

Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения TlInTe_2

© Г.С. Оруджев^{*,**}, Э.М. Годжаев^{*}, Р.А. Керимова^{*}, Э.А. Аллахъяров^{*}

^{*} Азербайджанский технический университет,
AZ 1073 Баку, Азербайджан

^{**} Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ 1143 Баку, Азербайджан

E-mail: horucov@physics.ab.az

(Поступила в Редакцию 2 ноября 2004 г.
В окончательной редакции 28 марта 2005 г.)

Для полупроводникового соединения TlInTe_2 приведены результаты расчетов методом псевдопотенциала зонной структуры, эффективной массы дырок и электронов, спектральной и поляризационной зависимостей мнимой и действительной частей комплексной диэлектрической проницаемости, эффективного числа валентных электронов и функции характеристических потерь в широкой спектральной области. Определены значения коэффициента преломления кристалла TlInTe_2 . Проведен сравнительный и критический анализ существующих теоретических и экспериментальных материалов.

PACS: 71.20.Nr, 78.20.Ci

Тройное соединение TlInTe_2 принадлежит к цепочечным полупроводникам типа TlSe . Это слабо изученный представитель тройных аналогов селенида таллия, кристаллизующийся в структуре с объемно центрированной тетрагональной (ОЦТ) решеткой и группой симметрии $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$.

Исходя из соображений химической связи формулу соединения TlInTe_2 записывают как $\text{Tl}^+(\text{In}^{3+}\text{Te}_2^{2-})^-$. В этом соединении ионы In^{3+} и их ближайшее тетраэдрическое окружение из четырех ионов Te^{2-} образуют отрицательно заряженные цепи $-\text{Te}_2^{2-}-\text{In}^{3+}-\text{Te}_2^{2-}$ вдоль тетрагональной оси c . Одновалентные ионы Tl^+ локализируются между четырьмя цепочками и при этом имеют октаэдрическое окружение из восьми ионов Te^{2-} .

Электронные свойства TlInTe_2 изучены недостаточно. В работах [1,2] ширина запрещенной зоны TlInTe_2 определена из температурной зависимости проводимости (0.62 eV [1], 0.60 eV [2]) и коэффициента Холла (0.63 eV [1], 0.62 eV [2]). В работе [2] найдены также эффективные массы плотности состояний дырок ($0.31m_e$) и электронов ($0.08m_e$).

Оптические свойства TlInTe_2 также изучены слабо. Лишь в работе [3] эллипсометрическим методом в узком энергетическом интервале 1.24–3 eV определены мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости TlInTe_2 .

В работе Гашимзаде [4] теоретически изучены свойства симметрии кристаллов типа TlSe . Вид зоны Бриллюэна (рис. 1) для ОЦТ-решетки (с отношением осей $c/a < 1$) также приведен в этой работе.

В [5] методом эмпирического псевдопотенциала с использованием модельных формфакторов рассчитана зонная структура TlInTe_2 , которая правильно определяет положения экстремумов зон, величины и симметрии прямого и непрямого оптических переходов. На основе указанной зонной структуры в работе [6] даны анализ

критических точек и интерпретация оптических переходов у края фундаментального поглощения TlInTe_2 . Однако применение расчетной схемы работы [5] для определения спектральной зависимости оптических констант в широком интервале энергий не дает удовлетворительных результатов. Кроме того, обнаруживается некоторое качественное различие между упомянутой зонной структурой TlInTe_2 и картиной зон в его аналогах TlGaTe_2 [7,8], TlInSe_2 [9], TlSe [10], рассчитанных методом псевдопотенциала с учетом нелокальности псевдопотенциалов [7,9,10] и методом линейных присоединенных плоских волн [8].

С целью определения спектральных и поляризационных зависимостей оптических констант в настоящей работе методом псевдопотенциала проведен расчет зонной структуры соединения TlInTe_2 с учетом нелокальности псевдопотенциалов. Рассчитаны эффективные массы но-

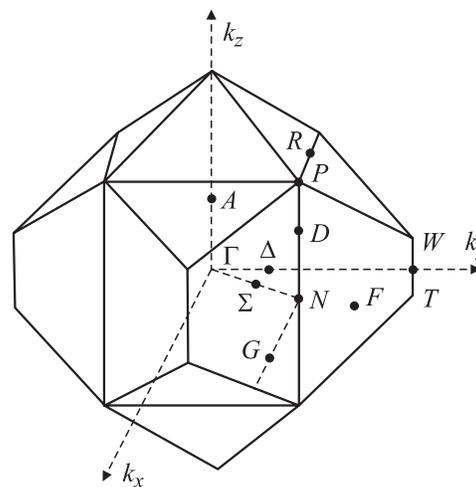


Рис. 1. Зона Бриллюэна ОЦТ-решетки TlInTe_2 (с отношением осей $c/a < 1$).

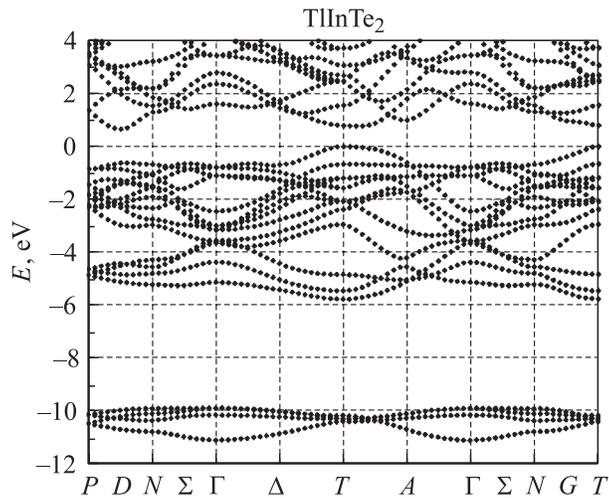


Рис. 2. Зонная структура соединения TlInTe_2 .

сителей заряда в TlInTe_2 , а также выполнены расчеты мнимой и действительной частей комплексной диэлектрической проницаемости (в спектральной области до 12 eV), эффективного числа валентных электронов и функции характеристических потерь (в спектральной области до 20 eV) при поляризациях, параллельной и перпендикулярной оптической оси. Используемые нелокальные ионные псевдопотенциалы атомов Tl, In и Te в конфигурационном пространстве строились по схеме, предложенной в работе [11]. При этом Tl5*d*- и In4*d*-электроны были включены в остовы соответствующих атомов. Экранирование ионного заряда, а также обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках диэлектрического формализма по модели Хаббарда–Шэма [12] с некоторым выборочным распределением заряда вокруг каждого иона. Параметры кристаллической решетки $a = 8.494 \text{ \AA}$, $c = 7.181 \text{ \AA}$ и параметр халькогена $x = 0.1813$, использованные в расчетах, взяты из работы [13]. Использовано около 2700 плоских волн в разложении волновой функции. При этом максимальная кинетическая энергия учитываемых плоских волн составляла 20 Ry.

Исходя из рис. 2, где представлена рассчитанная зонная структура TlInTe_2 , можно сделать следующие основные выводы.

1) Потолок валентной зоны находится в высокосимметричной точке $T = (0, 2\pi/a, 0)$ на поверхности зоны Бриллюэна и соответствует неприводимому представлению T_3 , а дно зоны проводимости на линии $D = (\pi/a, \pi/a, k)$, также расположенной на поверхности зоны Бриллюэна посередине между точками $P(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$ и $N(\pi/a, \pi/a, 0)$, отвечает неприводимому представлению D_1 . Ширина запрещенной зоны 0.66 eV, полученная из расчетов, хорошо согласуется с экспериментальными значениями, приведенными выше [1,2].

2) Наименьший по энергии прямой переход осуществляется приблизительно в точке T между состояниями

T_3 и T_4 . Согласно правилам отбора, переход T_3-T_4 запрещен в дипольном приближении. Дно зоны проводимости в точке T (состояние T_4) является седловой точкой. Минимум расположен недалеко от точки $T'(0, 0, 2\pi/c)$, являющейся эквивалентом T вне зоны Бриллюэна, а именно в точке $A(0, 0, (\pi/c)[1 + (c/a)^2])$ на границе зоны Бриллюэна по линии A (самая верхняя точка зоны Бриллюэна на рис. 1), и соответствует неприводимому представлению A_2 .

3) Третий по величине минимум зоны проводимости также расположен на линии A в точке $A(0, 0, \pi/c)$ и отвечает неприводимому представлению A_4 .

4) Валентные зоны по составу и природе можно разделить на три группы. Согласно теоретико-групповому анализу, проведенному нами с использованием свойств симметрии кристаллов типа TlSe, исследованных в работе [4], самая нижняя, состоящая из четырех зон группа около -11 eV своим происхождением обязана 5*s*-состояниям Te. Средняя группа из четырех зон в области от -3.5 до -6 eV в основном происходит из 6*s*-состояний атомов Tl и 5*s*-состояний атомов In. Верхняя группа, наиболее сложная по структуре, состоящая из десяти перекрывающихся зон в области от 0 до -3.5 eV, в основном образована из 5*p*-состояний атомов Te, 6*p*-состояний атомов Tl и 5*p*-состояний атомов In. Следует отметить, что в окрестности вершины валентной зоны начинают проявляться также и состояния одновалентного иона Tl^+ , основной вклад которых наблюдается в точке T . В формирование же двух нижних зон проводимости основной вклад вносит трехвалентный ион In^{3+} , участвующий в образовании ионно-валентной связи с ионами Te^{2-} .

Наши данные о структуре, топологии и происхождении зон согласуются с данными других работ, в которых приведены результаты зонных расчетов соединений TlGaTe_2 [7,8], TlInSe_2 [9], TlSe [10] — структурных аналогов TlInTe_2 . Отметим также согласие с результатами работы [5] относительно расположения и свойств симметрии экстремумов зон TlInTe_2 , однако существуют и некоторые различия, касающиеся в основном разбиения валентной зоны на группы. Согласно нашим расчетам, разбиение имеет место в средней части валентных зон, в результате чего образуется отдельная изолированная группа из четырех зон, происходящих в основном из Tl6*s*- и In5*s*-состояний. Теоретический вывод работы [5] о том, что в верхней части валентной зоны полупроводникового соединения TlInTe_2 имеется изолированная группа из двух зон, в настоящей работе не подтверждается. Согласно нашим расчетам, упомянутые верхние зоны перекрываются с расположенными ниже. По-видимому, такое неверное разбиение зон в верхней части зонной картины [5] было связано с некорректным учетом экранирования псевдопотенциала, характерным для эмпирического метода, использованного в этой работе.

Знание энергий и волновых функций в экстремумах зон позволило нам рассчитать также эффективные массы дырок (в зоне T_3) и электронов (в зоне D_1) в TlInTe_2 .

Для дырок $(m_h^*)_{\parallel} = 4.2m_e$ и $m_h^*_{\perp} = 0.35m_e$ и имеет место сильная анизотропия $(m_h^*)_{\parallel}/(m_h^*)_{\perp} \approx 12$, где $(m_h^*)_{\parallel}$ и $(m_h^*)_{\perp}$ — эффективные массы дырок в направлениях, параллельном и перпендикулярном тетрагональной оси кристалла соответственно. Характер анизотропии эффективной массы дырок также указывает на происхождение зоны T_3 от состояний одновалентного Тl, так как для цепочек In–Te характер анизотропии эффективной массы должен быть противоположным (движение носителей заряда вдоль цепочек легче, чем поперек). Для электронов TlInTe_2 $(m_e^*)_{\perp} = 0.24m_e$ и $(m_e^*)_{\parallel} = 0.16m_e$. Вычисленные эффективные массы плотности состояний для дырок $0.79m_e$ и для электронов $0.53m_e$ отличаются от приведенных выше экспериментальных данных [2], определенных косвенно из электрических измерений. К сожалению, более надежными экспериментальными данными мы не располагаем. Следует подчеркнуть, что ни в зонной картине TlInTe_2 (рис. 2), ни в зонных картинах родственных ему соединений [7–10] нет таких острых минимумов, соответствующих столь малому значению эффективной массы плотности состояний для электронов ($0.08m_e$), найденному в эксперименте [2].

Оптические функции TlInTe_2 были рассчитаны нами по известной методике [14] с использованием изложенной выше расчетной схемы при нахождении энергий $E(k)$ и волновых функций $\Psi_k(r)$ в произвольной k -точке зоны Бриллюэна. При определении спектральной зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости мы использовали соотношение [7,9]

$$\varepsilon_i(E) = \frac{N}{E^2} \sum_{k \in BZ} \sum_{v,c} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - E), \quad (1)$$

где $\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \mathbf{e} \cdot \int \psi_{ck}^*(\mathbf{r})(-i\hbar\nabla)\psi_{vk}(\mathbf{r})d^3r$, а интеграл в правой части, который берется по объему элементарной ячейки кристалла, обозначает матричный элемент оператора импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$; индексы v и c нумеруют состояния валентной зоны и зоны проводимости соответственно; \mathbf{e} — единичный вектор поляризации. При суммировании по зоне Бриллюэна в (1) элементарная ячейка обратной решетки была разделена на 64 равные по объему части, в них случайным образом выбирались \mathbf{k} -точки. Всего было взято 1920 точек, в результате чего получилась плавная гистограмма. Постоянную N мы определили из условия нормировки гистограммы $\int_0^{\infty} E\varepsilon_i(E)dE = \frac{\pi}{2\hbar^2} \omega_p^2 = \frac{\pi}{2\hbar^2} \frac{4\pi n_e e^2}{m_e}$, где ω_p — плазменная частота для электронов, n_e — средняя плотность электронов в кристалле.

Гистограмма строилась с шагом 0.2eV и охватывала все междузонные переходы $v \rightarrow c$ с энергией до 12eV . Начиная с небольшой структуры в гистограмме около 12eV зависимость $\varepsilon_i(E)$ экстраполировалась по известной формуле $\varepsilon_i(E)|_{E \rightarrow \infty} \sim E^{-3}$. Переходы из самых нижних зон, имеющих $\text{Te}5s$ -происхождение, как видно, частично попадают в исследованную спектральную область. Эти зоны расположены далеко, и, как

показывают наши исследования, уширение спектральной области (и тем самым вовлечение больших по энергии переходов из этих зон в высоколежащие состояния зоны проводимости) не приводит к вкладам в диэлектрическую проницаемость, заметно отличающимся от данных экстраполяции.

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

$$\varepsilon_r(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} E' \varepsilon_i(E') \frac{dE'}{E'^2 - E^2}, \quad (2)$$

где символом P обозначен интеграл в смысле главного значения.

Эффективное число валентных электронов на атом, участвующих в переходах с энергией, не превосходящей E , определено как

$$n_{\text{эф}}(E) = \frac{m_e}{2\pi^2 e^2 \hbar^2} \frac{1}{n_a} \int_0^E \varepsilon_i(E') E' dE', \quad (3)$$

где n_a — плотность атомов в кристалле, e — элементарный заряд, m_e — масса электрона.

Результаты расчетов указанных выше спектральных функций и функции характеристических потерь энергии электронов ($\text{Im}(-\varepsilon^{-1})$) соединения TlInTe_2 для поляризаций $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ приведены на рис. 3–5. Приведенные на рисунках экспериментальные данные взяты из работы [3]. Как видно из представленных на рис. 3 рассчитанной и экспериментальной зависимостей $\varepsilon_i(E)$, при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ энергии активации прямых междузонных переходов близки. В интервале $1.5\text{--}2.5\text{eV}$ расчетная кривая быстро растет до максимума. Мы считаем, что экспериментальная кривая отражает именно этот участок расчетной кривой. Согласно этим рисункам, максимум основного пика в спектре $\varepsilon_r(E)$ при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 3) находится при энергии 1.85eV , в случае $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ (рис. 4) — при энергии 1.4eV , а в спектре $\varepsilon_i(E)$ в обеих поляризациях максимумы основной полосы,

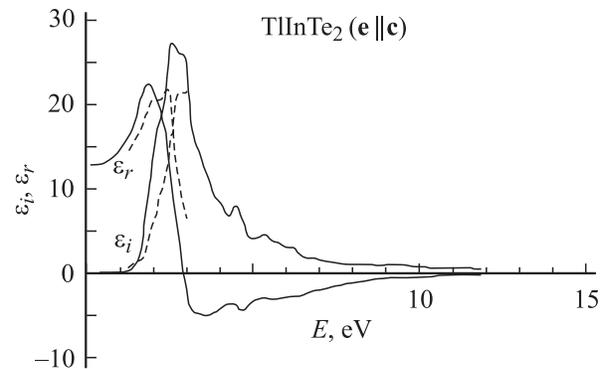


Рис. 3. Спектральная зависимость мнимой ε_i и действительной ε_r частей диэлектрической проницаемости соединения TlInTe_2 для поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$. Сплошные линии — теория, штриховые — эксперимент [3].

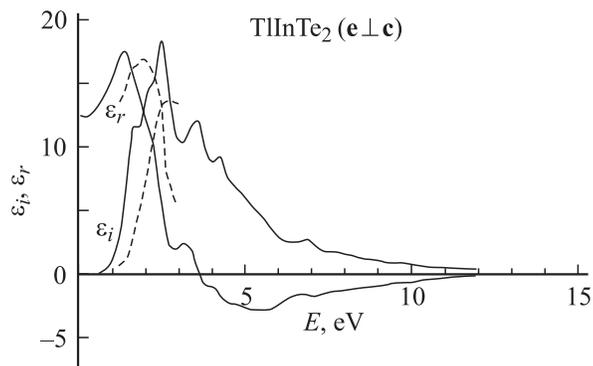


Рис. 4. Спектральная зависимость мнимой ε_i и действительной ε_r частей диэлектрической проницаемости соединения $TlInTe_2$ для поляризации $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$. Сплошные линии — теория, штриховые — эксперимент [3].

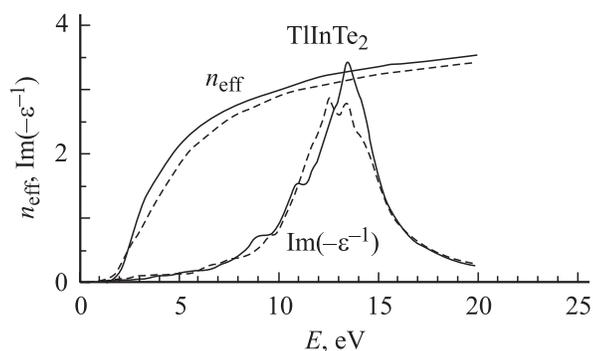


Рис. 5. Спектральная зависимость эффективного числа валентных электронов на атом n_{eff} и функции характеристических потерь $\text{Im}(-\varepsilon^{-1})$ соединения $TlInTe_2$ для поляризаций $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ (сплошные линии) и $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ (штриховые линии).

которую мы связываем с переходами из верхней части валентной зоны в нижние зоны проводимости, находятся при 2.5 eV. В спектре $\varepsilon_i(E)$ при поляризации $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ имеется еще четыре пика с энергиями 1.7, 3.6, 4.2 и 6.9 eV. При поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ дополнительные пики расположены при энергиях 4.5, 5.3 и 6.2 eV, но они (особенно последние) слабо выражены.

Максимальное значение ε_i при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ равно 27.1, а при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ — 18.2, такое различие характерно для цепочечных кристаллов типа $TlSe$ с сильной анизотропией. Предельное значение $\varepsilon_r(E=0)$ равно 12.8 при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и 12.4 при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$. Определенные по этим данным значения коэффициента преломления кристалла $TlInTe_2$ оказались близкими: 3.6 при поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и 3.5 при $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$.

Как видно из рис. 3 и 4, экспериментальные зависимости $\varepsilon_i(E)$ и $\varepsilon_r(E)$ правильно отражают ход соответствующих участков расчетных кривых, но в среднем на 0.3 eV смещены в область высоких энергий.

Общие закономерности в расположении энергетических зон в $TlInTe_2$ и других его тройных аналогах ($TlGaTe_2$ [7,8], $TlInSe_2$ [9]) наглядно прослеживаются при сопоставлении энергетических зависимостей числа

валентных электронов на атом $n_{\text{eff}}(E)$, вычисленных по формуле (3) на основании спектров $\varepsilon_i(E)$. Для этих соединений зависимость $n_{\text{eff}}(E)$ не насыщается до 12 eV и приближается к значению $n_{\text{eff}}(E=12 \text{ eV}) \approx 3$ (рис. 4 и 5). Это значение согласуется с изложенным выше, так как наличие отдельных изолированных групп валентных зон обуславливает максимальное значение $n_{\text{eff}} = 28/8 = 3.5$ в исследованной спектральной области. Тенденция к насыщению зависимости $n_{\text{eff}}(E)$ в тройных аналогах наблюдается лишь при энергиях 20–25 eV.

Согласно рис. 5, функция характеристических потерь энергии электронов $\text{Im}(-\varepsilon^{-1})$ соединения $TlInTe_2$ для поляризаций $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ имеет максимум при энергии 13.4 eV, что хорошо согласуется с вычисленным значением плазменной частоты в энергетических единицах $\hbar\omega_p = 13.8 \text{ eV}$.

Проведенные расчеты $\varepsilon_{\text{eff}}(E)$ показали, что начиная примерно с 8 eV значения ε_{eff} в $TlInTe_2$ стремятся к насыщению. Это показывает, что главный вклад в низкочастотную электронную диэлектрическую проницаемость вносят межзонные переходы с энергией до 8 eV. При 12 eV получены значения 12.5 и 12 для $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{e} \perp \mathbf{c}$ соответственно.

Авторы выражают благодарность Ф.М. Гашимзаде за полезные советы.

Список литературы

- [1] G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova, M.Z. Ismailov. Phys. Stat. Sol. **22**, 2, K117 (1967).
- [2] G.D. Guseinov, E. Mooser, E.M. Kerimova, R.S. Gamidov, I.V. Alekseev, M.Z. Ismailov. Phys. Stat. Sol. **34**, 33 (1969).
- [3] С.Т. Каграманова. Канд. дис. Баку (1997).
- [4] Ф.М. Гашимзаде. ФТТ **2**, 12, 3040 (1960).
- [5] Ф.М. Гашимзаде, Г.С. Оруджев. Докл. АН АЗССР **XXXVI**, 12, 18 (1980).
- [6] N. Mamedov, S. Iida, N. Javadov, Tamao Matsumoto, S. Kagramanova. Proc. of the 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds — ICTMC-11 (Salford, 1997). Inst. Phys. Conf. Ser. N 152, 629 (1998).
- [7] Э.М. Годжаев, Г.С. Оруджев, Д.М. Кафарова. ФТТ **46**, 5, 811 (2004).
- [8] K. Okazaki, T. Tanaka, J. Matsuno, A. Fujimori, L.F. Mattheiss, S. Iida, E. Kerimova, N. Mamedov. Phys. Rev. B **64**, 045 210 (2001).
- [9] G. Orudzhev, N. Mamedov, H. Uchiki, N. Yamamoto, S. Iida, H. Toyota, E. Gojaev, F. Hashimzade. J. Phys. Chem. Sol. **64**, 1703 (2003).
- [10] S. Ellialtioglu, E. Mete, R. Shaltaf, K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, M. Nizametdinova, G. Orudzhev. Phys. Rev. B **70**, 195 118 (2004).
- [11] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. Phys. Rev. B **26**, 8, 4199 (1982).
- [12] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. Мир, М. (1973).
- [13] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. Allgem. Chem. **398**, 207 (1973).
- [14] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977).