

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ИОДИДА ТАЛЛИЯ

Крочук А. С., Китык И. В., Колинко Н. И.

С использованием метода нелокального псевдопотенциала, сохраняющего норму, проведен самосогласованный расчет из первых принципов зонной структуры слоистых орторомбических полупроводников ТII. Получена диаграмма дисперсии зон в k -пространстве. Идентифицированы оптические переходы в области фундаментального поглощения и отмечена хорошая корреляция с данными спектральных измерений. Анализируются полученные абрисы электронной плотности в различных плоскостях и связь ее распределения с анизотропией макрофизических параметров и свойств. Определено происхождение составляющих валентной зоны.

Иодиды таллия вследствие интересных оптических и диэлектрических свойств находят широкое практическое применение: высокая спектральная прозрачность в видимой области спектра обусловила их широкое использование в квантовой электронике [1], а значительная объемная лучевая прочность — в качестве тонкопленочных окон высокоомощных CO_2 -лазеров [2]. Исчезновение запрещенной щели [3] в случае, когда в роли внешней переменной использовалось давление, высокие значения диэлектрических постоянных в сочетании с сильной анизотропией предопределяют интерес к их электронной структуре.

Иодид таллия, который входит в класс бинарных соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VII}}$ и имеет десять валентных электронов, может принимать одну из трех модификаций: O_b^1 , O_b^5 , D_{2b}^{17} . При комнатной температуре и атмосферном давлении ТII кристаллизуется в орторомбической структуре с пространственной несимметричной группой D_{2b}^{17} ($CmCm$). При повышении температуры до 442 К (либо давления до 470 МПа) монокристалл претерпевает структурный переход в CsCl -фазу [4]. Среди кристаллических типов особый интерес с прикладной точки зрения вызывает сильно анизотропная орторомбическая фаза.

Базоцентрированный ТII-кристалл обладает слоистой структурой, в которой слои перпендикулярны b -оси. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы, а параметры решетки равны: $a = 4.57$, $b = 12.92$, $c = 5.24$ Å.

Результаты экспериментальных работ, посвященных изучению оптических свойств ТII, не дают точного ответа на вопрос о механизме зона-зонных переходов в области края поглощения [5]. Предметом изучения остается и природа химической связи в монокристаллах ТII [6, 7], как, впрочем, и других галогенидов одновалентных металлов [7, 8]. Первопринципные расчеты зонной структуры орторомбического иодида таллия на сегодняшний день отсутствуют. Единственный расчет методом ортогонализированных плоских волн для орторомбической фазы, в упрощенной модели кристаллического поля [перекрывающиеся атомные потенциалы и с использованием феноменологического приближения Слэтера ($\alpha = 1$)] был проведен в работе [3], посвященной изучению фазового перехода в кубической фазе. Для кубических модификаций иодида таллия расчет электронной структуры производился методами сильной связи [9] и нелокального самосогласованного псевдопотенциала [6].

В данной работе представлены результаты микроскопических исследований свойств основного состояния, зонной структуры и распределения электронной

плотности орторомбического иодида таллия. Расчет произведен с использованием нелокального скалярно-релятивистского, сохраняющего норму псевдопотенциала, выведенного в [10] и демонстрирующего лучшее согласие с экспериментом в сравнении с эмпирическими и локальными вычислениями.

Матричные элементы секулярного уравнения в базе плоских волн вычислялись в виде

$$\langle \mathbf{k}_1 | \hat{H} | \mathbf{k}_2 \rangle = \frac{k_i^2}{2} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} + \sum_{\alpha} S^{\alpha}(\mathbf{q}) V_i^{\alpha}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) + \frac{4\pi}{|q|^2} \rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \mu_{xc}(\rho), \quad (1)$$

где $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$, $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k} + \mathbf{G}_j$, $\mathbf{q} = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j$, $S^{\alpha}(\mathbf{q})$ — структурный фактор иона α -сорта, $\mu_{xc}(\rho)$ — обменно-корреляционный потенциал химически однородного взаимодействующего газа, \mathbf{G}_m — векторы обратной решетки.

В качестве интерполяционных формул для $\mu_{xc}(\rho)$ использовались полученные Кеपर्ли и Алдером [11] [в случае $r_s = (3/(4\pi\rho))^{1/3} > 1$] и Гелл-Манном и Бракнером [12] (для $r_s < 1$) выражения в форме, параметризированной Пердю и Цунгером в [13].

Ионный псевдопотенциал $V_i(\mathbf{r})$ представлялся [14] как сумма кулоновского основного (l -независимого) потенциала $V_{\text{core}}(\mathbf{r})$ и нелокальной части $\Delta V_i^{\text{ion}}(\mathbf{r})$, сформированной валентными электронами. Таким образом, форм-фактор псевдопотенциала иона α -сорта представляется в виде

$$V^{\alpha}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{1}{\Omega'} \int d^3r \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}) \left\{ V_{\text{core}}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta V_l^{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{P}_l \right\} \exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{r}), \quad (2)$$

где P_l — проекционный оператор, $\Omega' = \Omega/N$ — атомный объем.

После фурье-преобразования решение (2) для $V_i(\mathbf{r})$ псевдопотенциала можно представить в форме следующих выражений. Вклад остова имеет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_{\text{core}}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = - \frac{4\pi Z_v e^2}{\Omega'} \int_0^{\infty} r \sum_{i=1}^2 C_i^{\text{core}} \operatorname{erf} \left[(\alpha_i^{\text{core}})^{1/2} r \right] j_0(qr) dr, \quad (3)$$

где C_i^{core} и α_i^{core} — ортогонализированные коэффициенты псевдопотенциала, Z_v — заряд валентных электронов, $j_l(x)$ — сферические функции Бесселя. Преобразование линейных и нелинейных коэффициентов псевдопотенциала осуществлялось согласно [15].

Выражения для нелокальной (l -зависимой) части имеют вид

$$\langle \mathbf{k}_1 | \Delta V_l(\mathbf{r}) | \mathbf{k}_2 \rangle = \frac{4\pi}{\Omega'} (2l + 1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}) T_l, \quad (4)$$

$$\cos \theta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} = \frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}{k_1 k_2}, \quad (5)$$

$$T_l = \sum_{i=1}^3 \{ A_i^l M_1^l + A_{i+3}^l M_2^l \}, \quad (6)$$

$$M_1^l = \int_0^{\infty} dr r^2 j_l(k_1 r) \exp(-\alpha_i^l r^2) j_l(k_2 r), \quad (7)$$

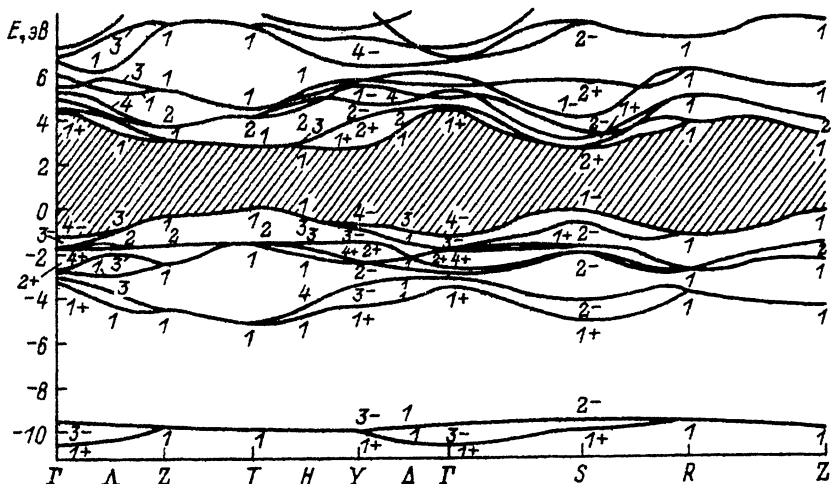


Рис. 1. Зонная диаграмма орторомбических монокристаллов III.

Обозначения точек зоны Бриллюэна согласно [21].

$$M_2^l = \int_0^{\infty} dr r^4 j_l(k_1 r) \exp(-\alpha_l^2 r^2) j_l(k_2 r), \quad (8)$$

$P_l(x)$ — полином Лежандра. В [16] получены аналитические выражения для интегралов (3), (7) и (8).

Таким образом, рассматриваемый потенциал представляет собой суперпозицию ионного потенциала и самосогласованного потенциала валентных электронов. Последний состоит из члена Хартри V_H [третий член в (1)], вычисляемого согласно уравнению Пуассона, и обменно-корреляционного члена V_{xc} [четвертый член в (1)]. Зарядовая плотность рассчитывалась в схеме специальных точек Чеди и Козна [17]. Для орторомбического иодида таллия диагонализация проводилась в 16 специальных k -точках, полученных в [18] для точечной группы D_{2h} (учитывая нелокальность расчёта, число точек увеличено вдвое и соответствующим образом изменены весовые множители [19]). В предлагаемой работе критерием завершения самосогласования являлось совпадение собственных значений $E(k)$ с точностью до 0.05% на двух последующих итерациях. Для подавления сильных для такого типа кристаллов [6] осцилляций $\rho(r)$ [следовательно, и $E(k)$] применялся метод демпфирования заряда [16]. Стартовый потенциал для процедуры самосогласования выбирался незэкранированным. Устойчивая зонная диаграмма получена на базе 349 плоских волн (влияние слабозатухающего «хвоста» псевдопотенциала иода) после 15 итераций. Вычисления $E(k)$ проведены в 112 точках зоны Бриллюэна.

На рис. 1 представлена зонная диаграмма для орторомбического иодида таллия, полученная в первопринципном подходе. Количественно полученные результаты (значения энергий межзонных интервалов) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, качественно — отрицают некоторые результаты расчёта [3].

Наименьшее значение запрещенного интервала для прямого перехода получено в точке $T(T_{1,v} \rightarrow T_{1,c})$ и составляет 2.62 эВ (экспериментальное значение ≈ 2.7 эВ [3]). Проведенный теоретико-групповой анализ показывает, что переход $T_{1,v} \rightarrow T_{1,c}$ дипольно разрешен для поляризаций $E \parallel b$ и $E \parallel c$ в случае простой группы. Запрет для $E \parallel a$ снимается с учетом спин-орбитального взаимодействия вследствие примешивания T_2 -состояния. Для следующего по величине значения

прямого перехода $S_{1v}^- \rightarrow S_{2c}^+$ получено 2.74 эВ. В общем случае рассчитанные валентные зоны проявляют незначительную дисперсию в k -пространстве, исключая направления к центру зоны Бриллюэна (вблизи точки Γ — до 3.8 эВ·Å). В то же время вблизи точки T соответствующие значения не превышают 0.41 эВ·Å.

Анализ парциальных вкладов в электронную плотность позволяет идентифицировать генетическое происхождение различных зон валентного комплекса. Квазиостовные зоны, формирующие дно валентной зоны, составлены практически $5s1$ -орбиталями (в точках Y и Γ незначительно возбужденными $5p$ -термами). Следующие две зоны образованы s -орбиталями катиона и p -орбиталями галогена. Именно с этими зонами генетически связано формирование межмолекулярной (межслоевой) химической связи. Связка зон, определяющих вершину валентного комплекса, образована p - и s -орбиталями иода и s -орбиталями металла. Для дна зоны проводимости, в создании которого преобладает вклад $6p$ -орбиталей таллия, также наибольшая дисперсия характерна для ветвей, прилегающих к точке Γ (до 3.8 эВ·Å). Направления вдоль границ зоны демонстрируют крайне незначительную дисперсию зоны проводимости (вблизи точки T — до 0.16 эВ·Å).

Вычисленный непрямой зазор определяется между состояниями T_{1v} и S_{2v}^+ и равен 2.42 эВ. В расчете [3] наименьший переход прямо связывается с переходом между точками Z и T . Это утверждение не позволяет объяснить разницы в структуре спектров поглощения изоструктурного InB_2S_4 для поляризаций $E \parallel b$ и $E \parallel c$ [20]. Результаты нашего расчета подтверждают выдвинутую исходя из поляризационных особенностей спектров в [20] гипотезу, что наименьший непрямой переход в орторомбических кристаллах с пространственной группой D_{2h}^{17} связан с точками S и T зоны Бриллюэна.

Анизотропия оптических и механических свойств кристаллов орторомбического иодида таллия становится понятной исходя из представленных на рис. 2 абрисов распределения плотности валентных электронов. В общем случае характер распределения электронной плотности свидетельствует о смешанном ионно-ковалентном типе химической связи. Внутримолекулярные зарядовые уплотнения (до 32 e/Ω) указывают на весомый вклад ковалентной составляющей, хотя и не столь значительный, как в случае гранецентрированной кубической модификации [6]. Следует отметить поляризованность внутримолекулярной связи (максимальное значение заряда на связи в плоскости bc равно 25.2 e/Ω , тогда как соответствующее значение для плоскости ab больше в среднем на 6 e/Ω), что объясняется особенностями кристаллохимического упорядочения, а именно влиянием выступающих из плоскости соседнего слоя ионов третьей координационной сферы. Максимальная локализация электронов наблюдается на удалении 2.1 Å от аниона. Обращает на себя внимание общая поляризованность заряда валентных электронов в плоскости слоя (рис. 2, в). На рис. 2, а отчетливо проявляются наличие катион-катионной гибридизации и отсутствие смешивания анионных орбиталей (рис. 2, а, б). В то же время значительный ионный фон не позволяет зафиксировать наличие седловой точки и точно установить генетическое происхождение межмолекулярной катион-катионной связи (в плоскости bc , рис. 2, а).

Удобным параметром для оценки локализации носителей и их подвижности может служить пространственная производная электронной плотности dp/dr [6]. Сразу же отметим сильную анизотропию dp/dr для различных направлений. В частности, в плоскости ac (рис. 2, в) максимальное значение dp/dr вдоль линии анион—анион не превышает 132 (e/Ω)/Å, тогда как вдоль связи анион—катион максимальное значение локализовано вблизи иона иода и составляет величину 141 (e/Ω)/Å. С другой стороны, в плоскости bc (рис. 2, а) в направлении внутримолекулярной связи максимум dp/dr лежит в пределах 108 (e/Ω)/Å, в

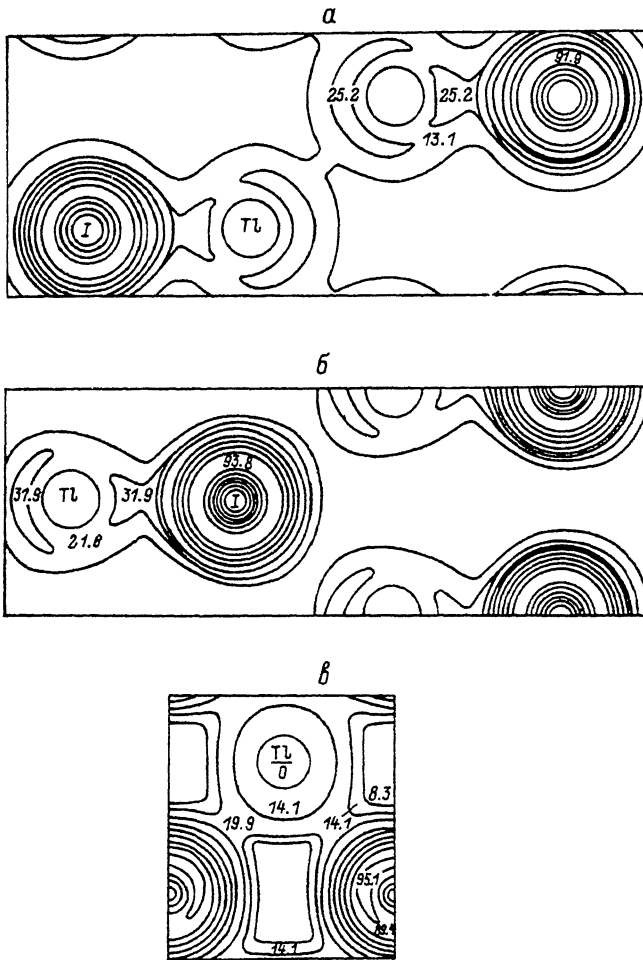


Рис. 2. Распределение полной электронной плотности слоистых монокристаллов Тл для различных плоскостей.

$a - bc$, $b - ab$, $c - ac$ (сечение проведено в подслое атома металла).

то время как соответствующее значение для межслоевой связи почти в 2 раза меньше $[58 (e/\Omega)/\text{Å}]$.

Проведенные самосогласованные зонные расчеты дают возможность объяснить особенности поведения поляризованных оптических спектров краевого поглощения и установить механизм и симметрию переходов в области фундаментального поглощения. Полученные абрисы электронной плотности отчетливо демонстрируют слоистость структуры и могут быть использованы для установления квантово-химических параметров анизотропии макрофизических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Pinnow D. A., Geutle A. L., Standlee A. G. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. N 1. P. 28—29.
- [2] Fernelius N. C. // Appl. Spectrosc. 1978. V. 32. N 7. P. 554—556.
- [3] Van Dyke J. P., Samara G. A. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 4935—4944.
- [4] Samara G. A., Walters L. C., Northrop D. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1967. V. 28. N 12. P. 1875—1883.
- [5] Ohno N., Nakamura K., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1986. V. 55. N 10. P. 3659—3663.
- [6] Довгий Я. О., Китык И. В., Колинко Н. И., Крочук А. С., Франив А. В., Заморский М. К. // ФТТ. 1991. Т. 33. В. 1. С. 225—233.

- [7] Kobayashi K. // Festkörperprobleme (Adv. Sol. St. Phys.). XVI. Viewig. Braunschweig, 1976. P. 117—147.
- [8] Белевич И. В., Котомин Е. А., Шлюгер А. Л., Эварестов Р. А. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ. и техн. наук. 1986. № 6. С. 54—60.
- [9] Heidrich K., Staude W., Treusch J., Overhof H. // Sol. St. Commun. 1975. V. 16. N 8. P. 1043—1045.
- [10] Hamann D. R., Schluter M., Chiang C. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. N 20. P. 1494—1497.
- [11] Ceperley D. M., Alder B. J. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 7. P. 566—569.
- [12] Gell-Mann M., Brueckner K. A. // Phys. Rev. 1957. V. 106. N 2. P. 364—368.
- [13] Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048—5079.
- [14] Bachelet G. B., Hamman D. R., Schluter M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 8. P. 4199—4228.
- [15] Довгий Я. О., Заморский М. К., Китык И. В., Колюшко Н. И., Сиротюк С. В. // Препринт ИТФ АН УССР. Киев, 1989. ИТФ 89-19Р.
- [16] Довгий Я. О., Крочук А. С., Колюшко Н. И. // Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1990. № 23.
- [17] Chadi D. J., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 12. P. 5747—5743.
- [18] Гашимзаде Ф. М., Гусейнова Д. А., Алиев А. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 3. С. 21—24.
- [19] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л., 1987. 376 с.
- [20] Yoshida M., Ohno N., Watanabe H., Nakamura K., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. N 1. P. 408—418.
- [21] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М., 1986. 367 с.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Получена 11.07.1991
Принята к печати 9.01.1992