

К Р А Т К И Е С О О Б Щ Е Н И Я

УДК 535.37+548.00

© 1995

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ
СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

И.В.Китык, В.Ю.Фенчак, А.А.Грабар, В.Ю.Сливка

Ужгородский государственный университет

(Поступило в Редакцию 29 апреля 1994 г.)

В окончательной редакции 27 июля 1994 г.)

Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (пространственная группа Pc) [1,2] сочетают в себе одновременно сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства. Их элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Они имеют фазовый переход, а также необычные фотоиндуцируемые изменения [3,4].

Для более глубокого понимания физических механизмов, обуславливающих столь необычные свойства, важно знать параметры зонной структуры. Более того, принципиальным является построение общей схемы расчетов зон для всей группы монокристаллов $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$ (где А — Pb, Sn; В — P; X — S, Se) на основании упрощенного подхода, в особенности при оценках соответствующих твердых растворов. Проведение первопринципных «ab initio» расчетов для такого рода кристаллов является исключительно сложной задачей. Поэтому нами проводится поиск полуэмпирических моделей расчетов параметров зон. Главным критерием правильности проводимых расчетов является совпадение экспериментальных и теоретических спектров мнимой части диэлектрической проницаемости. Такой подход был эффективно применен при анализе оптических спектров и энергетических зон ряда сложных кристаллов [5].

В данной работе предлагается применить указанный подход для типичных представителей сегнетоэлектриков-полупроводников $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$ — монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Исследуемые кристаллы выращивали методом химических транспортных реакций [6]. В качестве транспортера использовался йод. Температуры зон источника и кристаллизации составляли 875–903 К. Длительность роста составляла 5–6 суток. Кристаллы имели желто-оранжевую окраску и размер порядка $4 \times 4 \times 5$ мм. Для измерений оптических спектров проводилась ориентация вдоль кристаллографических осей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-05. Для получения качественных оптических

поверхностей проводилась обработка поверхности до четырнадцатого класса чистоты.

Измерения спектров отражения в спектральной области 3–16 eV проводились с помощью источника синхротронного излучения с энергией 620 MeV. Монохроматором служил вакуумный монохроматор «Seva Numioka» с разрешающей способностью 7 Å/mm. В качестве фотоприемника использовалась ячейка салицилата натрия, связанная с фотоумножителем ФЭУ-100. Для получения спектров мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(E)$ проводились расчеты по соотношениям Крамерса–Кронига с использованием двухпараметрической степенной экстраполяции [7].

Расчеты проводились в 151 точке зоны Бриллюэна. Исходный блоховский базис включал 5s-, 5p-орбитали Sn, 3s-, 3p-орбитали P, 3s-, 3p-орбитали S. Исходные значения энергии ионизации соответствующих орбиталей были взяты из работы [8]. Секулярное уравнение имело вид

$$\|H_{il,jl'}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})\delta_{il,jl'}\| = 0, \quad (1)$$

где $H_{il,jl'}(\mathbf{k})$ — матрица гамильтониана, $E(\mathbf{k})$ — собственные значения, \mathbf{k} — волновой вектор, i, j — сорта атомов, l, l' — орбитальные числа.

Матричные элементы между состояниями ближайших соседей могут быть записаны в виде

$$V_{ll'm}^{i,j} = \eta_{ll'm} \hbar^2 / (md_{ij}^2), \quad (2)$$

где $\eta_{ll'm}$ — безразмерные коэффициенты, определяющие приближенные значения матричных элементов межатомного взаимодействия, d_{ij} — расстояние между i -м и j -м ядрами. При построении волновой функции некоторого состояния в зоне в виде линейной комбинации различных типов базисных функций для любых двух функций одного и того же типа коэффициенты при них связаны множителем $\exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))$, где \mathbf{k} — волновой вектор, характеризующий данное состояние, а \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j — положения атомов, орбитали которых входят в разложение.

Для каждого волнового вектора блоховская волновая функция имеет вид

$$\langle \chi_{il}(\mathbf{k}) \rangle = \sum_i \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau}_i) b_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) / N_p^{1/2}, \quad (3)$$

где N_p — число блоховских слагаемых, $\boldsymbol{\tau}_i$ — векторы трансляции. Тогда матрицу гамильтониана можно записать как

$$H_{il,jl'} = \langle \chi_{il}(\mathbf{k}) | H | \chi_{jl'}(\mathbf{k}) \rangle \quad (4)$$

или

$$H_{il,jl'}(\mathbf{k}) = V_{ll'm} \sum_i \exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau}_i). \quad (5)$$

Матрица гамильтониана эрмитова.

Диагонализация и расчеты собственных значений проводились QL-методом.

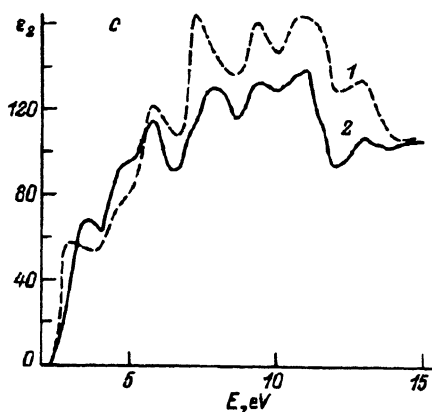
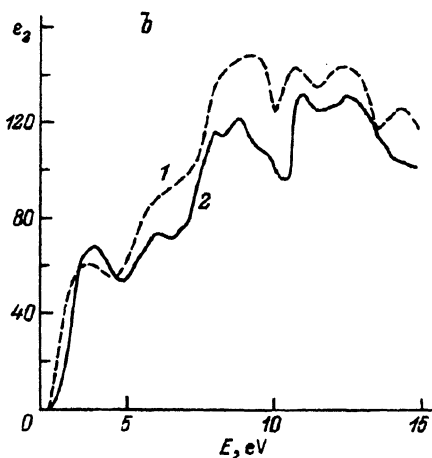
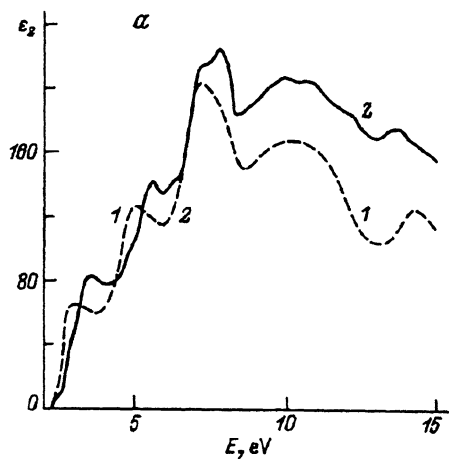


Рис. 1. Спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для различных поляризаций света. а — $E \parallel X$, б — $E \parallel Y$, с — $E \parallel Z$. 1 — теория, 2 — эксперимент.

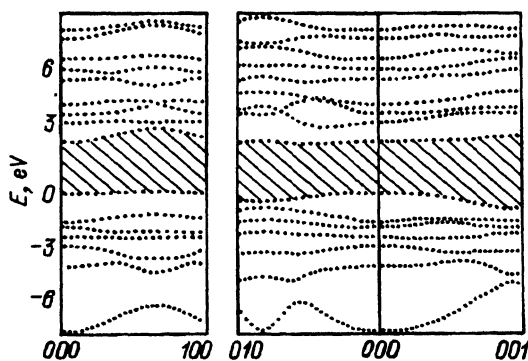


Рис. 2. Характерные дисперсии энергетических зон монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Обозначения точек $E(\mathbf{k})$ зоны Бриллюэна общеприняты.

По полученному закону дисперсии $E(\mathbf{k})$ проводились расчеты мнимой части диэлектрической проницаемости. Мнимая часть диэлектрической проницаемости вычисляется по формуле [9]

$$\varepsilon_2(\omega) = e^2 \hbar^2 / m \sum_{ij} \left(\frac{2}{(2\pi)^3} \right) \int \frac{f_{ij}(\mathbf{k}) dS}{E_{ij} |\nabla_{\mathbf{k}} E_{ij}|}. \quad (6)$$

Здесь e и m — заряд и масса свободного электрона; \hbar — постоянная Планка,

$$f_{ij}(\mathbf{k}) = (2/3m) |\langle \mathbf{k}, i | P | \mathbf{k}, j \rangle|^2 E_{ij}^{-1} \quad (7)$$

— сила осциллятора для межатомного перехода, $\langle \mathbf{k}, i | P | \mathbf{k}, j \rangle$ — диагональный матричный элемент перехода. $E_{ij} = E_i - E_j = \hbar\omega$ — соответствующая энергия перехода, т.е. разность энергий конечного и начального состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно, через S обозначена поверхность постоянной энергии перехода.

Структурный мотив кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ образуется двумя комплексами P_2S_6 и четырьмя катионами Sn. Обе единицы симметрично связаны плоскостью скольжения. Внутри этаноподобного комплекса $[\text{P}_2\text{S}_6]$ преобладают ковалентные связи фосфор-фосфор и фосфор-сера. Анионы $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ и катионы Sn^{2+} связаны преимущественно ионным характером химической связи. При этом различные комплексы P_2S_6 практически не образуют общей химической связи. Это позволяет в первом приближении, в особенности для ВУФ-спектров, пренебречь взаимным влиянием комплексов P_2S_6 , что подтверждается результатами исследований колебательных спектров кристаллов данного типа [10,11]. Поэтому при проведении первого этапа вычислений целесообразно ограничиться расчетом одной формульной единицы, т.е. двух катионов Sn и одного аниона P_2S_6 .

Следствием такого упрощения является исчезновение элемента симметрии плоскости скольжения. Однако вследствие слабого взаимодействия между структурными элементами, относящимися к двум различным формульным единицам, можно ожидать, что положения энергетических уровней будут очень близкими к положениям уровней, описывающих зонную структуру двух формульных единиц. Различия могут оказаться существенными только при удалении от центра зоны Бриллюэна.

Справедливость данного подхода подтверждается сравнением рассчитанных спектров мнимой части диэлектрической проницаемости с экспериментальными спектрами (рис. 1). На этом рисунке приведены кривые ε_2 для трех различных поляризаций падающего излучения. Анализируя рис. 1, можно констатировать хорошее совпадение основных максимумов расчетного и экспериментального спектров.

На рис. 2 приведены основные характеристики дисперсии зон монокристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ по основным направлениям зоны Бриллюэна. Они удовлетворительно согласуются с ранее проведенными расчетами ППВ методом [12].

Таким образом, можно констатировать перспективность данного подхода при идентификации соответствующих оптических спектров для целого класса сегнетоэлектриков группы $A_2B_2X_6$.

- [1] Carpentier C.D., Nitsche R. Mat. Res. Bull. 9, 1097 (1974).
- [2] Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. ФТТ 26, 10, 3086 (1984).
- [3] Тербан В.П., Семак А.Д., Грабар А.А. Модель переноса заряда в сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Сборник материалов оптоэлектроники (1991). В. 1.
- [4] Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. ЖЭТФ 89, 3 (9), 939 (1985).
- [5] Довгий Я.О., Китык И.В. ФТТ 33, 2, 416 (1991).
- [6] Nitsche R. Wild. Mat. Bull. 5, 6, 419 (1970).
- [7] Довгий Я.О., Загорский М.К., Китык И.В. Препринт ФМИ АН УССР. № 122. (1986), 39 с.
- [8] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М. (1983). Т. 1.
- [9] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М. (1973).
- [10] Гомонай А.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. ФТТ 23, 12, 3623 (1981).
- [11] Ворошилов Ю.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Потори М.В., Приц И.И., Ризак В.М., Сельковская Л.А., Сливка В.Ю., Яценко А.В. УФЖ 35, 1, 71 (1990).
- [12] Влох Р.О., Китык И.В., Грабар А.А. Неорг. материалы 27, 10, 2052 (1991).

УДК 535.92:546.65

© Физика твердого тела, том 37, № 6, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 6, 1995

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ce_2O_3

А.В.Голубков, А.В.Прокофьев, А.И.Шельх

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступило в Редакцию 21 октября 1994 г.)

Некоторые особенности окислов и халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ) определяются вкладом их частично заполненных $4f$ -электронных оболочек в электронную структуру этих материалов.

Окислы и халькогениды с общей формулой LnX , где Ln — РЗЭ, X — кислород, сера и селен, представлены большой группой соединений с металлическим и полупроводниковым характером электрической проводимости. Их электрические, оптические и фотоэмиссионные свойства довольно подробно изучены и в основном объяснимы с учетом $4f$ -электронных состояний [1].

В полуторных соединениях Ln_2X_3 ситуация менее ясна. Эти соединения являются изоляторами, и поэтому, как правило, наиболее исследованы их оптические свойства. При анализе свойств соединений РЗЭ, обуславливаемых влиянием $4f$ -оболочки, обычно проводится сравнение экспериментальных результатов, полученных для соединений, которые содержат РЗЭ с различной степенью заполнения $4f$ -оболочки или в которых этой оболочке нет. Например, проводились исследования таких окислов, как Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Lu_2O_3 (от $4f^{10}$ до $4f^{14}$) и Y_2O_3 , не имеющего $4f$ -электронов [2]. Подобие полученных спектров в области фундаментального поглощения света до 40eV приводит к выводу о том, что вклад $4f$ -электронов в этих спектрах явно не обнаружен. Однозначно не решен вопрос о положении