

©1995 г.

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

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

Ужгородский государственный университет,

294000, Ужгород, Украина

(Получена 10 мая 1994 г. Принята к печати 5 октября 1994 г.)

Полуэмпирическим методом сильной связи проведены расчеты основных параметров дисперсии энергетических зон в  $k$ -пространстве. На основании полученной структуры зон проведена идентификация оптических спектров путем сравнения дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$ , рассчитанной из зонных характеристик и полученной экспериментально из спектров вакуумного ультрафиолетового отражения с последующей обработкой по соотношениям Крамерса-Кронига. Показано, что при идентификации оптических спектров эффективным является учет одного молекулярного комплекса  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , что позволяет значительно упростить процедуру расчетов.

Монокристаллы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (пространственная группа  $P2_1/c$ ) [1,2] сочетают в себе одновременно сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства. Их элементарная ячейка содержит две формульные единицы. Они имеют фазовый переход, а также необычные фотоиндуцированные изменения [3].

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  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$  ( $\text{A} - \text{Pb, Sn}$ ;  $\text{B} - \text{P}$ ;  $\text{X} - \text{S, Se}$ ) на основании упрощенного подхода, в особенности при оценках соответствующих твердых расворов. Проведение расчетов из первых принципов 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 [4].

В данной работе предлагается применить указанный подход для типичных представителей сегнетоэлектриков (из класса полупроводников  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6$ ) — монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Исследуемые кристаллы

выращивали методом химических транспортных реакций [5]. В качестве транспортера использовался иод. Температуры зон источника и кристаллизации составляли  $875 \div 903$  К, длительность роста —  $5 \div 6$  сут. Кристаллы имели черный цвет и размеры порядка  $3 \times 3 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Для измерений оптических спектров проводилась ориентация вдоль кристаллографических осей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-05. Для получения высококачественных оптических поверхностей проводилась обработка поверхности до 14-го класса чистоты.

Измерения спектров отражения в спектральной области  $3 \div 16$  эВ проводились с помощью источника синхротронного излучения с энергией 620 МэВ. Монохроматором служил вакуумный монохроматор «Seya Numioka» с разрешающей способностью  $7 \text{ \AA}/\text{мм}$ . В качестве фотоприемника использовалась ячейка салициллата натрия, связанная с фотоумножителем ФЭУ-100. Для получения спектров мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(E)$  проводились расчеты по соотношениям Крамерса–Кронига с использованием двухпараметрической степенной экстраполяции [6].

Расчеты проводились в 151 точке зоны Бриллюэна. Исходный блоховский базис включал  $5s$ -,  $5p$ -орбитали Sn,  $3s$ -,  $3p$ -орбитали Р,  $4s$ -,  $4p$ -орбитали Se. Исходные значения энергий ионизации соответствующих орбиталей были взяты из работы [7]. 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

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

где  $\eta_{ll'm}$  — безразмерные коэффициенты, определяющие приближенные значения матричных элементов межатомного взаимодействия,  $d_{i,j}$  — 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

$$|X_{il}(\mathbf{k})\rangle = \sum_i \exp(ik\tau_i) |b_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)/N_p^{1/2}\rangle, \quad (3)$$

где  $N_p$  — число блоховских слагаемых,  $\tau_i$  — вектора трансляции. Тогда матрицу гамильтониана можно записать как

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

или

$$H_{l,l'}(\mathbf{k}) = V_{ll'm} \sum_i \exp(ik\tau_i), \quad (5)$$

Матрица гамильтониана — эрмитова.

Диагонализация и расчеты собственных значений проводились  $QL$ -методом.

По полученному закону дисперсии  $E(\mathbf{k})$  проводились расчеты мнимой части диэлектрической проницаемости. Мнимая часть диэлектрической проницаемости вычисляется по формуле [8]

$$\epsilon_2(\omega) = (e^2 n^2 / m) \sum_{ij} [2 / (2\pi)^3] \int \frac{f_{ij}(\mathbf{k}) dS}{E_{ij} |\nabla_{\mathbf{k}} E_{ij}|}. \quad (6)$$

Здесь  $e$  и  $m$  — заряд и масса свободного электрона;  $n$  — 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.  $E_{ij} = E_i - E_j = \hbar\omega$  — соответ-

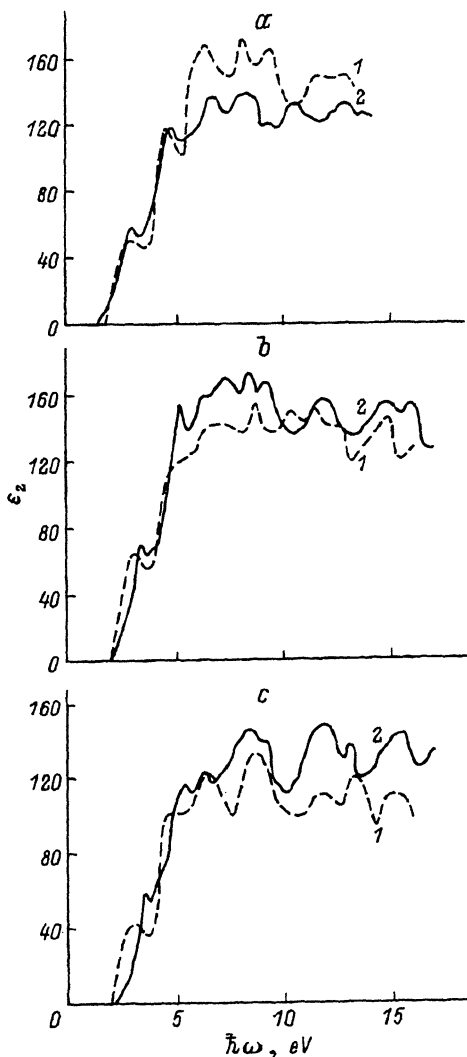


Рис. 1. Теоретические (1) и экспериментальные (2) спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  для поляризаций света, соответствующих направлению вектора электрического поля волны вдоль  $X$  (а),  $Y$  (б),  $Z$  (в). Оси координат расположены относительно кристаллографических осей согласно [2].

ствующая 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  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  образуется двумя комплексами  $\text{P}_2\text{Se}_6$  и четырьмя катионами  $\text{Sn}$ . Обе единицы симметрично связаны плоскостью скольжения. Внутри этаноподобного комплекса  $[\text{P}_2\text{Se}_6]$  преобладают ковалентные связи фосфор-фосфор и фосфор-селен. Химическая связь анионов  $(\text{P}_2\text{Se}_6)^{4-}$  и катионов  $\text{Sn}^{2+}$  имеет преимущественно ионный характер. При этом различные комплексы  $\text{P}_2\text{Se}_6$  практически не образуют общей химической связи. Это позволяет в первом приближении, в особенности для вакуумных ультрафиолетовых спектров, пренебречь взаимным влиянием комплексов  $\text{P}_2\text{Se}_6$ , что подтверждается результатами исследований колебательных спектров кристаллов данного типа [9]. Поэтому при проведении первого этапа вычислений целесообразно ограничиться расчетом одной формульной единицы, т.е. двух катионов  $\text{Sn}$  и одного аниона  $\text{P}_2\text{Se}_6$ .

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  $\epsilon_2$  с экспериментальными — (рис. 1, *a-c*). На рисунке приведены кривые  $\epsilon_2$  для трех различных поляризаций падающего излучения. Анализируя рис. 1, можно сделать вывод о хорошем совпадении основных максимумов расчетного и экспериментального спектров.

На рис. 2 приведены характеристики дисперсии зон монокристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  по основным направлениям зоны Бриллюэна.

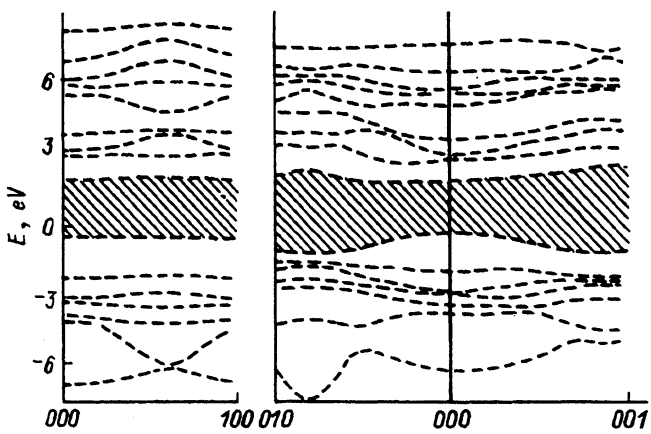


Рис. 2. Характерная дисперсия энергетических зон в монокристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Обозначения точек зоны Бриллюэна — общепринятые.

Таким образом, можно утверждать, что предлагаемый подход оказывается перспективным при идентификации оптических спектров для целого класса сегнетоэлектриков группы  $A_2B_2X_6$ .

### Список литературы

- [1] C.D. Carpentier, R. Nitsche. Mater. Res. Bull., **9**, 1097 (1974).
- [2] А.А. Грабар, Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка. ФТТ, **26**, 3086 (1984).
- [3] Ю.М. Высочанский, В.Г. Фурцев, М.М. Хома, М.И. Гурзан, В.Ю. Сливка. ЖЭТФ, **89**, 939 (1985).
- [4] Я.О. Довгий, И.В. Китык. ФТТ, **33**, 416 (1991).
- [5] R. Nitsche, Wild. Mater. Bull., **5**, 419 (1970).
- [6] Я.О. Довгий, М.К. Заморский, И.В. Китык. Препринт № 122, ФМИ АН УССР (1986).
- [7] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел* (М., Мир, 1983) т. 1.
- [8] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. *Теория псевдопотенциала* (М., Мир, 1973).
- [9] Ю.В. Ворошилов, Ю.М. Высочанский, А.А. Грабар, В.Ю. Сливка. УФЖ, **35**, 71 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

---