

Зонная структура и диэлектрическая проницаемость соединения TlGaTe_2

© Э.М. Годжаев, Г.С. Оруджев, Д.М. Кафарова

Азербайджанский технический университет,
Az1073 Баку, Азербайджан
E-mail: Dilara-22@mail.ru

(Поступила в Редакцию 17 июля 2003 г.)

Приведены результаты расчета зонной структуры TlGaTe_2 методом псевдопотенциала. Определена спектральная зависимость мнимой и вещественной частей комплексной диэлектрической проницаемости при поляризации, параллельной и перпендикулярной оптической оси кристалла.

Тройное соединение TlGaTe_2 принадлежит к полупроводникам типа PnSe . Это наименее изученный представитель тройных аналогов селенида таллия, кристаллизующийся в его структуре, т. е. в структуре с тетрагональной объемно центрированной решеткой и группой симметрии $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$. Ширины запрещенной зоны TlGaTe_2 , определенные в работах [1,2] с помощью электрических измерений, сильно различаются: 1.2 [2] и 2.3 eV [1]. В [1] получен также температурный коэффициент ширины запрещенной зоны ($-3.14 \cdot 10^{-4}$ eV/K).

Общим для всех соединений указанного выше типа является то обстоятельство, что они представляются как соединения одновалентного Pn^+ с соответствующими анионными радикалами и состоят из трехвалентных металлов и халькогенов: $\text{Pn}^+(\text{M}^{3+}\text{X}_2)$. Для TlGaTe_2 атомы Ga и их ближайшее окружение — 4 атома Te — образуют цепи вдоль тетрагональной оси c . Тетрагональная ось является оптической осью. Одновалентные атомы Pn^+ имеют октаэдрическое окружение из восьми атомов Te. Рассматриваемые соединения являются полупроводниками, их полупроводниковые свойства объясняются на основе модели химической связи Мозера и Пирсона [3].

Зонная структура TlGaTe_2 впервые рассчитана в [4] методом эмпирического псевдопотенциала. Формфакторы атомных псевдопотенциалов были вычислены с использованием аналитического выражения, предложенного в работе [5]. Расчеты показали, что потолок валентной зоны расположен в высокосимметричной точке T ($0, 2\pi/a, 0$) на границе зоны Бриллюэна (ЗБ), а дно зоны проводимости — на линии D ($\pi/a, \pi/a, k$) также на границе ЗБ. Авторы пришли к выводу, что для соединения TlGaTe_2 прямой переход является запрещенным согласно правилам отбора.

Таблицы характеров неприводимых и двузначных неприводимых представлений групп волновых векторов пространственной группы $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$ получены в работе [6]. Здесь же приводятся условия совместности неприводимых представлений простых групп и двузначных групп D_{4h}^{18} , а также вид ЗБ для объемно центрированной тетрагональной решетки (с отношением осей $c/a < 1$) (рис. 1).

Нами проведен расчет зонной структуры соединения TlGaTe_2 методом псевдопотенциала. Нелокальные ионные псевдопотенциалы в конфигурационном пространстве строились по схеме, предложенной в работе [7]. При расчете зонной структуры данного соединения экранирование ионного заряда, а также обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках диэлектрического формализма по модели Хаббарда–Шэма с некоторым выборочным распределением раяда вокруг каждого иона. Использовано около 1800 плоских волн в разложении волновой функции. При этом максимальная кинетическая энергия учитываемых плоских волн составляла 16 Ry.

Параметры решетки $a = 8.429(6)$ Å, $c = 6.865(4)$ Å и параметр халькогена $x = 0.170$ взяты из работы [8].

На основании данных рис. 2, где представлена зонная структура TlGaTe_2 , можно сделать следующие основные выводы.

1) Потолок валентной зоны находится в высокосимметричной точке T на поверхности ЗБ и соответствует неприводимому представлению T_3 , а дно зоны проводимости расположено на линии D посередине между

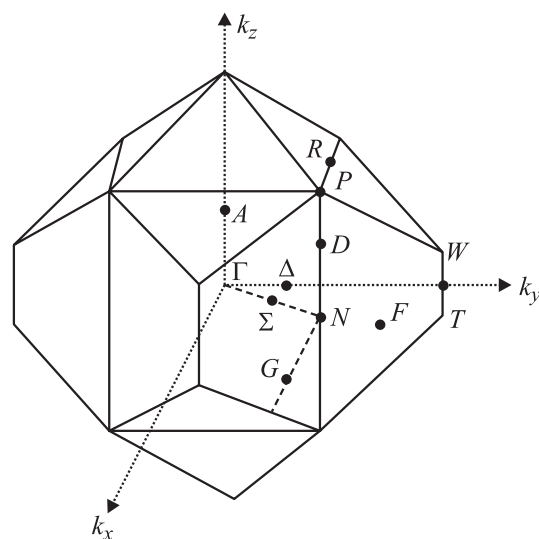


Рис. 1. Зона Бриллюэна объемно центрированной тетрагональной решетки TlGaTe_2 .

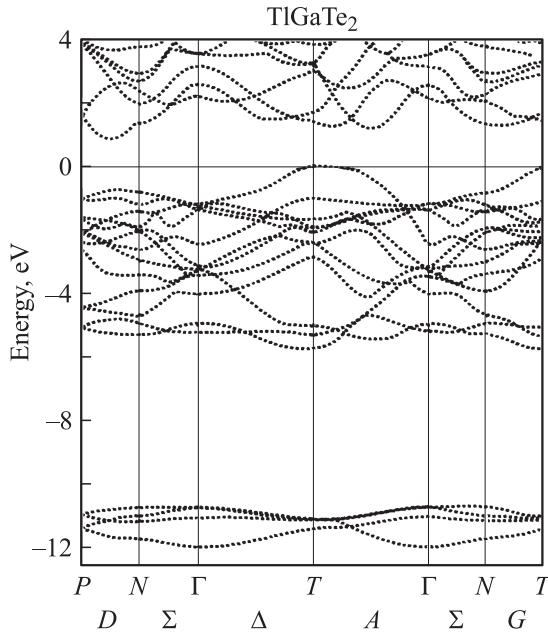


Рис. 2. Зонная структура соединения TiGaTe_2 .

точками P ($\pi/a, \pi/a, \pi/c$) и N ($\pi/a, \pi/a, 0$), что отвечает неприводимому представлению D_1 . Наименьший по энергии прямой переход осуществляется между состояниями T_3 и T_4 и запрещен в дипольном приближении. Ширина запрещенной зоны, полученной на основе расчетов, составляет 0.86 eV.

2) Валентные зоны условно можно разделить на три группы. Самая нижняя, состоящая из четырех зон группа около -11 eV своим происхождением обязана $5s$ -состояниям Te. Другая группа из четырех зон в области $-(4-6)$ eV в основном обусловлена $6s$ -состояниями атомов Tl и $4s$ -состояниями атомов Ga. Верхняя группа из десяти зон в области $0-4$ eV в основном образована из $5p$ -состояний атомов Te, $6p$ -состояний атомов Tl и $4p$ -состояний атомов Ga. Наши данные о происхождении зон согласуются с результатами работы [9], где изучены фотоэмиссионные спектры, а также методом присоединенных плоских волн рассчитана зонная структура TiGaTe_2 . Однако в этой зонной картине реализуется перекрытие валентной зоны с зонной проводимости, что противоречит экспериментальным фактам.

Теоретический вывод работы [4] о том, что в верхней части валентной зоны полупроводникового соединения TiGaTe_2 имеется изолированная группа из двух зон, в настоящей работе, а также в работе [9] не подтвержден. По-видимому, это связано с некорректным учетом экранирования псевдопотенциала, присущим эмпирическому методу.

Оптические свойства TiGaTe_2 изучены недостаточно. В связи с этим нашей целью являлось теоретическое исследование некоторых оптических свойств данного соединения. Для этого нами были проведены расчеты мнимой и вещественной частей комплексной диэлек-

трической проницаемости, а также эффективного числа валентных электронов при поляризации, параллельной и перпендикулярной оптической оси.

При определении частотной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости мы использовали соотношение [10]

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m_e^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{ЗБ}} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (1)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mathbf{e} \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) &= \langle \psi_{c\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | \mathbf{e} \mathbf{p} | \psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \mathbf{e} \int \psi_{c\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) \psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned}$$

где интеграл в правой части обозначает матричный элемент оператора импульса $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$; индексы v и c нумеруют состояния валентной зоны и зоны проводимости соответственно; \mathbf{k} — волновой вектор; \mathbf{e} — единичный вектор поляризации. Интегрирование проводится по объему элементарной ячейки кристалла.

В (1) интегрирование по ЗБ мы заменили суммированием в элементарной ячейке обратной решетки. При этом элементарная ячейка была разделена на восемь равных по объему частей; в них случайным образом выбирались точки \mathbf{k} . Всего взято 1280 точек, в результате чего получилась плавная гистограмма. Затем эта гистограмма нормировалась по формуле

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_i(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 = \frac{\pi}{2} \frac{4\pi n_e e^2}{m_e},$$

где ω_p — плазменная частота для электронов, m_e — масса электрона, n_e — средняя плотность электронов в кристалле. Расчет показывает, что $\hbar\omega_p = 14.25$ eV.

Гистограмма строилась с шагом ≈ 0.2 eV. Рассматривались все переходы $v \rightarrow c$ с энергией до 15 eV. В окрестности 15 eV зависимость $\varepsilon_i(\omega)$ экстраполировалась известной формулой $\varepsilon_i(\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{\omega^3}$.

Вещественная часть диэлектрической проницаемости вычислена из интегрального дисперсионного соотношения Крамерса–Кронига

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \omega' \varepsilon_2(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

Здесь символом P обозначен интеграл в смысле главного значения.

Эффективное число валентных электронов на атом, участвующих в переходах с энергией $E \leq \hbar\omega$, определено как

$$n_{\text{eff}} = \frac{m_e}{2\pi^2 e^2} \frac{1}{n_a} \int_0^\omega \varepsilon_i(\omega') \omega' d\omega', \quad (3)$$

где n_a — плотность атомов в кристалле.

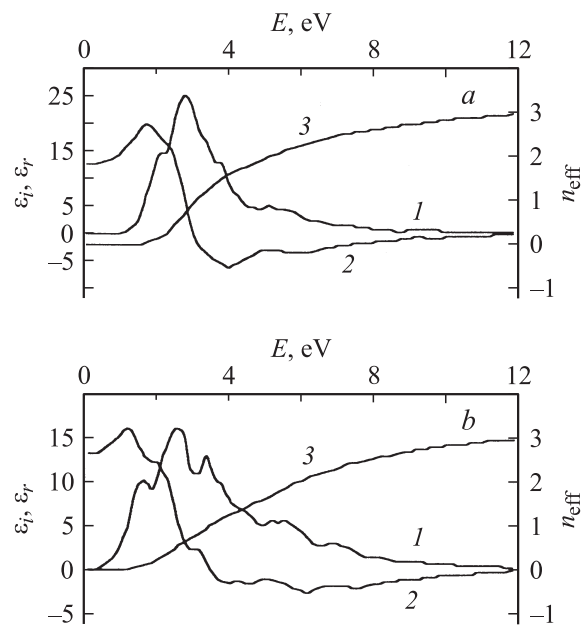


Рис. 3. Спектральная зависимость мнимой ϵ_i (1) и вещественной ϵ_r (2) частей диэлектрической проницаемости, а также эффективного числа валентных электронов на атом n_{eff} (3) соединения $TiGaTe_2$ для поляризаций $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ (a) и $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ (b).

Результаты расчетов указанных выше оптических функций в области энергий 0–12 eV приведены на рис. 3. Максимум основного пика в спектре $\epsilon_r(\omega)$ при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ находится при энергии ≈ 2.72 eV, при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ — при энергии ≈ 2.50 eV, а в спектре $\epsilon_i(\omega)$ при $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ максимум соответствует ≈ 1.85 eV, при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ ≈ 1.19 eV. В спектре $\epsilon_i(\omega)$ при поляризации $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ имеются еще два пика с энергиями ≈ 1.63 eV и ≈ 3.37 eV. При поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ эти дополнительные пики расположены при энергиях ≈ 2.28 eV и ≈ 3.81 eV, но они слабо выражены. Эффективное число n_{eff} валентных электронов, участвующих в переходах с энергией меньше 12 eV, равно 3 при обеих поляризациях. При больших энергиях оно, как и следовало ожидать, стремится к 4.5.

Максимальное значение ϵ_i при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ ≈ 25.29 , а при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ ≈ 15.40 . Такое различие характерно для цепочечных кристаллов с сильной анизотропией. $\epsilon_r(0) = 12.59$ при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и $\epsilon_r(0) = 13.14$ при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$.

Наши теоретические результаты нашли качественное согласие с экспериментальными данными по оптическим свойствам для $TiSe$ [11].

Авторы благодарят Ф.М. Гашимаде за постоянное внимание и полезные советы.

Список литературы

[1] G.D. Guseinov, G.B. Abdullaev, S.M. Bidzinova, F.M. Seidov, M.Z. Ismailov, A.M. Pashaev. Phys. Lett. A **33**, 27, 421 (1970).

[2] G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova, H.Z. Ismailov. Phys. Stat. Sol. **22**, 2, k117 (1967).
 [3] E. Mooser, W.B. Pearson. J. Electron. **1**, 6, 629 (1956).
 [4] Ф.М. Гашимаде, Г.С. Оруджев. Докл. АН АзССР **XXXVI**, 12, 18 (1980).
 [5] О.В. Константинов, Ш.К. Насибуллаев, М.М. Панахов. ФТП **11**, 5, 881 (1977).
 [6] Ф.М. Гашимаде. ФТТ **2**, 12, 3040 (1960).
 [7] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter. Phys. Rev. B **26**, 8, 4199 (1982).
 [8] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. Chem. **398**, 207 (1973).
 [9] K. Okazaki, K. Tanaka, J. Matsuno, A. Fujimori, L.F. Mattheiss, S. Iida, E. Kerimova, N. Mamedov. Phys. Rev. B **64**, 045 210 (2001).
 [10] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.
 [11] Л.Л. Януленис, Г.А. Бабонас, М.А. Низаметдинова, Г.С. Оруджев, А.Ю. Шилейка. Литов. физ. сб. **XXII**, 3, 63 (1982).