

- [3] Лозовый Я. Б., Медведев В. К., Смерека Т. П., Бабкин Г. В., Палюх Б. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1215—1216.
 [4] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Лозовый Я. Б., Бабкин Г. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2833—2836.
 [5] Гончар Ф. М., Медведев В. К., Смерека Т. П., Савичев В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 6. С. 249—251.
 [6] Гончар Ф. М., Смерека Т. П., Палюх Б. М., Лозовый Я. Б. // Физическая электроника. 1989. В. 38. С. 45—51.
 [7] Kolaszkiewicz J., Bauer E. // Surf. Sci. 1985. V. 154. N 2. P. 357—370.
 [8] Knor Z. // Surface and Defect Properties of Solids / Ed. H. W. Roberts, J. H. Thomas. The Chem. Soc., London, 1977. P. 139—178.
 [9] Ведула Ю. С., Гончар В. В., Наумовец А. Г., Федорус А. Г. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 9. С. 1569—1576.
 [10] Медведев В. К., Яковкин И. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 669—677.
 [11] Медведев В. К., Яковкин И. Н. // Поверхность. 1982. № 5. С. 112—118.
 [12] Никулин В. К., Потехина Н. Д. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3354—3357.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
21 ноября 1989 г.

УДК 621.315.592

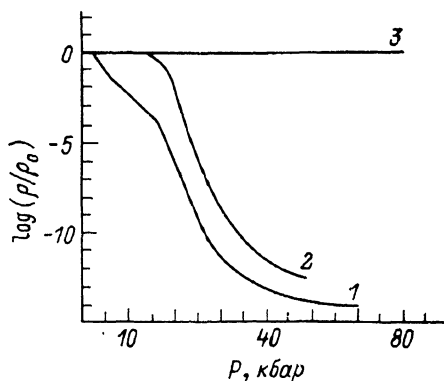
© Физика твердого тела, том 32, № 6, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 6, 1990

СВЯЗЬ Tl—Me И ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ TlMeX₂

Н. Т. Мамедов, Н. К. Мороз

В [1] показано наличие в квазидвумерной подрешетке атомов металлов цепочечных полупроводников TlMeX₂ связи Tl—Me с участием *d*-орбиталей. Вклад *d*-состояний атомов галлия в формирование валентных зон TlMeX₂ обнаружен в [2].

Образование связи Tl—Me возможно при частичном переносе заряда с Tl на ионы Me. При этом максимумы электронной плотности локализованы на одновалентных ионах галлия. В такой схеме связанные состояния Tl—Me формируют верхнюю валентную зону. Зоне проводимости отвечают состояния с равномерным распределением заряда в плоской



Зависимость логарифма относительного изменения электрического сопротивления низкоразмерных полупроводников TlMeX₂ от величины гидростатического давления при комнатной температуре.

подрешетке атомов металлов. Расчеты зонной структуры TlMeX₂ [3, 4], хотя и проводились в локальном приближении, согласуются с таким выводом. Анализ происхождения зонных состояний методом ЛКАО показывает, что нижняя зона проводимости и верхняя валентная зона формируются в основном электронными волновыми функциями атомов Tl и Me.

Двумерная квадратная решетка с чередующимися одно- и трехвалентными ионами в отличие от аналогичной решетки эквивалентных двухзарядных ионов не является металлической (что и реализуется в TlMeX₂). Можно ожидать, что переход в металлическое состояние будет связан с уменьшением расстояния Tl—Me в плоской подрешетке.

На рисунке представлены зависимости логарифма отношения электрического сопротивления ρ под давлением к сопротивлению ρ_0 в отсут-

ствии давления от величины гидростатического давления для цепочечных $TlInTe_2$ (1) и $TlInSe_2$ (2) и слоисто-цепочечных $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ (3) полупроводников $TlMeX_2$ при комнатной температуре; $\rho_0 \approx 10^8$ и $\sim 10^{10}$ Ом·см для цепочечных и слоисто-цепочечных образцов $TlMeX_2$ соответственно.

Как видно из рисунка, при гидростатическом сжатии под давлением в 20 и 30 кбар соответственно кристаллы $TlInTe_2$ и $TlInSe_2$ переходят в металлическую фазу. При этом переход полупроводник—металл осуществляется не скачком, а непрерывно. Экспериментальные значения $\rho_{кр}$ в $TlInTe_2$ и $TlInSe_2$ по порядку величины согласуются со значением $P_{кр} = 50$ кбар, соответствующим исчезновению энергетического зазора между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости и полученным теоретически в [5] в рамках зонной структуры [3]. Пользуясь данными [6] об упругих постоянных тетрагональных кристаллов $TlMeX_2$, нетрудно показать, что при гидростатическом сжатии $\Delta a/a$ изменяется приблизительно в два раза сильнее, чем $\Delta c/c$. В цепочечных кристаллах $TlMeX_2$ параметр a есть не что иное, как удвоенная длина связи $Tl—Me$ в плоской подрешетке ионов металлов, а параметр c — удвоенное расстояние $Tl—Tl$ или $Me—Me$ в цепочках, вытянутых вдоль кристаллографической оси C , причем $c/a < 1$ [7]. Так как в выражение для изменения E_g под давлением $\Delta a/a$ входит дважды ($\Delta E_g = 2D_{\perp} \Delta a/a + D_{\parallel} \Delta c/c$, где D_{\perp} , D_{\parallel} — деформационные потенциалы), то с учетом вышесказанного становится ясным, что основной вклад в изменение E_g под давлением связан с деформацией связи $Tl—Me$. Иными словами, при гидростатическом сжатии смыкание зон на краю поглощения цепочечных кристаллов $TlMeX_2$ происходит за счет усиления межцепочечного перекрытия электронных волновых функций атомов Tl и Me в плоской квадратной подрешетке. Величины барических коэффициентов, оцененные с учетом данных [8] о ширине запрещенной зоны в $TlInSe_2$ и $TlInTe_2$, составляют $4.7 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ эВ/бар соответственно.

В слоисто-цепочечных кристаллах $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ переход полупроводник—металл не был обнаружен вплоть до давлений 80 кбар (см. рисунок, кривая 3). В рамках рассмотренной выше схемы перекрытия оболочек Tl и Me это объясняется структурными особенностями квазитетрагональных слоисто-цепочечных $TlMeX_2$. В этих кристаллах, как обнаружено недавно в [9], имеет место слабая связь $Tl—Me$ между слоисто-анионной и цепочечно-катионной подрешетками. Однако атомы Tl и Me находятся в разных атомных плоскостях [10] и не образуют плоской квадратной решетки. Поэтому следует ожидать предварительного перехода в структурный тип $TlSe$ ($D_{4h}^{1/2}$), характерный для всех цепочечных $TlMeX_2$. В $TlGaSe_2$, согласно [11], такой переход происходит при температуре 600 °C под давлением 20 кбар.

Авторы выражают глубокую признательность С. Асокану и Р. Гопалу за помощь при проведении исследований и полезные советы, а также Ф. М. Гашимзаде за обсуждение.

Список литературы

- [1] Мороз Н. К., Мамедов Н. Т., Габуда С. П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 250—253.
- [2] Porte L., Tranquard A. // J. Sol. St. Chem. 1980. V. 35. N 1. P. 59—68.
- [3] Гашимзаде Ф. М., Оруджев Г. С. // ФТП. 1981. Т. 15. № 7. С. 1311—1315.
- [4] Гашимзаде Ф. М., Оруджев Г. С. // ДАН АзССР. 1980. Т. 36. № 12. С. 18—23.
- [5] Gashimzade F. M., Orudzhev G. S. // Phys. St. Sol. (b). 1981. V. 106. N 1. P. 67—69.
- [6] Shin K., Hashimoto K. // Technol. Rep. Kyushi Univ. 1972. V. 45. N 6. P. 820—826.
- [7] Müller D., Eulenberger G., Hahn H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. V. 398. N 2. P. 207—220.
- [8] Абдуллаева С. Г., Мамедов Н. Т., Мустафаев Ф. А. // ДАН АзССР. 1989. Т. 45. № 8. С. 22—25.
- [9] Мамедов Н. Т., Мороз Н. К., Козлова С. Г. // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов, 1989. Ч. 1. С. 134.

- [10] Müller D., Hahn H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 438. N 1. P. 258—272.
 [11] Range K. J., Maheberd G., Obenland S. // Z. Naturf. 1977. V. 32. N 12. P. 1354—1358.

Институт физики АН АзССР
 Баку

Поступило в Редакцию
 23 ноября 1989 г.

УДК 535.361

© Физика твердого тела, том 32, № 6, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 6, 1990

РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ И УГЛОВАЯ ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛЕ КТР

Н. Б. Ангерт, А. А. Аникиев, В. М. Гармаш,
 Н. И. Павлова, Л. Г. Резник

В настоящей работе сообщается о наблюдениях в спектрах рассеяния света на поляритонах кристаллов КТР аномалий, отражающих характерные особенности угловой дисперсии фононов в анизотропных средах.

Спектры рассеяния света на поляритонах были получены на образцах KTiOPO_4 высокого оптического качества, приготовленных в виде прямоугольного параллелепипеда размерами $3.00 \times 3.40 \times 3.94$ мм. Образцы ориентированы так, что одна из оптических осей направлена вдоль длинного ребра. Угол между оптическими осями 3° .

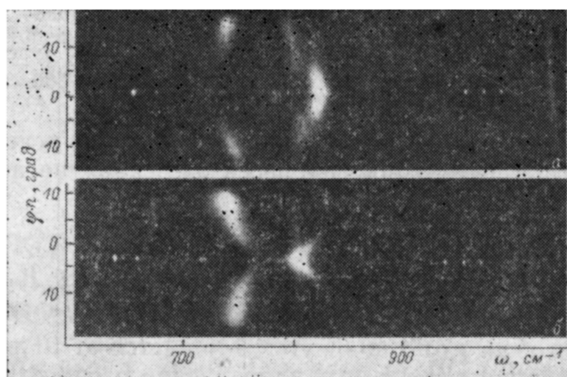


Рис. 1. Спектры КРС на поляритонах при углах рассеяния $0-12^\circ$ и поляризационных геометриях $z(xx)z+\Delta y$ (а) и $z(yy)z+\Delta x$ (б) в кристаллах КТР.

Поляритонные спектры получены при возбуждении линией 514.5 нм аргонового лазера с применением телескопической системы сбора рассеянного света, предложенной в [1], на спектрографе СТЭ-1.

Двухосные кристаллы КТР по своей структуре относятся к ромбической системе и имеют пространственную группу симметрии $R\bar{3}m2_1(C_{3v}^9)$ [2]. В спектрах КР активны колебания A_1 , B_1 и B_2 типов симметрии [3].

Спектры рассеяния света на поляритонах были зарегистрированы для геометрии рассеяния $[xx]$, $[yy]$, $[zz]$. Низкочастотные поляритонные ветви в спектрах обнаруживают большое количество разрывов, указывающих на эффекты резонансного взаимодействия поляритонов с различными фононными возбуждениями решетки. Особый интерес представляет участок спектра в области частот $700-900 \text{ см}^{-1}$, где имеется несколько поляритонных ветвей с необычным характером дисперсии и интенсивности при углах рассеяния $5-12^\circ$. Этот участок спектра получен при геометриях