

АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОТ СОСТАВА $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$, ИЗОПЕРИОДИЧЕСКОГО С $PbSe$, В РАМКАХ p -МОДЕЛИ

Бычкова Л. П., Даварашвили О. И., Шотов А. П.

Проанализирована зависимость ширины запрещенной зоны $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ от состава в рамках p -модели. В приближении виртуального кристалла установлены параметры модели, удовлетворяющие теоретическим критериям и показывающие, что линейное приближение может хорошо выполняться.

В работах [1, 2] было проведено исследование фотолюминесценции в эпитаксиальных слоях $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ различного состава, изопериодических с $PbSe$, и построена зависимость ширины запрещенной зоны E_g от состава x при 77 К, имеющая линейный характер. Кроме того, были получены значения E_g для ряда составов по длинноволновой моде инжекционного ДГС лазера при 77 и 40 К, подтверждающие линейность $E_g=f(x)$ (рис. 1). При точности измерений 0.5—1 мэВ отклонение от линейности было в пределах 3—4 мэВ. Цель данной работы — уточнение значений параметров p -модели, позволяющей провести адекватный теоретический расчет ширины запрещенной зоны четверных твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$.

Согласно теории сильной связи на p -орбиталях, разработанной для соединений $A^{IV}B^{VI}$ и их твердых растворов в работах [3, 4], происхождение зон предполагается из атомных p -орбиталей металла и халькогена. Энергетический спектр представляет собой дважды вырожденный триплет. Потенциал ионности с ГЦК симметрией, описывающий различие компонент $A^{IV}B^{VI}$, удваивает период кристалла и приводит к диэлектризации спектра прафазы. В результате образуется запрещенная зона путем расталкивания термов исходного триплета. Верхний Γ^- отвечает нечетным состояниям и соответствует подрешетке металла, нижний Γ^+ отвечает четным состояниям и соответствует решетке халькогена. Таким образом, снимается I -вырождение. Величина запрещенной зоны при этом становится равна 2Δ , где Δ — ионность полупроводника. При последующем учете гибридизации W_- и W_+ одномерных зон триплеты Γ^- и Γ^+ распадаются на синглет и дублет. Наконец, учет спин-орбитального взаимодействия с характерным параметром λ_{\pm} , почти равным своим атомным аналогом, приводит к снятию вырождения в дублетах и формированию шестизонного спектра (рис. 2):

$$\epsilon_0^{\pm} = \mp \Delta + \lambda_{\pm} - W_{\pm},$$

$$\epsilon_1^{\pm} = \mp \Delta + \frac{1}{2} [W_{\pm} - \lambda_{\pm} + \sqrt{(3W_{\pm} + \lambda_{\pm})^2 + 8\lambda_{\pm}^2}],$$

$$\epsilon_2^{\pm} = \mp \Delta + \frac{1}{2} [W_{\pm} - \lambda_{\pm} - \sqrt{(3W_{\pm} + \lambda_{\pm})^2 + 8\lambda_{\pm}^2}].$$

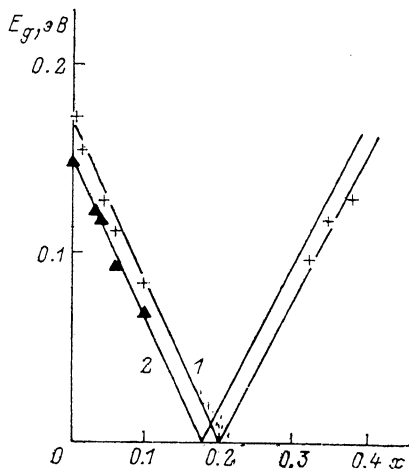


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от состава x твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ при 77 (1) и 10 К (2).
 $y=0.369x$.

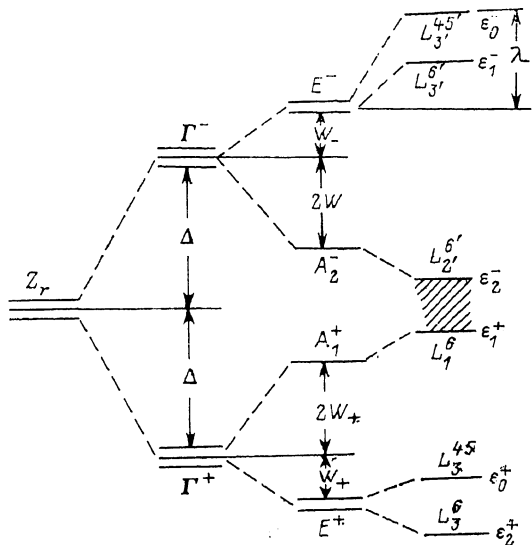


Рис. 2. Шестизонный спектр соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Ширина запрещенной зоны E_g определяется выражением

$$E_g = \varepsilon_2^- - \varepsilon_1^+ = 2\Delta + \frac{1}{2}(W_- - \lambda_-) - \frac{1}{2}(W_+ - \lambda_+) - \\ - \frac{1}{2} \{ \sqrt{9W_-^2 + 6W_- \lambda_- + 9\lambda_-^2} + \sqrt{9W_+^2 + 6W_+ \lambda_+ + 9\lambda_+^2} \} = \\ = 2\Delta - \frac{1}{2}(W_+ - W_-) - \frac{1}{2}(\lambda_- - \lambda_+) - \frac{1}{2} \Phi,$$

где

$$\Phi = \sqrt{9W_-^2 + 6W_- \lambda_- + 9\lambda_-^2} + \sqrt{9W_+^2 + 6W_+ \lambda_+ + 9\lambda_+^2}.$$

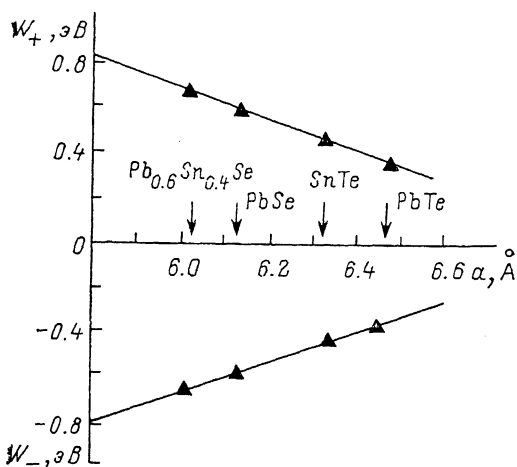
В рамках p -модели было достигнуто удовлетворительное совпадение теоретически рассчитанных энергетических спектров тройных твердых растворов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}(\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x, \text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x)$ с экспериментальными данными [5-7]. При этом теоретические расчеты принципиально подтверждают нелинейную зависимость ширины запрещенной зоны от состава тройных твердых растворов.

Исследуя зависимость ширины запрещенной зоны от состава в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$, изопериодических с PbSe , следует иметь в виду что, поскольку численные значения параметров p -модели исходных бинарных соединений близки, для данного четверного твердого кристалла можно пользоваться приближением виртуального кристалла, считая параметры p -модели Δ , W_{\pm} , λ_{\pm} зависящими от состава x , y :

$$V = V_1(1-x)(1-y) + V_2(1-x)y + V_3x(1-y) + V_4xy, \quad (3)$$

где V_1 — соответствующий параметр для PbSe , V_2 — PbTe , V_3 — SnSe и V_4 — SnTe , или, учитывая изопериодичность интересующих нас составов

Рис. 3. Зависимость параметра гибридизации $W_{i\pm}$ от постоянной решетки a в ряду соединений SnSe, PbSe, SnTe, PbTe.



$Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ с PbSe, приводящую к зависимости ($y=0.369x$)

$$V(x) = V_1(1-x)(1-0.369x) + V_2(1-x)0.369x + V_3x(1-0.369x) + V_4 \cdot 0.369x^2. \quad (4)$$

Очевидно, что $V(x) \sim x$, если выполняется условие

$$V_1 + V_4 = V_2 + V_3. \quad (5)$$

Исходя из этого условия, оценим линейность каждого из слагаемых, входящих в сумму в выражении (4). Следует иметь в виду, что параметры для SnSe носят формальный характер, так как это соединение имеет орторомбическую решетку. В определенном смысле такой подход оправдан, так как рассматриваемый четверной твердый раствор $Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y$ сохраняет кубическую решетку до составов $x \leq 0.4$, которые поэтому и имеют наибольший практический интерес.

Поскольку параметр ионности Δ определяется фактически разностью энергий ионизации атомов металла и халькогена, очевидно, что

$$\Delta_1 + \Delta_4 = \Delta_2 + \Delta_3$$

и

$$\Delta(x) \sim x.$$

Параметры Δ_1 , Δ_2 взяты из [7], Δ_4 — из [3] с учетом поправки, сделанной в [7], Δ_3 аппроксимировано из данного соотношения.

Что касается параметров спин-орбитального взаимодействия $\lambda_{i\pm}$ ($i=1, 2, 3, 4$), то их значения для исходных бинарных соединений PbSe, PbTe и SnTe взяты из работы [8]. Поскольку λ_+ характеризуют спин-орбитальное взаимодействие в подрешетках халькогена, а λ_- — в подрешетках металла, они близки к своим атомным аналогам. Поэтому можем принять следующие значения $\lambda_{3\pm}$ для SnSe: $\lambda_{3+} = \lambda_{3-} = 0.158$ эВ, $\lambda_{3+} = \lambda_{1+} = 0.14$ эВ. Следовательно, для рассматриваемого четверного твердого раствора $\lambda(x) \sim x$, так как выполняется условие

$$\lambda_{1\pm} + \lambda_{4\pm} = \lambda_{2\pm} + \lambda_{3\pm}.$$

В связи с оценкой параметра гибридизации $W_{1\pm}$ можно привести следующие соображения [7]. Поскольку $W_{i\pm}$ можно считать пропорциональными интегралу перекрытия двух разноименных зон по координатному индексу p -функций, одна из которых принадлежит атому в начале координат, а другая центрирована во II координатной сфере, величина $W_{i\pm}$ должна быть функцией характерного размера II координатной сферы, т. е. функцией постоянной решетки, поэтому она линейно меняется в ряду соединений SnSe, PbSe, SnTe, PbTe. Значения $W_{1\pm}$, $W_{2\pm}$ взяты из работы [7], а для $W_{3\pm}$, $W_{4\pm}$ аппроксимированы, исходя из параметров решетки этих соединений (рис. 3).

Таким образом, оказалось, что и $W_{1\pm} + W_{4\pm} \approx W_{2\pm} + W_{3\pm}$ с большой степенью точности, сравнимой с точностью измерений ФЛ спектра, можно, пренебрегая квадратичным членом, считать $W(x) \sim x$. Значения используемых параметров

№ образца	Материал	W_{-} , эВ	W_{+} , эВ	λ_{-} , эВ	λ_{+} , эВ	Δ , эВ	Источник
1	PbSe	-0.582	0.607	0.424	0.140	1.390	Наши данные [7]
		0.582	0.607	0.424	0.140	1.390	
2	PbTe	-0.325	0.380	0.424	0.280	1.100	То же » »
		0.325	0.380	0.424	0.280	1.04	
3	SnSe*	-0.650	0.670	0.158	0.140	0.970	Наши данные
4	ShTe	-0.440	0.480	0.158	0.280	0.680	То же
5	Pb _{0.6} Sn _{0.4} Se	-0.608	0.632	0.318	0.140	1.222	» »
6	Pb _{0.6} Sn _{0.4} Te	-0.372	0.420	0.318	0.280	0.931	» »

p -модели Δ_i , $\lambda_{i\pm}$, $W_{i\pm}$ представлены в таблице. Рассчитанные с помощью этих параметров значения $\epsilon_{\pm 1}$, $\epsilon_{\pm 2}$, ϵ_0 для PbTe и Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y ($x=0.04$) удовлетворяют критерию применимости теории [3]:

$$k = \frac{\epsilon_{\pm 1} - \epsilon_{\pm 2}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\pm 1}} > \sqrt{3} + 1; k(\text{PbTe}) = 2.845, k(\text{PbSnSeTe}) = 2.921,$$

Используя вышеуказанные значения $\lambda_{i\pm}$, $W_{i\pm}$, по формуле (2) были определены значения Φ_i . В таблице приведены параметры p -модели бинарных соединений, используемых нами в расчетах. Для сравнения приведены данные работы [7].

В таблице представлены также рассчитанные значения параметров для твердых растворов Pb_{0.6}Sn_{0.4}Se (5) и Pb_{0.6}Sn_{0.4}Te (6), которые могут являться крайними точками в расчете при сохранении кубической решетки. И по ним можно рассчитать реальные значения ширины запрещенной зоны и другие параметры зонной структуры для составов Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y ($x \leq 0.4$), изопериодических с PbSe. На основании этих данных были определены W_{\pm} , λ_{\pm} , Δ и Φ для составов $x=0.04$ и $x=0.1$, с помощью которых по формуле (1) были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны E_g для этих составов. Полученные значения совпали с экспериментом [$E_g(x=0.04)=120$ мэВ, $E_g(x=0.1)=67$ мэВ при 10 К].

Таким образом, расчет в приближении виртуального кристалла зависимости $E_g(x)$ для Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y, изопериодического с PbSe, в рамках p -модели показывает, что линейное приближение является достаточно хорошим. Такой же вывод можно сделать и на основании приведенных в работе [4] линий постоянной ширины запрещенной зоны и изопериодов решетки для Pb_{1-x}Sn_xSe_{1-y}Te_y, рассчитанных в рамках p -модели.

Авторы выражают благодарность Б. А. Волкову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Гуреев Д. М., Даварашвили О. И., Засавицкий И. И., Мацонашвили Б. Н., Шотов А. П. // Квант. электрон. 1978. Т. 5. В. 12. С. 2630—2634.
- [2] Бычкова Л. П., Даварашвили О. И., Чиковани Л. И., Шотов А. П. // Тр. ТГУ. 1983. Т. 244. В. 16. С. 41—63.
- [3] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. В. 4. С. 1395—1408.
- [4] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 2. С. 430—435.
- [5] Засавицкий И. И., Курганский А. В., Мацонашвили Б. Н., Шотов А. П. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 12. С. 2149—2153.
- [6] Валейко М. В., Засавицкий И. И., Кузнецов В. П., Курганский А. В., Мацонашвили Б. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 4. С. 627—631.
- [7] Засавицкий И. И., Курганский А. В., Мацонашвили Б. Н., Шотов А. П. // Тр. ФИАН СССР. М., 1990. Препринт № 346.