчетов установлено по 43 эффективных осциллятора (групп прямых междузонных или экситонных переходов с близкими энергиями) каждого соединения. Идентификация соответствия пере-

ходов одинаковой природы MoS_2 и NbSe_2 устанавливалась нами упрощенно на основе предположения о монотонном характере изменения их энергии (непересекаемости прямых, соединяющих переходы одного происхождения, с другими аналогичными прямыми), сначала соединялись прямыми энергии самых интенсивных переходов, а потом более слабых. Комбинация анализов табличных и графических данных позволила установить переходы одной природы обоих кристаллов (в табл. 1, 2 осцилляторы O_i с одинаковым номером i) для всех осцилляторов O_i , за редким исключением $i = 15.20$ (MoS_2). Энергия всех осцилляторов MoS_2 больше, чем NbSe_2 , на ~ 0.5 eV ($E = 2 \div 16$ eV), $0.7-1$ eV ($E = 17 \div 21$ eV), $1-1.5$ eV ($E = 22 \div 30$ eV).

В области $1-30$ eV спектры отражения этих кристаллов содержат примерно по 10 максимумов. Их энергии могут отличаться от энергий междузонных переходов на $\sim 0.5 \div 1$ eV. Разложение интегральных спектров ε_2 позволило установить в 4 раза большее количество переходов, правильные значения их энергий и их вероятности. Эти результаты принципиально расширяют экспериментально-расчетную информацию об электронных спектрах слоистых соединений MoS_2 и NbSe_2 .

Согласно последним релятивистским расчетам методом присоединенных сферических волн, верхние валентные зоны MoS_2 в области $0-7$ eV и нижние зоны проводимости в области $0.2-4$ eV содержат 14 и 8 соответственно очень дисперсных и пересекающихся подзон [7]. Верхние валентные зоны отделены от нижних сравнительно плоских зон большим интервалом энергии ($\sim 5 \div 6$ eV). К сожалению, и эти расчеты недостаточно корректны для построения спектра ε_2 и предсказания спектра переходов в области $1-30$ eV. Можно надеяться, что именно использование результатов настоящей работы поможет построить существенно более правильные зоны кристаллов MoS_2 , NbSe_2 и спектры их оптических функций.

Список литературы

- [1] Соболев В.В., Немощкаленко В.В. Электронная структура дихалькогенидов редких металлов. Киев: Наукова думка, 1990. 293 с.
- [2] Соболев В.В., Донецких В.И., Опаловский А.А. и др. // ФТП. 1971. Т. 5. № 6. С. 1025-1031.
- [3] Антонова Е.А., Воробьев В.Г., Калюжная Г.А., Соболев В.В. // ФТП. 1969. Т. 3. № 6. С. 922-923.
- [4] Соболев В.В., Донецких В.И., Калюжная Г.А., Антонова Е.А. // ФТП. 1971. Т. 5. № 5. С. 959-960.
- [5] Leveque G., Robin-Kandare S., Martin L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 63. N 2. P. 679-690.
- [6] Соболев В.В., Немощкаленко В.В. Электронная структура полупроводников. Киев: Наукова думка, 1988. 423 с.
- [7] Coehoorn R., Haas C., Dijkstra I. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 12. P. 6195-6202.

Институт прикладной физики АН Молдавии
Кишинев

Поступило в Редакцию
2 февраля 1994 г.