

УДК 539.18;537.32

©1995

ПРИРОДА ОСОБЕННОСТЕЙ ЗОННОГО СПЕКТРА КРИСТАЛЛА In_4Se_3

Д.М.Берча, О.Б.Митин, Л.Ю.Харгалис, А.И.Берча

Ужгородский государственный университет,
294000, Ужгород, Украина
(Поступила в Редакцию 6 марта 1995 г.)

Изучена природа сложных дисперсионных зависимостей краев валентной зоны и зоны проводимости кристаллов In_4Se_3 . Показано, что особенности энергетической структуры у края запрещенной зоны обусловлены взаимодействием близкорасположенных подзон.

Слоисто-цепочечный кристалл In_4Se_3 обладает уникальными свойствами по сравнению с другими слоистыми и цепочечными полупроводниками. В первую очередь это касается экспериментально доказанного одномерного беспорядка [1,2]. Однако не исключена возможность, что кристалл In_4Se_3 находится в состоянии несоизмеримой фазы или что в реальных образцах имеют место различные политипные состояния, например, как в In_2Se_3 [3].

Для данного кристалла также существует множество экспериментальных исследований по кинетическим свойствам, в которых были выявлены аномалии в широком температурном интервале [4-6]. Из-за отсутствия данных о законе дисперсии, механизмах рассеяния в этих полупроводниковых кристаллах объяснение аномалий кинетических свойств проводилось на основании двухзонной модели [5] с учетом явления одномерного беспорядка, обусловленного, как предполагалось в [2,7], электрон-фононным взаимодействием, и на основании модели прыжковой проводимости [8]. Поэтому представляет интерес исследовать зонный спектр упорядоченного кристалла In_4Se_3 , проследить за проявлением в этом спектре особенностей строения кристалла и его предрасположенности к разупорядочению, установить природу закона дисперсии с нестандартной зависимостью энергии от волнового вектора, обнаруженной нами в [9]. Кстати, подобный закон дисперсии фононного спектра (с критическим вектором $k \neq 0$) характерен для кристаллов, в которых реализуется фазовый переход в несоизмеримую фазу [10,11]. К сожалению, в литературе не имеется сведений о фононном спектре кристаллов In_4Se_3 .

Прежде чем проводить расчет спектра приемлемым методом, например методом псевдопотенциала, целесообразно начать исследование с теоретико-группового анализа, основанного на симметрии кристаллической решетки, так как она через пространственную группу и

ее неприводимые представления (НП) определяет симметрию и анизотропию микро- и макропараметров кристалла. Обычную теоретико-групповую информацию можно дополнить, используя самые общие данные о кристалле и приближение пустой решетки, сведениями о ходе зон, последовательности размещения энергетических уровней и их симметрией по описанию, о состояниях, формирующих края запрещенной зоны. Выделенность структурных единиц приводит к образованию комплексов зон, минимальные из которых, согласно условиям совместности, состоят из двух и четырех зон для ромбических кристаллов с решеткой Γ_0 [12]. Замкнутые минимальные комплексы зон исчерпывающе отображают пространственную симметрию кристалла, подобно тому как условия совместности в окрестности особой точки являются определяющими при формировании закона дисперсии [13]. Комплексообразование в спектрах подтверждено непосредственными расчетами методом псевдопотенциала зонных структур кристаллов SbSI [14], CdSb , ZnSb [15], SnSe [16] и др. Эта концепция используется нами для анализа зонного спектра кристалла In_4Se_3 и его симметричного описания. Следует отметить, что расчет сложной структуры кристалла In_4Se_3 методом псевдопотенциала требует введения матриц высоких порядков (440 плоских волн), поэтому затруднено определение собственных векторов, формирующих симметрию энергетических состояний.

Как известно [17], In_4Se_3 — это слоисто-цепочечный кристалл (Pnmm) с цепочками, ориентированными вдоль оси c , и двумя трансляционно-неинвариантными слоями, ориентированными перпендикулярно оси a , причем слабая связь реализуется между слоями.

Из рентгеноструктурных исследований [17] следует, что кристалл In_4Se_3 содержит 14 атомов в элементарной ячейке с параметрами $a = 15.297$, $b = 12.308$, $c = 4.085 \text{ \AA}$. Вследствие этого валентная зона (ВЗ) состоит из 60 подзон. Расчеты зонного спектра методом псевдопотенциала без выяснения деталей приведены в [18], где также сообщается о функциональной зависимости от волнового вектора формфакторов потенциала ионов In и Se . В другой нашей работе [9] приведены дисперсионные зависимости в направлениях k_x , k_y , k_z в окрестности точки Γ зоны Бриллюэна (ЗБ).

Согласно нашим исследованиям, зонная структура кристалла In_4Se_3 (рис. 1) [9,18] очень сложна, для нее характерно большое число пересечений зон, собраний их в «пучки», в особенности в направлении k_z . Минимальные из ожидаемых комплексы из двух зон проявляются в самостоятельном виде только для самых нижних зон. Как ВЗ, так и зона проводимости (ЗП) состоит из близкорасположенных энергетических подзон. Минимальный «прямой» промежуток локализован в точке $k = 0$ ЗБ ($E_g = 0.67 \text{ eV}$), что является следствием определенной топологии зон в приближении пустой решетки. «Случайные» вырождения свидетельствуют о возможной предрасположенности к реализации некоторой псевдоструктуры, налагаемой на основную структуру и приводящей к одномерному беспорядку [1,2]. Несмотря на сложность строения валентной полосы, в которой накладываются и переплетаются минимальные комплексы зон, она состоит из конечного числа таких комплексов, что подтверждает связь комплексообразования зон со слоистоподобным строением кристалла In_4Se_3 .

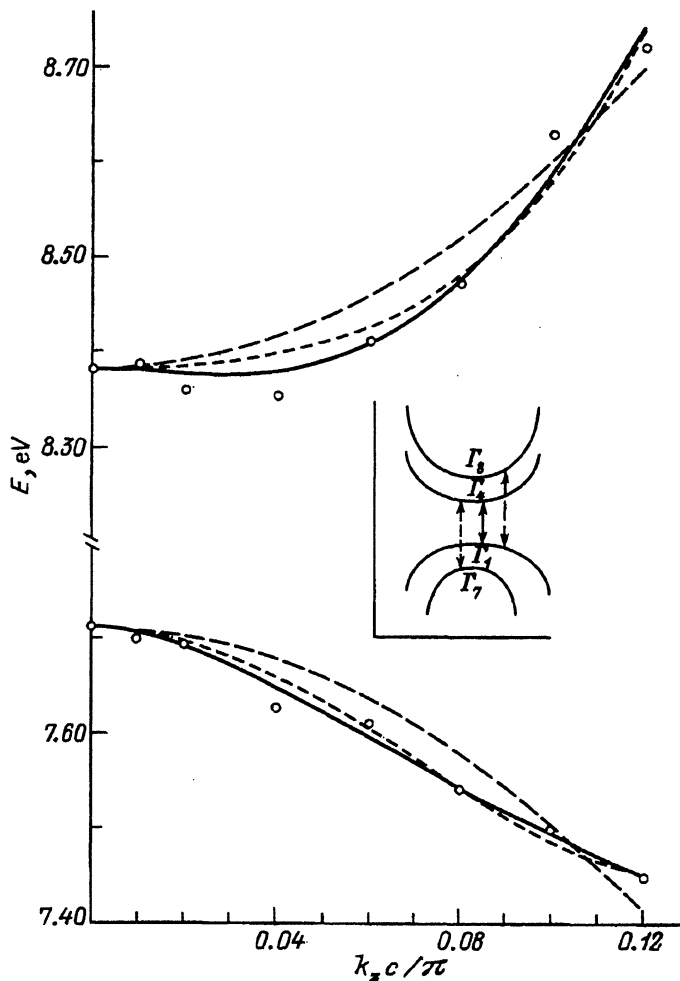


Рис. 1. Дисперсионная зависимость $E(k)$ в окрестности центра ЗБ кристалла In_4Se_3 для краев ВЗ и ЗП.

Сплошные кривые соответствуют аналитическому выражению (4), пунктирные — выражению (1), штриховые — параболической зависимости. Кружками обозначены рассчитанные методом псевдопотенциала точки. На вставке — схема расположения подзон у края запрещенной зоны. Сплошная прямая указывает на переход, соответствующий $E \parallel a$, пунктирная — на переход, соответствующий $E \parallel b$, штриховая — на переход, соответствующий $E \parallel c$.

Распределение состояний для кристаллов In_4Se_3 в приближении пустой решетки и при включении слабо расщепляющего потенциала мы получили, построив блоховские волновые функции на основе плоских волн в центре ЗБ ($\Gamma(0,0,0)$) и на ее границах в точках $X(\pi/a, 0, 0)$, $Y(0, \pi/b, 0)$, $Z(0, 0, \pi/c)$. Состояния в точке Γ (в порядке следования) описываются следующими НП: Γ_1 , $(\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_4\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_6)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_4\Gamma_7)$, $(\Gamma_2\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_5\Gamma_8)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$, $(\Gamma_1\Gamma_3\Gamma_6\Gamma_8)$, $(\Gamma_1\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4\Gamma_5\Gamma_6\Gamma_7\Gamma_8)$, $(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)$. Используемые здесь НП описаны в [19].

Из условий совместимости в направлениях от точки Γ к точкам $X (\pi/a, 0, 0)$, $Y (0, \pi/a, 0)$, $Z (0, 0, \pi/a)$ следует, что образование в ВЗ 30 замкнутых комплексов зон сопровождается перестройкой состояний в точке Γ , полученных в приближении пустой решетки. Из совокупности состояний, которая содержит 61 состояние, в ЗП уходят состояния Γ_8 и Γ_4 , а в валентную полосу — состояния Γ_7 . Хотя минимальные комплексы зон могут в самостоятельном виде и не реализовываться в валентной полосе из-за наложения и допустимого условиями совместимости изменения хода зон, однако то, что ВЗ формируется в точке Γ состояниями $14\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 12\Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 12\Gamma_6 + 14\Gamma_7 + 2\Gamma_8$, является однозначным и исходным для ее симметричного описания.

Таким образом, используя основные данные о кристалле и идею о комплексобразовании, получаем вероятное симметричное описание валентной полосы и минимума ЗП. Симметричное описание близлежащих подзон у края запрещенной зоны согласовывалось также с экспериментальной оценкой промежутков между состояниями, участвующими в оптических переходах при различных поляризациях падающего света. В результате установлено, что край ВЗ определяется состоянием Γ_1 , а край ЗП — Γ_4 . Ближайшие подзоны к краю запрещенной зоны формируются, вероятно, состояниями Γ_8 и Γ_7 (см. вставку на рис. 1). При таком расположении подзон получаем, что прямой разрешенный оптический переход с поляризацией $E \parallel a$ должен происходить при минимальной энергии, что согласуется с экспериментальными данными [20].

Рассмотрим зонную структуру кристалла In_4Se_3 вблизи экспериментальной точки Γ , поскольку, как показали исследования [9], детальный расчет энергетического спектра данного полупроводника в окрестности центра ЗБ приводит к необычной зависимости энергии от волнового вектора в направлениях k_x, k_y, k_z (рис. 2) [9].

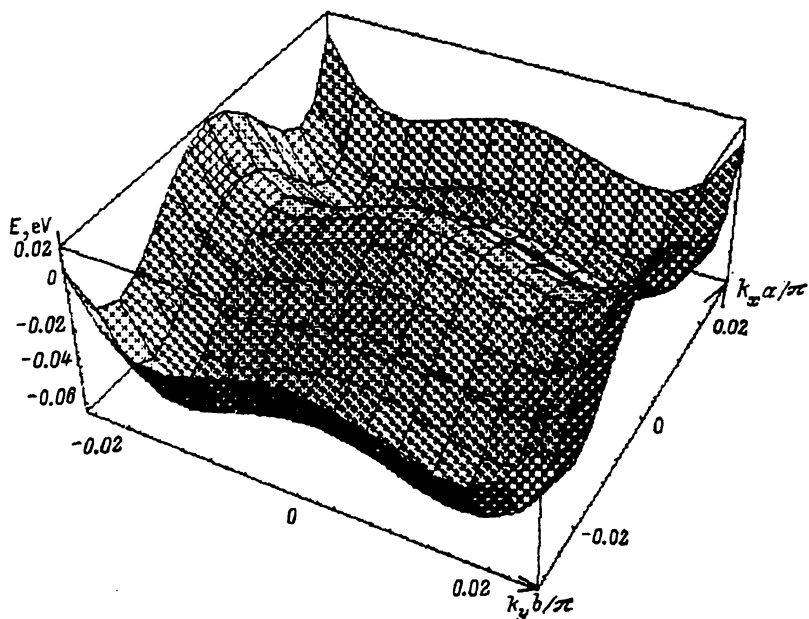


Рис. 2. Зависимость $E(k)$ для модельного закона дисперсии (1), полученного на основании расчетных данных для In_4Se_3 .

Вследствие низкой симметрии энергетические состояния в точке Γ не вырождены (они описываются одномерными НП). В приближении одиночной подзоны при пренебрежении четвертыми степенями составных вектора \mathbf{k} закон дисперсии в окрестности этой точки получается эллипсоидальным. Проведя методом наименьших квадратов обработку вычислений $E(\mathbf{k})$ в окрестности Γ , используя для этого полином, содержащий вторые и четвертые степени составляющих вектора \mathbf{k} с неизвестными коэффициентами, мы убедились в том, что пренебрегать четвертыми степенями в разложении $E(\mathbf{k})$ не следует из-за существенно больших значений коэффициентов при этих степенях. Оказалось также, что эти коэффициенты положительны, а коэффициенты при вторых степенях отрицательны. Если пользоваться только расчетами $E(\mathbf{k})$ вдоль направлений k_x, k_y, k_z , то законы дисперсии для крайних подзон могут быть представлены в виде

$$E(\mathbf{k}) = -A_{xx}k_x^2 - A_{yy}k_y^2 - A_{zz}k_z^2 + B_{xx}k_x^4 + B_{yy}k_y^4 + B_{zz}k_z^4 + C. \quad (1)$$

Здесь и далее \mathbf{k} — малый вектор, отсчитанный от центра ЗБ.

Полученные законы дисперсии не противоречат федоровской симметрии, но и не являются ее обязательным следствием.

Существование такого сложного закона дисперсии для невырожденного состояния вполне оправдано, как показывает исследование членов теории возмущения большего нежели второго порядка. Согласно [21], энергетический уровень с точностью до четвертых степеней теории возмущений задается выражением

$$\begin{aligned} E^{(4)} = & E_{n0} + \lambda U_{nn} + \lambda^2 \sum_{p \neq n} \frac{U_{np}U_{pn}}{E_n + \lambda U_{nn} + \lambda^2 \sum_{q=n} \frac{U_{nq}U_{qn}}{E_n - E_q} - E_p} + \\ & + \lambda^3 \sum_{pq \neq n} \frac{U_{np}U_{pq}U_{qn}}{(E_n + \lambda U_{nn} - E_p)(E_n + \lambda U_{nn} - E_q)} + \\ & + \lambda^4 \sum_{pqr \neq n} \frac{U_{np}U_{pq}U_{qr}U_{rn}}{(E_n - E_p)(E_n - E_q)(E_n - E_r)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где E_{n0} — нулевая энергия состояния, n, p, q — номера состояний, U — параметр возмущения. Из-за центральной симметрии кристалла In_4Se_3 члены первого и третьего порядков в теории возмущений равны нулю. Следовательно, поправка к нулевой энергии будет определяться третьим и пятым членами выражения (2), причем последний может быть существенным благодаря большому количеству подзон в узком энергетическом интервале как в ВЗ, так и в ЗП. Поскольку в образовании закона дисперсии края ВЗ существенны в основном состоянии этой же зоны, то имеется некоторая вероятность, что знак третьего члена может быть положительным, а пятого — отрицательным. Точное определение матричных элементов, входящих в (2), невозможно без знания собственных векторов.

Анализируя выражение (1), получаем, что абсолютные экстремумы не локализованы точно в центре, а смещены в точки с координатами $k_{im} = \pm(A_{ii}/2B_{ii})^{1/2}$, образуя искаженную петлю экстремумов

при сохранении дополнительного экстремума в точке Γ (рис. 2). Как видно из рис. 2, такая зависимость энергии от квазиимпульса допускает наличие в квазиимпульсном пространстве областей отрицательных эффективных масс, пределы которых определяются точками перегиба $k_{0i} = \pm(A_{ii}/6B_{ii})^{1/2}$. Глубины абсолютных экстремумов как ЗП, так и ВЗ равны $E_{0i} = A_{ii}^2/4B_{ii}$, причем, как показали численные оценки для ЗП, наибольшая глубина наблюдается в направлении $\Gamma-Y$ и составляет $E_{0y} = 48 \text{ meV}$, а наименьшая — в направлении $\Gamma-Z$, так что направление $\Gamma-Z$ характеризуется почти плоской зоной до $k_z = 0.07\pi/c$, после чего наступает резкий рост $E(k_z)$. В направлении $\Gamma-X$ $E_{0x} = 17 \text{ meV}$.

Таким образом, зависимость (1) соответствует такому закону дисперсии в окрестности запрещенного энергетического промежутка, который характеризуется полидолиной непараболичностью с отрицательной кривизной при наименьших волновых векторах, причем при больших k параболичность восстанавливается.

Попытаемся рассмотреть вопрос об отклонении закона дисперсии от параболичности в низкоэнергетическом интервале с иной стороны, учитывая четыре близкорасположенные подзоны (две ЗП и две ВЗ) в рамках $k\mu$ -приближения, используя теорию инвариантов для объединяющихся НП [22]. Для удобства представим таблицу НП, по которым преобразуются составляющие вектора k и их произведения в каждом одномерном блоке матрицы $D(k)$.

	$\Gamma_7(xy)$	Γ_1	$\Gamma_4(x)$	$\Gamma_8(z)$
Γ_7	Γ_1	Γ_7	$\Gamma_6(y)$	$\Gamma_2(xyz)$
Γ_1	Γ_7	Γ_1	Γ_4	Γ_8
Γ_4	Γ_6	Γ_4	Γ_1	$\Gamma_5(xz)$
Γ_8	Γ_2	Γ_8	Γ_5	Γ_1

В таблице НП описывают состояния в порядке их следования от второй подзоны ВЗ до второй подзоны ЗП (см. условную схему, показанную на рис. 1).

Матрица $D(k)$, определяющая закон дисперсии как ВЗ, так и ЗП (с точностью до членов k^2 -малости), имеет вид

$$D(k) = \begin{pmatrix} \sum_i a_{ii}^{(2v)} k_i^2 - \Delta\varepsilon_v & b_{xy} k_y k_x & b_y k_y & 0 \\ b_{xy}^* k_x k_y & \sum_i a_{ii}^{(1v)} k_i^2 & b_x k_x & b_z k_z \\ b_y^* k_y & b_x^* k_x & \sum_i a_{ii}^{(1c)} k_i^2 + \varepsilon_g & b_{xz} k_x k_z \\ 0 & b_z^* k_z & b_{xz}^* k_x k_z & \sum_i a_{ii}^{(2c)} k_i^2 + \varepsilon_g + \Delta\varepsilon_c \end{pmatrix} \quad (3)$$

При записи матрицы $D(k)$ предполагалось, что начало отсчета энергии соответствует потолку ВЗ.

Полученную матрицу (3) не следует считать окончательной, во-первых, поскольку был принят, хотя и правдоподобный, однако не доказанный порядок расположения подзон у края ВЗ и ЗП, и, во-вторых, потому, что она записана лишь в приближении k^2 -малости.

Как видно из (3), законы дисперсии некоторых из рассматриваемых подзон в выбранном направлении (k_x , k_y или k_z) подобны дисперсионной зависимости, описывающей ВЗ в Те [23]

$$E(\mathbf{k}) = Ak_1^2 + Bk_z^2 \pm (S^2k_z^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad (4)$$

но с учетом анизотропии по k_x -, k_y -, k_z -направлениям в k -пространстве.

По-видимому, на самом деле секулярная матрица $D(\mathbf{k})$ должна быть значительно сложнее. На это указывают и аналитические выражения (1), достаточно хорошо описывающие дисперсионные кривые как ВЗ, так и ЗП кристалла In_4Se_3 . На рис. 1 представлены результаты подгонки расчетных дисперсионных кривых для ЗП под аналитические выражения типа (1) и (4) для направления k_z . Как видно из рис. 1, наилучший результат при фиксированном значении энергии в точке $\mathbf{k} = 0$ достигается для случая закона дисперсии в виде (4).¹ При этом в качестве Δ использовано среднее значение между всеми выступающими в матрице $D(\mathbf{k})$ энергетическими промежутками (0.55 eV). Для сравнения на этом же рисунке представлена наилучшим образом подогнанная параболическая зависимость $E(\mathbf{k})$.

Итак, можно считать, что нестандартный закон дисперсии, полученный без учета спин-орбитального взаимодействия, для окрестности центра ЗБ кристалла In_4Se_3 является следствием взаимодействия близкорасположенных подзон ВЗ и ЗП. Это в свою очередь подтверждается еще и тем, что дополнительные неэквивалентные долины, расположенные вблизи точки Z ЗБ, не проявляют аномалий в своих законах дисперсии, так как в точке их локализации расстояния между подзонами велики (ширина запрещенной зоны составляет $\sim 1.8 \text{ eV}$ [9]). Для определения закона дисперсии достаточно использовать приближение отдельного невырожденного состояния и ограничиться членами k^2 -малости.

Возникающий вопрос о причине близкого размещения и переплетания подзон, особенно в ВЗ, а также взаимосвязь между особенностями электронного и фононного спектров будут рассмотрены в следующей статье.

Список литературы

- [1] Бодак О.И., Оришин Ю.М., Савчин В.П., Стахира И.М. Кристаллография **25**, 3, 628 (1980).
- [2] Стахира И.М., Ксьондзык П.Г. УФЖ **26**, 5, 762 (1981).
- [3] Landuyt J., Tendeloo G., Amelinckx S. Phys. Stat. Sol. (a) **30**, 1, 299 (1975).
- [4] Савчин В.П., Стахира И.М. ФТП **12**, 11, 2137 (1978).
- [5] Савчин В.П. ФТП **15**, 7, 1430 (1981).
- [6] Оришин Ю.М., Стахира И.М. ФТП **10**, 1, 2111 (1976).
- [7] Ксьондзык П.Г., Стахира И.М. УФЖ **27**, 8, 1186 (1982).
- [8] Стахира И.М., Савчин В.П., Демків Г.М. УФЖ **38**, 6, 891 (1993).
- [9] Берча Д.М., Митин О.Б., Раренко И.М., Хархалис Л.Ю., Берча А.И. ФТП **28**, 7, 1249 (1994).
- [10] Леванюк А.П., Санников Д.Г. ФТТ **18**, 7, 1927 (1976).
- [11] Grimm H. Ferroelectrics **24**, 229 (1980).

¹ Если значение энергии в точке $\mathbf{k} = 0$ не зафиксировано [9], то в подгоночных дисперсионных зависимостях несколько изменяются постоянные.

- [12] Берча Д.М., Берча И.В., Митин О.Б. Тр. Всесоюз. конф. «Современные проблемы статистической физики». Киев (1989). Т. 2. С. 134–139.
- [13] Берча Д.М., Берча И.В. Тр. 3-го междунар. семинара «Теоретико-групповые методы в физике». М. (1986). Т. 1. С. 650–657.
- [14] Берча Д.М., Митин О.Б. ФТП **21**, *8*, 1508 (1987).
- [15] Берча Д.М., Митин О.Б., Раренко И.М., Грицюк Б.Н. УФЖ **28**, *10*, 1523 (1983).
- [16] Car R., Ciucci G., Quartapelle L. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, *2*, 471 (1978).
- [17] Hogg J.H.C., Sutherland H.H., Williams D.J. Acta Cryst. **29**, *4*, 1590 (1973).
- [18] Берча Д.М., Митин О.М., Ришко А.В. Материалы оптоэлектроники. Киев (1982). В. 1. С. 81–86.
- [19] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М. (1986). 386 с.
- [20] Bercha D.M., Borets A.M., Stakhira I.M., Tovstyuk K.D. Phys. Stat. Sol. **21**, *2*, 769 (1968).
- [21] Морс Ф.М., Фешбах Г. Метод теоретической физики. М. (1960). Т. 2. 886 с.
- [22] Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М. (1972). 584 с.
- [23] Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. М. (1972). 640 с.