

# Кристаллическая структура и электронный спектр $\text{SnS}_2$

© Г.Б. Дубровский

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 26 декабря 1997 г.)

Показано, что слоистые дихалькогениды металлов являются квазиодномерными молекулярными кристаллами и образуют новый класс кристаллических структур — молекулярные плотные упаковки. Поскольку минимальной структурной единицей в этих кристаллах является мономолекулярный слой, их описание с помощью символов, используемых в атомных плотных упаковках, дает ошибочное представление о их строении и симметрии. Предложена новая система обозначений, дающая полную и точную информацию о порядке чередования атомных слоев в различных политипных модификациях и их симметрии. Установлено, что в молекулярных плотных упаковках и, в частности, в дисульфиде олова имеются не одна, как в атомных плотных упаковках, а две простейшие структуры,  $1T$  и  $1H$ , содержащие по одной молекуле в элементарной ячейке, и соответственно две серии сверхрешеток, построенных на их основе. Построена энергетическая модель естественной сверхрешетки в кристаллах дисульфида олова и рассчитаны электронные спектры политипных модификаций  $2H$ ,  $4H$  и  $9R$  в приближении Кронига–Пенни с прямоугольными потенциальными барьерами как сверхструктурные возмущения простейших структур. Полученные результаты позволяют дать объяснение наблюдаемой сложной зависимости ширины запрещенной зоны этих кристаллов от политипной структуры.

Дисульфид олова принадлежит к обширному семейству слоистых дихалькогенидов металлов  $\text{MX}_2$  ( $M$  — металл,  $X$  — халькоген), кристаллы которых состоят из плоских тройных слоев (сандвичей)  $X-M-X$  с сильной ионно-ковалентной связью, слабо связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Эти сандвичи состоят из двух слоев халькогена с двумерной гексагональной координацией атомов в каждом, пустоты между которыми заполнены атомами металла, также образующими плоские гексагональные сетки. Существуют два типа координации атомов металла в сандвиче: тригональная призматическая, если слои халькогена занимают одинаковые положения, и октаэдрическая, если слои халькогена образуют плотную упаковку. Дисульфид олова относится к последнему типу.

Представители этого семейства очень разнообразны по своим свойствам, среди них встречаются и изоляторы, и полупроводники, и металлы. Но всех их объединяют общие особенности, связанные с их слоистой структурой, это прежде всего сильная анизотропия свойств и наличие политипизма, обусловленного бесконечным множеством возможных последовательностей чередования слоев, различающихся расположением составляющих их атомов.

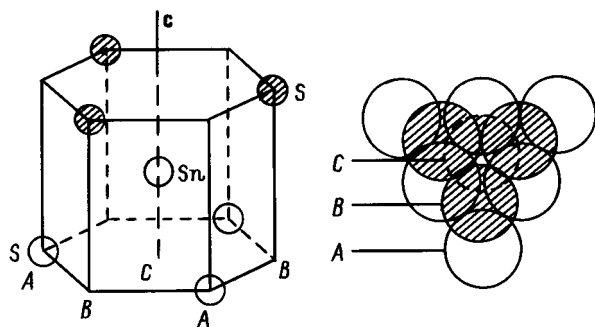
Дисульфид олова является полупроводниковым соединением, и в нем наблюдается чрезвычайно сильная зависимость электронных свойств от политипной структуры кристалла. По данным электрических измерений, приведенным в [1], ширины запрещенных зон двенадцати установленных политипных модификаций  $\text{SnS}_2$  изменяются в пределах от 0.81 eV для структуры  $50H$  до 3.38 eV для структуры  $18R$ , что значительно превосходит диапазон изменения  $E_g$  в классическом политипном материале  $\text{SiC}$ , составляющий всего около 0.9 eV. Природа столь сильной зависимости электронных свойств от политипной структуры в кристаллах  $\text{SnS}_2$  до сих пор остается неизвестной.

Ранее нами было показано [2–4], что политипные модификации карбида кремния являются естественными сверхрешетками на основе простейшей структуры  $3C\text{-SiC}$  и все наблюдаемые особенности их электронных спектров, включая зависимость ширины запрещенной зоны от структуры политипа, являются результатом сверхпериодического возмущения электронного спектра этой простейшей структуры.

Политипные структуры, образующиеся в  $\text{SnS}_2$  и  $\text{SiC}$ , очень сходны, что дает основание предполагать, что механизмы формирования электронных спектров длиннопериодных политипных модификаций этих соединений также должны быть сходными. Целями данной работы являются анализ кристаллической структуры  $\text{SnS}_2$ , построение модели естественной сверхрешетки в этих кристаллах и расчет электронных спектров различных политипных модификаций, основанный на представлении о сверхструктурном механизме их образования.

## 1. Кристаллическая структура $\text{SnS}_2$

Фрагмент структуры трехслойного сандвича  $S-Sn-S$  схематично показан на рис. 1. Элементарная ячейка этой структуры представляет собой гексагональную призму, в центре которой расположен атом  $\text{Sn}$ . Каждый атом серы принадлежит одновременно трем элементарным ячейкам. Все атомы структуры лежат на трех тройных осях симметрии, перпендикулярных плоскости слоя и проходящих через боковые ребра и центр гексагональной призмы, обозначаемых обычно  $A$ ,  $B$  и  $C$  (для атомов металла эти оси обозначаются соответственно  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ). Последовательность чередования вдоль оси  $c$  атомных слоев в этой структуре имеет вид  $(A\gamma B)$ . Такой сандвич представляет собой не что иное, как плоский мономолекулярный слой с насыщенными валентными связями,



**Рис. 1.** Расположение атомов в мономолекулярном слое  $\text{SnS}_2$ . Слева — элементарная ячейка, справа — вид сверху.

являющийся минимальной структурной единицей кристалла  $\text{SnS}_2$  в направлении, перпендикулярном слоям. Кристаллы, образующиеся в результате последовательной укладки таких мономолекулярных слоев вдоль оси  $c$  без участия валентных связей, являются молекулярными в одном измерении, причем именно в направлении, определяющем политипизм. В этом состоит принципиальное различие решеток  $\text{SnS}_2$  и  $\text{SiC}$ . Кристаллы  $\text{SiC}$  представляют собой бинарные плотные упаковки атомов, состоящие из двух встроженных друг в друга объемных плотных упаковок атомов Si и C с сильной ионно-ковалентной связью между ними. Кристаллы же типа  $\text{SnS}_2$  можно назвать молекулярными плотными упаковками, поскольку они состоят из мономолекулярных слоев, связанных силами Ван-дер-Ваальса, плотность упаковки которых обеспечивается граничными слоями серы.

Обычно для описания политипных форм кристаллов типа  $\text{SnS}_2$  используется система обозначений, принятая для атомных плотных упаковок [5], поскольку формально они действительно являются объемными плотными упаковками атомов S, но каждый второй слой пустот в них заполнен атомами Sn. Описание же только по слоям серы не учитывает молекулярного строения этих кристаллов и потому дает ошибочное представление о их структуре. Таким образом, для молекулярных плотных упаковок необходима новая система обозначений. Так, в частности, цифры в символах Рамселла должны отражать число молекулярных, а не атомных слоев на длине элементарной ячейки кристалла. В дальнейшем при описании различных структур  $\text{SnS}_2$  мы будем пользоваться именно такими "молекулярными" символами Рамселла.

Для описания сверхструктурного возмущения, т. е. для построения модели естественной сверхрешетки в кристаллах  $\text{SnS}_2$ , необходимо определить простейшие структуры, содержащие только одну молекулу в элементарной ячейке, и найти вид структурных дефектов, приводящих к образованию длиннопериодных модификаций на их основе.

Известно, что в  $\text{SiC}$  существует единственная простейшая структура, содержащая по одному атому Si и C в элементарной ячейке, — это структура  $3C$  с последовательностью чередования слоев  $ABCABC$  и гранецентри-

рованной кубической решеткой. Базисными векторами этой решетки являются три вектора одинаковой длины, симметричные по отношению к оси  $z$  и составляющие равные углы друг с другом, т. е. она является частным случаем тригональной решетки. Своей высокой симметрией,  $T_d$  она обязана специфическому значению углов между базисными векторами, определяемому идеальной тетраэдрической координацией ближайших атомов Si и C.

Аналогичная структура с тригональной решеткой имеется и в кристаллах  $\text{SnS}_2$  и характеризуется последовательностью чередования слоев  $(A\gamma B)(C\beta A)(B\alpha C)$ . Скобки здесь обозначают границы мономолекулярных слоев. Симметричная элементарная ячейка этой решетки содержит одну молекулу, строится на тригональных базисных векторах, как и  $3C\text{-SiC}$ , однако, поскольку расстояние между ближайшими молекулами соседних слоев много больше, чем внутри каждого слоя, она сильно вытянута вдоль оси  $c$  и поэтому имеет более низкую симметрию  $D_{3d}$ . Молекулярный символ Рамселла этой структуры  $1T$ .

Благодаря молекулярному строению и тому факту, что, как отмечалось выше, одинаковое положение центров молекул в последующих слоях не нарушает принципа плотной упаковки атомов, в  $\text{SnS}_2$  возможна еще одна простейшая структура с последовательностью чередования слоев  $(A\gamma B)(A\gamma B)$ . Эта структура характеризуется простой гексагональной решеткой, симметричная элементарная ячейка которой строится на двух базисных векторах равной длины, лежащих в плоскости слоя и расположенных под углом  $120^\circ$  друг к другу, и одним векторе, параллельном оси  $c$ , также содержит одну молекулу и имеет полную гексагональную симметрию  $D_{6h}$ . Молекулярный символ этой структуры  $1H$ . Таким образом, в кристаллах  $\text{SnS}_2$  должны наблюдаться не одна, как в  $\text{SiC}$ , а две независимые серии политипов, представляющие собой сверхструктурные возмущения двух различных простейших структур.

Основными структурными дефектами, являющимися источником сверхструктурного возмущения простейших структур  $\text{SnS}_2$ , как и в  $\text{SiC}$ , являются регулярные повороты вокруг вертикальных осей, не приводящие к нарушению плотной упаковки. Так, поворот на  $60^\circ$  вокруг одной из тройных осей ( $A, B$  или  $C$ ) приводит к образованию зеркальной фазы. При этом последовательность чередования слоев  $(A\gamma B)(C\beta A)(B\alpha C)$  меняется на обратную  $(C\alpha B)(A\beta C)(B\gamma A)$ . Если интервалы между плоскостями поворотов одинаковы, то образуется гексагональная структура с элементарной ячейкой высотой в два интервала. Так, повороты после каждого слоя в решетке  $1T$  дают структуру  $2H(A\gamma B)(A\beta C)$ , а повороты после каждого второго слоя — структуру  $4H(A\gamma B)(C\beta A)(C\alpha B)(A\beta C)$ . Если же чередуются два различных интервала, то образуется ромбоэдрическая структура, высота элементарной ячейки которой будет равна утроенной сумме двух этих интервалов.

Полезно отметить, что молекула  $(A\gamma B)$  при таком повороте вокруг вертикальной оси, проходящей через

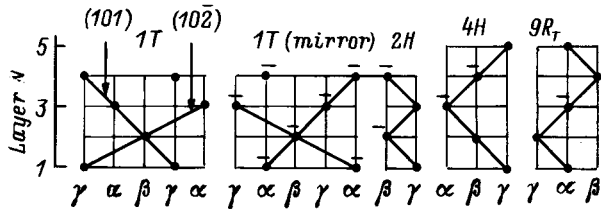


Рис. 2. Сечения плоскостями (110) решетки  $1T\text{-SnS}_2$  и трех сверхпериодических структур на ее основе.

ее центр, также превращается в зеркальную ( $B\gamma A$ ) (рис. 1). Это позволяет значительно сократить запись последовательности чередования слоев в структуре. Если принять, например, последовательность  $ABC$  за прямую, а  $CBA$  за обратную и обозначить молекулы с обратной последовательностью чередования вдоль оси атомов серы дополнительным значком — чертой над символом, обозначающим положение их центра, то для получения полной информации о структуре достаточно указывать только последовательность укладки центров молекул. Например, структура  $2H$  будет обозначаться просто  $\gamma\bar{\beta}$ , а структура  $4H$  —  $\gamma\beta\bar{\alpha}\bar{\beta}$ .<sup>1</sup>

Как и для других структур с плотной упаковкой, очень наглядную картину строения кристаллов  $\text{SnS}_2$  дают их сечения плоскостями (110). На рис. 2 показаны такие сечения для прямой и зеркальной фаз решетки  $1T$ , а также для некоторых сверхрешеток на ее основе. Черные кружки показывают расположение центров молекул  $\text{SnS}_2$  и их ориентацию (черта над кружком обозначает обратную последовательность чередования слоев серы). Наклонные прямые линии показывают следы главных брэгговских плоскостей. В гексагональных осях эти плоскости имеют обозначения  $\{101\}$  и  $\{102\}$ , т. е. те же, что и в ГЦК-решетке  $\text{SiC}$ .

Как видно из рис. 2, чередование прямой и обратной фаз решетки  $1T$  приводит к появлению на секущих плоскостях  $\{110\}$  точно таких же характерных зигзагов Рамселла, как и в атомных плотных упаковках. Единственное различие между ними состоит в том, что в молекулярных кристаллах  $\text{SnS}_2$  расстояния между соседними плоскостями поворотов исчисляются не в атомных, а в молекулярных слоях. С учетом этой особенности символы Жданова, как самый краткий и в то же время полный способ описания структуры, сохраняют свое значение в молекулярных кристаллах, но они должны быть дополнены информацией об ориентации молекул в слоях. Это легко сделать, отмечая чертой сверху, так же как в обозначениях  $\alpha\beta\gamma$ , цифры в символах Жданова, соответствующие числу молекулярных слоев с обратной последовательностью чередования слоев серы. Определенный таким образом символ Жданова для структуры  $2H$  будет  $(1\bar{1})$ , для  $4H$  —  $(2\bar{2})$ , а для  $9R_T$  —  $(2\bar{1})_3$ .

<sup>1</sup> Для кристаллов с призматической координацией атомов в молекулярном сэндвиче, при которой слой серы занимают одинаковое положение, как в  $\text{TaS}_2$ , можно ввести символ, указывающий это положение, например,  $\alpha_B$  или  $\alpha_C$ .

На рис. 3 показаны сечения плоскостями (110) кристалла  $1H$  и трех простейших сверхпериодических структур на его основе. Ситуация здесь в корне отличается от  $1T$ . Симметричная элементарная ячейка решетки  $1H$  — регулярный гексагон, грани которого определяют главные брэгговские плоскости  $\{100\}$ , участки которых выделены жирными линиями на рисунке. Структурным дефектом в этой решетке, приводящим к образованию сверхрешеток, является поворот на  $120^\circ$  вокруг вертикальной оси, проходящей через центр треугольника  $\alpha\beta\gamma$ . В результате такого поворота следующий слой решетки  $1H$  займет тригональное положение относительно предыдущего.

Вследствие молекулярного строения кристаллов  $\text{SnS}_2$  плоскости всех поворотов, создающих дефекты упаковки в решетках  $1T$  и  $1H$ , всегда лежат между соседними молекулярными слоями, т. е. проходят по ван-дер-ваальсовским зазорам.

Чтобы унифицировать систему обозначений для сверхрешеток на основе  $1H$  и  $1T$ , обозначим решетку  $1H$  символом  $(0)$  по аналогии с символом Жданова  $(\infty)$  для тригональной решетки  $1T$ , а расстояния между соседними дефектами упаковки в этой решетке — цифрами с индексом 0 (например,  $2_0, 3_0$ ), соответствующими числу молекулярных слоев. Тогда аналоги символов Жданова для структур, изображенных на рис. 3, будут иметь следующий вид:  $1H$  —  $(0)$ ,  $6R$  —  $(2_0)_3$ ,  $9R_a$  —  $(3_0)_3$  и  $9R_b$  —  $(2_0\bar{1})_3$ .

Наличие двух простейших структур и по крайней мере двух видов структурных дефектов, связанных с разными поворотами решетки, делает политипизм в кристаллах  $\text{SnS}_2$  значительно более сложным и многообразным явлением, чем в  $\text{SiC}$ . Так, например, модификация с символом Рамселла по слоям серы  $18R$  может быть представлена целым набором структур. На основе тригональной решетки  $1T$  возможна одна структура с символом  $9R_T = (2\bar{1})_3$  (по слоям серы эта структура имеет символ Жданова  $(51)_3$ ). Однако из-за наличия второй простейшей решетки  $1H$  появляются новые варианты:  $9R_a = (3_0)_3$ , построенная только из решетки  $1H$ , и  $9R_b = (2_0\bar{1})_3$ , в которой имеются элементы обеих решеток. Отметим, что символы Рамселла и символы Жданова, отражающие порядок укладки слоев, для

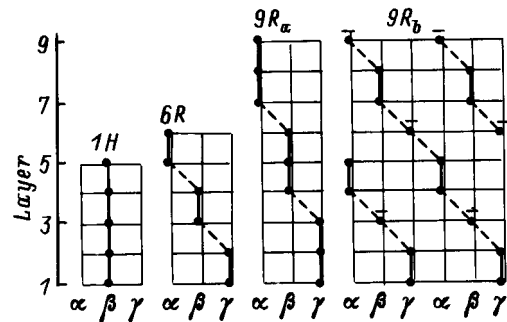


Рис. 3. Сечения плоскостями (110) решетки  $1H\text{-SnS}_2$  и трех сверхпериодических структур на ее основе.

Сопоставление новых молекулярных символов и обозначений с атомными для десяти политипных модификаций дисульфида олова

Серия сверхрешеток	Символ Рамделла	Новый символ	Символ Жданова	Новый символ	Обозначения ABC	Новые обозначения αβγ	E <sub>g</sub> , eV
1T	6R	1T	∞	∞	(AγB)(CβA)(BαC)	γβα	0.8
	4H	2H	(22)	(1 $\bar{1}$ )	(AγB)(AβC)	γβ	1.89
	6H <sub>b</sub>	3T	(33)	(2 $\bar{1}$ )	(AγB)(CβA)(CαB)	γβ $\bar{\alpha}$	1.59
	8H <sub>b</sub>	4H <sub>b</sub>	(44)	(2 $\bar{2}$ )	(AβC)(BγA)(CβA) (BαC)	$\bar{\beta}\bar{\gamma}\beta\alpha$	1.20
1H	18R	9R <sub>T</sub>	(51) <sub>3</sub>	(2 $\bar{1}$ ) <sub>3</sub>	(BαC)(AγB)(CαB) (CβA)(BαC)(AβC) (AγB)(CβA)(BγA)	αγ $\bar{\alpha}$ β $\bar{\alpha}$ $\bar{\beta}$ γβ $\bar{\gamma}$	–
	2H	1H	(11)	(0)	(AγB)	γ	2.18
	6H <sub>a</sub>	3H <sub>a</sub>	(2211)	(2 <sub>0</sub> $\bar{1}$ )	(AγB)(CαB)(AγB)	γ $\bar{\alpha}$ γ	–
	8H <sub>a</sub>	4H <sub>a</sub>	(211211)	(2 <sub>0</sub> $\bar{2}$ ) <sub>0</sub>	(AγB)(AγB)(AβC) (AβC)	γγ $\bar{\beta}$ $\bar{\beta}$	–
	12R	6R	(31) <sub>3</sub>	(2 <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(AγB)(AγB)(CβA) (CβA)(BαC)(BαC)	γγββ $\bar{\alpha}\alpha$	–
	18R	9R <sub>a</sub>	(1113) <sub>3</sub>	(3 <sub>0</sub> ) <sub>3</sub>	(AγB)(AγB)(AγB) (CβA)(CβA)(CβA) (BαC)(BαC)(BαC)	γγγβββ $\bar{\alpha}\alpha\alpha$	–
		9R <sub>b</sub>	(1113) <sub>3</sub>	(2 <sub>0</sub> $\bar{1}$ ) <sub>3</sub>	(AγB)(AγB)(AβC) (BαC)(BαC)(BγA) (CβA)(CβA)(CαB)	γγ $\bar{\beta}$ α $\bar{\alpha}$ $\bar{\gamma}$ ββ $\bar{\alpha}$	3.38

двух последних структур совпадают и имеют вид 18R и (1113)<sub>3</sub>, что свидетельствует о их неадекватности при описании молекулярных кристаллов. Преимущества предлагаемых в данной работе новых обозначений, основанных на молекулярном описании кристаллов, хорошо видны из их сопоставления с атомными, приведенного в таблице.

## 2. Сверхрешетка и энергетический спектр электронов в SnS<sub>2</sub>

Дефекты упаковки, описанные в предыдущем разделе, обуславливают сдвиг фазы волновой функции электрона в решетке базовой простейшей структуры, что приводит к образованию дополнительных потенциальных барьеров для электронов. Периодическое расположение таких барьеров создает сверхрешетку, что приводит к расщеплению квазинепрерывного в пределах первой зоны Бриллюэна спектра электронов исходного кристалла на минизоны.

Периодическое поле, создаваемое описанными выше дополнительными потенциальными барьерами, является сугубо одномерным и направлено вдоль оси *c* кристалла (направление *z*). Следовательно, при наличии сверхрешетки электроны исходного простейшего кристалла 1T или 1H будут испытывать возмущение, описываемое одномерным уравнением Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_z} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + U(z)\Psi = E_z \Psi. \quad (1)$$

Здесь *m<sub>z</sub>* — эффективная масса электрона в исходном кристалле для направления *z*, *U(z)* — потенциал сверх-

решетки, являющийся периодической функцией координаты, *E<sub>z</sub>* — энергия электрона.

Вершина валентной зоны кристаллов SnS<sub>2</sub> располагается в центре зоны Бриллюэна и в силу сферической симметрии волновых функций в точке Γ практически не испытывает возмущения сверхструктурным потенциалом. Напротив, минимум зоны проводимости располагается в области границы зоны Бриллюэна и испытывает очень сильное влияние сверхрешетки. Поэтому в первом приближении можно считать, что изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от политипной структуры определяется исключительно изменением энергии электронов на дне зоны проводимости, описываемым уравнением (1). Под действием сверхрешетки эта энергия повышается, т.е. ширина запрещенной зоны увеличивается. Если известна ширина запрещенной зоны исходного простейшего кристалла и нескольких сверхструктурных модификаций (политипов) на его основе, то можно определить неизвестные параметры уравнения (1) *m<sub>z</sub>* и *U(z)* из совместного решения уравнений (1) относительно *E<sub>z</sub>(0)* — энергии на дне зоны проводимости этих политипов [2]. При этом, однако, существенно, чтобы эти политипы имели одинаковую симметрию и их сверхрешетки были образованы одними и теми же структурными дефектами и различались только периодом. Из всех политипных модификаций SnS<sub>2</sub>, исследованных в [1], лишь одна — 9R (18R по слоям серы) — имеет ширину запрещенной зоны, большую, чем в 1H, т.е. является сверхрешеткой на ее основе. Все остальные строятся на основе тригональной решетки 1T. Поэтому мы начнем наш анализ именно с этих сверхрешеток.

Ширина запрещенной зоны простейшей структуры SnS<sub>2</sub>, 1T, неизвестна, так как кристаллы с такой струк-

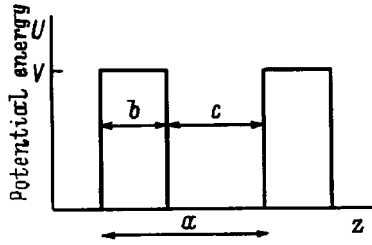


Рис. 4. График потенциальной энергии в сверхрешетке в модели Кронига-Пенни.

турой пока не обнаружены. Однако, поскольку с ростом периода величина  $E_g$  в гексагональных структурах уменьшается, приближаясь к ее значению в исходном невозмущенном кристалле, можно полагать, что она будет близка к величине  $E_g$  самого длиннопериодного кристалла из описанных в работе [1] —  $50H$ . Поэтому мы примем в качестве  $E_g$  для структуры  $1T$  величину  $0.8 \text{ eV}$ . Такая оценка, безусловно, является очень грубой, так как порядок чередования слоев в кристаллах  $50H$  неизвестен, а положение энергетических уровней в сверхрешетке определяется не просто ее периодом, а размерами составляющих его потенциальных ям и барьеров.

Из всех структур, построенных на основе решетки  $1T$ , последовательность чередования слоев в элементарной ячейке известна только для кристаллов со структурой  $2H$ ,  $4H$  и  $3T$ . Последняя модификация по слоям серы имеет символ  $6H$ , но в действительности является тригональной структурой с последовательностью чередования молекулярных слоев  $\gamma\beta\alpha$ . Таким образом, остаются только две модификации с одинаковой симметрией и одинаковым структурным дефектом, определяющим потенциал сверхрешетки: это структуры  $2H$  и  $4H$ . Ширины запрещенных зон этих модификаций равны, соответственно  $1.89$  и  $1.20 \text{ eV}$  [1].

Для приближенных вычислений мы воспользуемся модельным потенциалом Кронига-Пенни, который с успехом использовался нами ранее для вычисления электронных спектров кристаллов SiC. График потенциальной энергии в сверхрешетке с прямоугольными потенциальными барьерами показан на рис. 4 для гексагонального случая, когда расстояния между барьерами одинаковы по всей структуре. Здесь нулевая энергия соответствует энергии электронов на дне зоны проводимости невозмущенного кристалла  $1T$ , все единичные барьеры характеризуются шириной  $b$  и высотой  $V$ , а потенциальные ямы между ними имеют ширину  $c$ . Период сверхрешетки  $a = b + c$  равен половине длины элементарной ячейки и известен из кристаллографии. Энергетический спектр электронов в сверхрешетке с таким профилем потенциальной энергии дается выражением [6]

$$\cos ka = \text{ch } \beta b \cos \alpha c + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh } \beta b \sin \alpha c. \quad (2)$$

Здесь

$$\alpha^2 = 2mE/\hbar^2, \quad \beta^2 = 2m(V - E)/\hbar^2, \quad (3)$$

$E$  — энергия электронов,  $m$  — исходная эффективная масса электрона в потенциальной яме. Задача состоит в подборе таких значений параметров  $V$ ,  $b$  и  $m$ , при которых минимальные энергии электронов, получаемые из уравнения (2) для структур  $2H$  и  $4H$ , равнялись бы  $1.09$  и  $0.4 \text{ eV}$  соответственно. Расчеты показали, что этому условию удовлетворяют параметры  $V = 2.3 \text{ eV}$ ,  $b = 3 \text{ \AA}$  и  $m = 0.4m_0$ . На рис. 5 представлены графики решений уравнения (2) с этими параметрами для кристаллов  $2H$ - (штриховая линия) и  $4H$ - $\text{SnS}_2$  (сплошная линия). Горизонтальные пунктирные линии  $|\cos ka| = 1$  ограничивают область действительных значений энергии, соответствующих разрешенным минизонам. На рис. 6

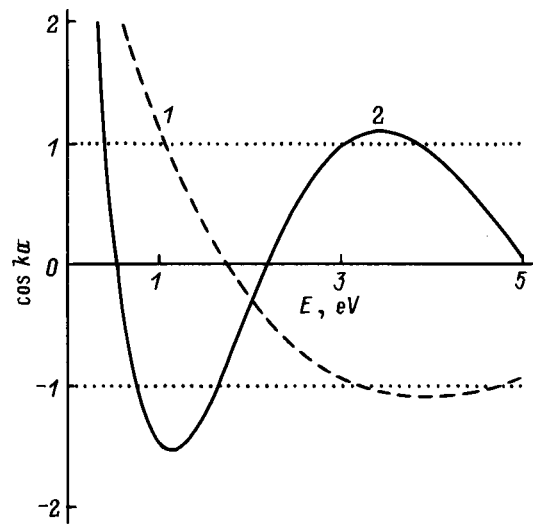


Рис. 5. График решения уравнения (2) для кристаллов  $2H$  (1) и  $4H$ - $\text{SnS}_2$  (2).

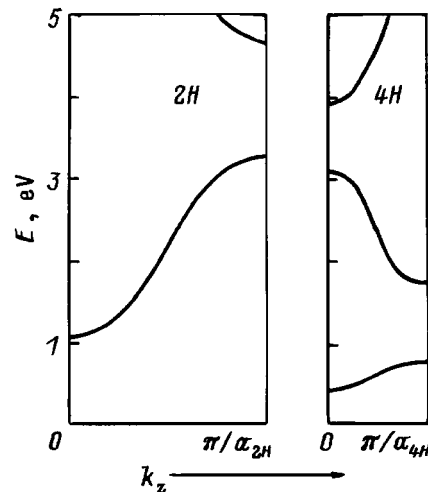


Рис. 6. Дисперсионные кривые электронов в приведенном  $k$ -пространстве для структур  $2H$  и  $4H$ - $\text{SnS}_2$ , построенные по данным рис. 5.

показаны дисперсионные кривые электронов в этих кристаллах, построенные по данным рис. 5.

Профиль потенциальной энергии в ромбоэдрических структурах на основе решетки 1*H* отличается от того, который мы имеем в серии 1*T*. Как видно из рис. 3, период сверхрешетки в этих структурах также составляет 1/3 длины элементарной ячейки, но на длине этого периода имеется всего одна потенциальная яма, т.е. профиль потенциальной энергии имеет вид, аналогичный показанному на рис. 4 для гексагональных структур на основе 1*T*. Таким образом, мы можем использовать уравнение (2) для расчета электронного спектра единственной известной пока ромбоэдрической структуры из серии 1*H*–9*R*-SnS<sub>2</sub>. Ширина запрещенной зоны кристаллов с этой структурой составляет 3.38 eV [1] и превышает  $E_g$  базисной структуры 1*H* на 1.2 eV. Вычисления показали, что это значение энергии на дне зоны проводимости кристалла 9*R* может быть получено из решения уравнения (2) при следующих параметрах:  $V = 3.25$  eV,  $b = c = 9$  Å и  $m = 0.1m_0$ . График этого решения представлен на рис. 7 и может соответствовать только структуре 9*R<sub>b</sub>*. Как видно из рис. 3, в структуре 9*R<sub>a</sub>* ширина барьера  $b$  должна составлять около 3 Å, как в серии 1*T*. Однако при таком низком значении этого параметра величина  $V$ , необходимая для получения минимальной энергии 1.2 eV, оказывается нереально высокой.

Полученные электронные спектры политипных модификаций SnS<sub>2</sub> являются типичными для сверхрешеток и имеют выраженную минизонную структуру. При этом ширины первых минизон оказываются большими, чем в SiC при тех же значениях периода. Так, в структурах 2*H*, 4*H* и 9*R<sub>b</sub>* период сверхрешетки равен 5.9, 11.8 и 17.7 Å, а первые минизоны имеют ширину 2.1, 0.35 и 0.5 eV соответственно. Для сравнения в кристаллах 4*H*- и 8*H*-SiC период сверхрешетки равен 5 и 10 Å, а ширины первых минизон составляют 0.6 и 0.16 eV [3]. Это связано с тем обстоятельством, что решения уравнения (2), удовлетворяющие экспериментальным данным по  $E_g$  в кристаллах SnS<sub>2</sub>, требуют больших значений  $b$  и довольно низких величин  $m$ . Первое, очевидно, отражает тот факт, что барьер в сверхрешетках SnS<sub>2</sub> проходит по ван-дер-ваальсовскому зазору между молекулярными слоями и его ширина не может быть меньше этого зазора, составляющего 2.95 Å. Что же касается параметра задачи  $m$ , то вопрос о соответствии этого параметра реальному значению эффективной массы электронов в исходном кристалле требует дополнительного изучения.

Из графиков, приведенных на рис. 5 и 7, можно оценить продольные эффективные массы электронов в исследованных кристаллах SnS<sub>2</sub>. Если провести касательную к кривой  $\cos ka = f(E)$  в точке, соответствующей минимуму зоны проводимости ( $\cos ka = 1$ ), до ее пересечения с линией  $\cos ka = -1$ , то разность значений энергии в этих точках даст условную ширину первой минизоны  $2\delta'$  в приближении, что дисперсия в ней имеет простой вид

$$E = -\delta' \cos ka. \quad (4)$$

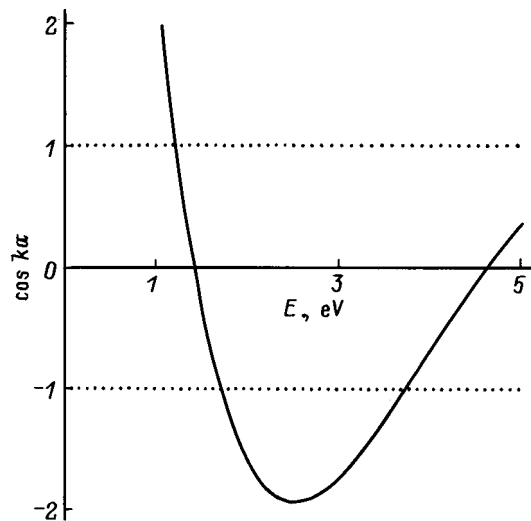


Рис. 7. График решения уравнения (2) для кристалла 9*R<sub>b</sub>*-SnS<sub>2</sub>.

В этом случае эффективная масса электронов в точке минимума дается выражением

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} = \frac{\hbar^2}{a^2 \delta'}. \quad (5)$$

Вычисленные с помощью этого уравнения эффективные массы имеют следующие значения:  $m^*(2H) = 1.8m_0$ ,  $m^*(4H) = 2, 3m_0$  и  $m^*(9R_b) = 0.6m_0$ .

Проведенное в данной работе исследование позволяет сделать следующие выводы.

Слоистые дихалькогениды металлов образуют новый класс кристаллических структур — молекулярные плотные упаковки. Общепринятый способ описания этих молекулярных кристаллов с помощью символов, используемых в атомных плотных упаковках, неправилен и дает ошибочное представление об их строении. В данной работе предлагается новая символика для описания этих кристаллов, учитывающая их молекулярное строение и дающая кратчайшую и в то же время исчерпывающую информацию о порядке чередования слоев в элементарной ячейке. Политипизм в молекулярных плотных упаковках является более многообразным явлением, чем в атомных, благодаря существованию второй простейшей структуры 1*H*, запрещенной в атомных плотных упаковках. Таким образом, в дихалькогенидах металлов должны наблюдаться не одна, а две серии политипных структур, являющихся сверхрешетками на основе решеток двух простейших структур: 1*T* и 1*H*.

К сожалению, экспериментальных данных по политипным структурам SnS<sub>2</sub> очень мало, и вычисления электронных спектров могли быть выполнены только для двух политипов из серии 1*T*–2*H* и 4*H* и одного из серии 1*H*–9*R<sub>b</sub>*, для которых были известны и ширина запрещенной зоны, и порядок чередования слоев в элементарной ячейке. Вычисления проводились в рамках модели Кронига–Пенни с прямоугольными потенциальными барьерами. Полученные результаты представляют

ся несколько неожиданными, прежде всего, по значениям параметров этой модели, дающим совпадение расчетов с экспериментальными данными по ширине запрещенной зоны. Для получения согласия потребовались очень мощные потенциальные барьеры большой ширины (при близких значениях  $V$  эти барьеры в серии  $1T$  имеют ширину в 3 раза, а в серии  $1H$  в 10 раз, больше, чем в  $SiC$ ) и довольно низкие значения эффективных масс. Первое объясняется тем, что барьеры в  $SnS_2$  проходят по вандерваальсовским зазорам и их ширина не может быть меньше ширины этого зазора. Кроме того, включение в структуру на основе  $1H$  молекулярного слоя с тригональным окружением, как в кристалле  $9R_b$ , дополнительно увеличивает ширину барьера. Расхождение значений параметра  $m$  модели с измеренными величинами  $m^*$  в кристалле  $1H$  свидетельствует, по-видимому, о том, что этот параметр не является точным отражением величины эффективной массы в исходном кристалле и изменяется под влиянием граничных условий в потенциальной яме.

Установлено, что электронные спектры изученных кристаллов  $SnS_2$  имеют минизонную структуру, характерную для сверхрешеток. Однако первые минизоны являются относительно широкими, а энергетические зазоры между первой и второй минизонами в  $k = 0$  превышают ширину запрещенной зоны. Это означает, что межминизонные оптические переходы, типичные для кристаллов  $SiC$ , не могут наблюдаться в этих кристаллах, поскольку их энергии приходятся на область фундаментального поглощения.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы (грант № 97-02-18300).

## Список литературы

- [1] S. Acharya, O.N. Srivastava. Phys. Stat. Sol. (a) **65**, 2, 717 (1981).
- [2] G.B. Dubrovskii. In: Silicon Carbide-1973 / Ed. R.C. Marshall, J.W. Faust and C.E. Ryan. South Carolina. P. 207.
- [3] Г.Б. Дубровский, А.А. Лепнева. ФТТ **19**, 1, 1252 (1977).
- [4] Г.Б. Дубровский, Ф.Г. Пикус. ФТТ **31**, 1, 19 (1989).
- [5] A.R. Verma, P. Krishna. Polymorphism and Polytypism in Crystals. Wiley, N.Y. (1966). 294 p.
- [6] R.A. Smith. Wave Mechanics of Crystalline Solids. Chapman & Hall, London (1961). 473 p.