

В целом же структура спектра отражения керамики ZnSe в области фундаментального поглощения качественно подобна монокристаллическим образцам.

Аналогичные данные получены для ZnO и ZnS, которые приведены в таблице.

Исследовалось влияние температуры отжига, легирования примесями меди в ZnS на спектры фундаментального отражения. Основное влияние температуры отжига и легирования проявляется на краю собственного отражения, тогда как в области фундаментального отражения спектры заметным образом не меняются.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что керамические полупроводниковые халькогениды цинка имеют энергетическую структуру в области $E > E_g$, практически сходную энергетической структуре монокристаллических образцов. Наибольшие отличия в зонной структуре наблюдаются в области E_g , где для керамики зонная структура существенно размыта.

Дальнейшие исследования позволят более детально изучить проявление этих особенностей энергетической структуры на электронные свойства керамики.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Проскура А. И., Кияк Б. Р. // ФТП. 1978. Т. 12. № 7. С. 1430—1432.
- [2] Проскура А. И. // Микроэлектроника. 1979. Т. 8. № 2. С. 182—184.
- [3] Проскура А. И., Дегода В. Я. // ЖСП. 1984. Т. 40. № 4. С. 560—563.
- [4] Соболев В. В. Зоны и экситоны соединений группы A_2B_6 . Кишинев: Штиница, 1980. 225 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
13 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
14 февраля 1989 г.

УДК 536.631

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ—ПОЛУПРОВОДНИК ЗА СЧЕТ ПРИМЕСЕЙ И ДЕФЕКТОВ

В. И. Емельянов, Н. Л. Левшин, А. Л. Семенов

В ряде работ обнаружено, что введение примесей Nb [1], Mo [2], W [3] в VO_2 снижает температуру T_c фазового перехода металл—полупроводник (ФПМП). Несмотря на различную природу этих примесей, общим является то, что при легировании ими в VO_2 образуются ионы V^{3+} (т. е. локализованные состояния). Сдвиг температуры ФПМП слабо зависит от вида примеси и равен приблизительно -12 К/% (Кельвин на процент образовавшихся ионов V^{3+}) [4].

В настоящей работе, основываясь на электрон-фононном механизме ФПМП пайерлсовского типа, предложена модель влияния примесей и дефектов на критическую температуру T_c , которая дает удовлетворительное согласие с экспериментом. Введение примесей вызывает изменение электронного спектра, что и приводит к сдвигу T_c в электрон-фононной модели ФПМП.

Кристаллическая структура VO_2 позволяет рассматривать его как квазиодномерный кристалл. Зона проводимости в металлическом состоянии образуется благодаря перекрытию волновых функций $3d$ -состояния атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [4]. Гамильтониан системы в приближении сильной связи запишем в следующей форме:

$$H = \sum_n \epsilon_n a_n^+ a_n + \sum_n B_{n, n+1} (a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n) + H_p, \quad (1)$$

где n — номер узла в цепочке атомов ванадия; ϵ_n — энергия электрона, находящегося в узле n ; $B_{n, n+1}$ — резонансный интеграл перекрытия волновых функций соседних узлов; a_n^+ , a_n — операторы рождения и уничтожения электрона на n -м узле. Первый член в (1) описывает энергию электронов, расположенных в узлах решетки; второй — процессы перехода электронов между соседними узлами; третий член представляет собой гамильтониан решетки.

Коэффициент $B_{n, n+1}$ зависит лишь от взаимного расположения n -го и $n+1$ -го узлов и в линейном приближении может быть представлен в виде

$$B_{n, n+1} = B_0 + (\Theta/2) U_{n, n+1}, \quad (2)$$

где B_0 — значение $B_{n, n+1}$ в случае, когда узлы расположены эквидистантно; Θ — константа электрон-фононного взаимодействия; $U_{n, n+1}$ — изменение расстояния между n и $n+1$ узлами, деленное на расстояние между узлами. При спаривании атомов $U_{n, n+1} = (-1)^n U = \exp(i\pi n) U$, где U — амплитуда мягкой моды.

Перейдем к коллективным операторам рождения и уничтожения электронов a_k^+ , a_k с помощью преобразования Фурье. В предположении, что $\epsilon_n = 0$, из формулы (1) получаем

$$H = \sum_k 2B_0 \cos ka_k^+ a_k - \sum_k i\Theta U \sin ka_k^+ a_{k-\pi} + H_p; \quad k=0, \frac{2\pi}{N}, \dots, \frac{2\pi}{N} (N-1). \quad (3)$$

Метод уравнений движения [5] позволяет найти собственные значения гамильтониана (3)

$$\epsilon_{\pm}(k) = \pm \sqrt{(2B_0)^2 \cos^2 k + (\Theta U)^2 \sin^2 k}; \quad k=0, \frac{2\pi}{N}, \dots, \frac{\pi}{N} (N-1). \quad (4)$$

Отсюда видно, что при спаривании атомов происходит искажение электронного спектра и возникает зона запрещенной энергии

$$E_g = [\epsilon_+(k) - \epsilon_-(k)] |_{k=\pi/2} = 2\Theta U. \quad (5)$$

В дальнейшем мы будем использовать приближение двухуровневой системы (ДС). В нашем случае плотность состояний ДС можно записать в виде

$$\rho(E) = N [\delta(E - \Theta U) + \delta(E + \Theta U)], \quad (6)$$

где N — концентрация атомов ванадия, $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Свободная энергия системы имеет вид [6] $F = F_{эл} + F_p$,

$$F_p = BU^2, \quad F_{эл} = \mu N - kT \int_{-\infty}^{\infty} \rho(E) \ln(1 + e^{(E-\mu)/kT}) dE, \quad (7)$$

где $F_{эл}$, F_p — свободные энергии электронной подсистемы и решетки атомов; μ — химический потенциал; B — коэффициент при квадратичном

члене разложения F_p по U (линейный член исчезает в силу симметрии задачи). Записывая уравнение для параметра порядка ФПМП

$$\partial F / \partial U = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial U^2} > 0 \quad (8)$$

и подставляя (6), (7) в (8), находим температуру ФПМП в беспримесной ДС

$$T_0 = N\theta^2 / 4Bk. \quad (9)$$

2. ФПМП в кристалле VO_2 с примесями

Рассмотрим теперь, как меняется значение (9) при введении примеси замещения атома ванадия. Введение примесного атома замещения приводит к появлению дополнительного члена H' в правой части (1). Будем считать, что атом примеси замещения, находящийся в узле l (или дефект узла l), изменяет только энергию электрона в этом узле на величину ϵ (одноузельная модель Костера—Слэтера [7]). Т. е. матричные элементы оператора возмущения имеют вид

$$\langle n | H' | m \rangle = \epsilon \delta_{nl} \delta_{mt}, \quad (10)$$

где $|m\rangle$ — вектор состояния электрона, находящегося в узле m . Запишем уравнение Костера—Слэтера для определения положения примесных уровней [7]

$$\frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{E_0 - E(p)} = \frac{1}{\epsilon}, \quad (11)$$

p — квазиимпульс состояния, $E(p)$ — дисперсионная зависимость. Отсюда для ДС получаем

$$E_0 / [E_0^2 - (\theta U)^2] = 1/\epsilon. \quad (12)$$

В окрестности T_c ФПМП $\theta U \ll \epsilon$ (так как в металлической фазе $U=0$). В этом приближении из (12) находим энергии примесных уровней

$$E_0^+ = \epsilon + (\theta U)^2/\epsilon, \quad E_0^- = (\theta U)^2/\epsilon. \quad (13)$$

Вырожденность каждого примесного уровня (13) равна удвоенной (за счет спинового вырождения) концентрации примеси. Плотность состояний в этом случае принимает вид

$$\rho(E) = N(1-2x) [\delta(E - \theta U) + \delta(E + \theta U)] + 2Nx [\delta(E - E_0^+) + \delta(E - E_0^-)], \quad (14)$$

где x — доля примесных атомов замещения (дефектов) по отношению к атомам ванадия. Используя (7), (8), (14), в линейном приближении по x находим критическую температуру ФПМП T_c в ДС с примесями

$$T_c = T_0 \left[1 - 2x \left(1 - \frac{2kT_0}{\epsilon} \operatorname{th} \frac{\epsilon}{2kT_0} \right) \right], \quad (15)$$

где T_0 определяется (9). Отсюда в случае $|\epsilon| \gg kT_0$ получаем

$$\partial T_c / \partial x = -2T_0. \quad (16)$$

Подставив в (16) численное значение $T_0 = 340$ К (критическая температура ФПМП в VO_2), находим $\partial T_c / \partial x = -680$ К ≈ -7 К/%, что близко к экспериментальному значению $(\partial T_c / \partial x)_{\text{всч}} \approx -12$ К/% [4].

Другой возможной причиной сдвига T_c является деформация кристаллической решетки VO_2 при легировании. Оценим влияние этого фактора. Учитывая, что T_c зависит от одноосного давления S_c вдоль оси C и гидростатического давления p , запишем формулу для сдвига T_c в виде

$$\frac{\partial T_c}{\partial x} = \frac{\partial T_c}{\partial S_c} \frac{\partial S_c}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial T_c}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial x}, \quad (17)$$

где c — параметр решетки вдоль оси C для VO_2 ; V — объем элементарной ячейки VO_2 . Зависимости $S_c(c)$, $p(V)$ определяются законом Гука

$$\partial S_c / \partial c = -E/c, \quad \partial p / \partial V = E/3V(2\sigma - 1), \quad (18)$$

где E — модуль Юнга, σ — коэффициент Пуассона. Из эксперимента известно, что $\partial T_c / \partial S_c = -1.2 \cdot 10^{-9}$, $\partial T_c / \partial p = 6 \cdot 10^{-11}$ К·см²·дин⁻¹ [8], $(1/c)(\partial c / \partial x) = 0.132$ (для Nb) [1], $(1/V)(\partial V / \partial x) = 0.125$ (для Mo) [2]. Используя эти данные, а также значения $E = 3.8 \cdot 10^{11}$ дин·см⁻², $\delta = 0.17$, из (17), (18) получаем $\partial T_c / \partial x \approx 0.5$ К/%. Таким образом, деформационный механизм сдвига T_c (17) на порядок меньше электронного (16).

Авторы благодарят В. Ф. Киселева за интерес к работе и полезные замечания.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Villenluve Q., Bordet A., Casalot A., Pouget J. P., Launois M., Lederer P. // J. Phys. Chem. Sol. 1972. V. 33. N 10. P. 1953—1959.
- [2] Horlin T., Niklevsky T., Nygren M. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. N 2. P. 179—190.
- [3] Nygren M., Israelsson M. // Mater. Res. Bull. 1969. V. 4. N 12. P. 881—886.
- [4] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л., 1979. 183 с.
- [5] Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. М., 1967. 491 с.
- [6] Adler D., Brooks H. // Phys. Rev. 1967. V. 155. N 3. P. 826—840.
- [7] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах: Пер. с англ. М., 1978. Т. 1. 569 с.
- [8] Larry A., Paul Ladd and William // Sol. St. Comm. 1969. V. 7. N 4. P. 425—428.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило в Редакцию
15 марта 1989 г.

УДК 537.226 + 621.315

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 10, 1989

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

В. В. Соболев, В. М. Крамарь

Среди кристаллов группы $A_2B_3^6$ теллурид висмута выделяется как наиболее изученный и имеющий большие прикладные применения [1]. Однако теоретические расчеты зон для точек многих направлений зоны Бриллюэна методом псевдопотенциала с учетом релятивистских эффектов появились совсем недавно [2]; рассчитано 14 валентных зон v_i и 12 зон проводимости c_j в общем интервале энергии ~ 20 эВ.

При помощи правил отбора работы [3] и результатов расчетов [2] нами был определен спектр вероятных наиболее интенсивных 18 групп переходов B_i для поляризации $E \perp C$ между почти параллельными парами зон v_i и c_j в точках направлений зоны Бриллюэна (в табл. 1 точки направлений приведены в скобках; переходы без указания точек направлений происходят по многим направлениям). Поверхность сколов теллурида висмута перпендикулярна оптической оси C . Поэтому спектры отражения R [4, 5] и дифференциальные спектры отражения TR [6], λR [7] измерены для $E \perp C$ (табл. 2). Впервые с помощью данных [2] возникла возможность предложить конкретную модель природы максимумов отражения и дифференциальных спектров в схеме междузонных переходов B_i (последний столбец табл. 2). Эта модель, конечно, весьма упрощена. Для более точного обсуждения зонной структуры [2], спектров отражения [4-7] и рас-