

Деформационные потенциалы экстремумов зон $\Gamma(000)$ в CdGa_2S_4

© Т.Г. Керимова, Ш.С. Мамедов, И.А. Мамедова

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 3 февраля 1997 г. Принята к печати 7 июня 1997 г.)

Определены значения вкладов в температурный коэффициент смещения края поглощения от электрон-фононного взаимодействия $(dE/dT)_{\text{eph}}$ и от расширения решетки $(dE/dT)_L$. Вычислены значения деформационных потенциалов дна зоны проводимости (12.3 эВ) и вершины валентной зоны (-10.9 эВ).

Полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, кристаллизующиеся в пространственной группе S_4^2 , исследуются сравнительно недавно. Наиболее изученными среди этих соединений являются CdGa_2S_4 , CdGa_2Se . Для этих соединений построена зонная структура, объясняющая поляризационную зависимость оптических спектров в области края собственного поглощения [1]. Валентная зона CdGa_2S_4 в точке $\Gamma(000)$ состоит из 2 подзон $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$ и Γ_2^v , расщепленных кристаллическим полем, а дно зоны проводимости формируется состоянием Γ_1^c в электрическом поле $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, где \mathbf{c} — направление тетрагональной оси.

Кроме того, исследования энергетического спектра полупроводников под действием внешних возмущений (температура, давление и др.) дают дополнительную информацию об энергетическом спектре. Так, при исследовании края собственного поглощения при различных температурах и одноосном давлении в CdGa_2S_4 [2,3] были получены весьма интересные результаты. Барические коэффициенты одинаковы по величине и противоположны по знаку ($dE/dP = \pm 8.6 \cdot 10^{-9}$ эВ/Па) при приложении давления вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси \mathbf{c} [2]. Край собственного поглощения смещается по линейному закону. В интервале $105 \div 300$ К $(dE/dB)^\perp = -5.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К (при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$), $(dE/dT)^\parallel = -5.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К (при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$). В области $80 \div 100$ К температурные коэффициенты смещения принимают положительные значения [3].

В общем случае в температурный коэффициент смещения края собственного поглощения вносят вклад 2 фактора — электрон-фононное взаимодействие $(dE/dT)_{\text{eph}}$ и деформация решетки $(dE/dT)_L$ [4]. Часть, описывающая электрон-фононное взаимодействие, имеет следующий вид:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{eph}} = \frac{8}{9\pi} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (k_B \Omega^{2/3} / \hbar M v^2) \times (m_h c_h^2 + m_e c_e^2). \quad (1)$$

В случае решеточного расширения:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_L = 2\alpha_L (c_e + c_h). \quad (2)$$

В выражениях (1) и (2) $M = 18.87 \cdot 10^{-22}$ г и $\Omega = 3.34 \cdot 10^{-22}$ см³ — масса и объем элементарной

ячейки соответственно, v — скорость звука в материале $v = (k_B \theta_D / \hbar) (\Omega_1 / 6\pi^2)^{1/3}$, θ_D — температура Дебая, которая равна 173 К [5]. Объем, приходящийся на 1 атом $\Omega_1 = 2.246 \cdot 10^{-23}$ см³. По известным значениям θ_D и Ω была вычислена скорость звука $v = 1.6 \cdot 10^5$ см/с; α_L — линейный коэффициент расширения решетки, m_e и m_h — эффективные массы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны, c_e и c_h — деформационные потенциалы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны соответственно. Решая систему уравнений (1) и (2), при известных значениях $(dE/dT)_{\text{eph}}$ и $(dE/dT)_L$ можно оценить деформационные потенциалы экстремумов зон в CdGa_2S_4 .

Температурный коэффициент $(dE/dT)_L$ смещения края собственного поглощения связан с барическим коэффициентом dE/dP следующим соотношением:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_L = -3 \frac{\alpha_L}{k} \frac{dE}{dP}, \quad (3)$$

где k — коэффициент сжимаемости. Для оценки $\alpha_L = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$ значения коэффициентов расширения $\alpha_a = 7.5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ и $\alpha_c = 8.5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ были взяты из работы [6].

К сожалению, в литературе отсутствует значение коэффициента сжимаемости для CdGa_2S_4 . Поэтому этот параметр мы выбрали, анализируя значения коэффициента сжимаемости для тройных соединений. Из приведенных в таблице данных видно, что коэффициент сжимаемости для тройных соединений изменяется в пределах $(1.5 \div 3.3) \cdot 10^{-11}$ (Па)⁻¹. Поэтому для CdGa_2S_4 коэффициент сжимаемости был выбран равным $2 \cdot 10^{-11}$ (Па)⁻¹. Значение барического коэффициента $dE/dP = 8.6 \cdot 10^{-6}$ эВ/Па взято из работы [2]. Для случая деформации решетки получено значение $(dE/dT)_L = 1.01 \cdot 10^{-2}$ эВ/К. Вычитая из полного коэффициента смещения края поглощения до-

Соединение	Коэффициент сжимаемости k , 10^{-11} (Па) ⁻¹	Литература
CuInSe ₂	2.3	[7]
CdGeAs ₂	1.43	[8]
AgGaS ₂	1.51	[8]
HgIn ₂ Te ₄	3.33	[8]

лю, связанную с расширением решетки, мы определили вклад, связанный с электрон-фононным взаимодействием $(dE/dT)_{\text{эпф}} = -106.3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Подставляя значения $(dE/dT)_L$ и $(dE/dT)_{\text{эпф}}$ в выражения (1) и (2) и решая эту систему уравнений, мы оценили деформационные потенциалы дна зоны проводимости и вершины валентной зоны. Для эффективных масс электронов дна зоны проводимости Γ_1^c и вершины валентной зоны Γ_2^v были использованы следующие значения [9]:

$$m_i^* = (m_e^\perp)^{2/3} (m_i^\parallel)^{1/3} = 0.203m_0,$$

$$m_h^* = (m_h^\perp)^{2/3} (m_h^\parallel)^{1/3} = 0.664m_0,$$

где $m_l^\perp = 0.198m_0$, $m_l^\parallel = 0.214m_0$, $m_h^\parallel = 0.381m_0$, $m_h^\perp = 0.77m_0$.

Решая систему уравнений (1) и (2) для деформационных потенциалов, мы получили следующие значения: $c_l = 351$ эВ, $c_h = 319$ эВ для $\mathbf{P} \perp \mathbf{c}$, а для случая $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$ система уравнений не имеет решения. Следует отметить, что для деформационных потенциалов экстремумов зон получены очень завышенные значения, в отличие от изоэлектронных аналогов $CuInSe_2$ ($c_e = 9.48$ эВ, $c_n = 7.78$ эВ) [7] и $AgInTe_2$ ($c_e = -11.08$ эВ, $c_n = 8.82$ эВ) [10]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что барические коэффициенты для изотропной точки при $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{P} \perp \mathbf{c}$ имеют большие значения [2]. Они почти на 2 порядка отличаются от значений барических коэффициентов для изоэлектронных аналогов и не описывают смещение края собственного поглощения с давлением, так как изотропная точка при $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ (2.53 эВ) энергетически расположена в более длинноволновой области спектра, чем оптические переходы A' , B' , C' (равные 2.95, 3.23, 3.34 эВ при $T = 300$ К соответственно) [1].

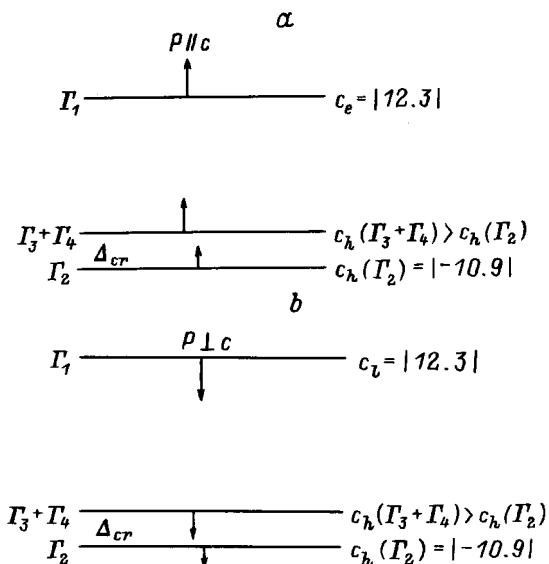


Рис. 1. Движение зон в $CdGa_2S_4$ при одноосном давлении: а — $\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$, б — $\mathbf{P} \perp \mathbf{c}$.

Поскольку изоэлектронным аналогом $CdGa_2S_4$ является $ZnGeP_2$, можно предположить, что их барические коэффициенты экстремумов зон близки. Используя значения барических коэффициентов [11] $dE/dP = -1.91 \cdot 10^{-11}$ эВ/Па для переходов A' , $dE/dP = -1.87 \cdot 10^{-11}$ эВ/Па для B' , $dE/dP = -1.87 \cdot 10^{-11}$ эВ/Па для C' , мы получили для температурного коэффициента смещения края, связанного с расширением решетки, следующее значение $(dE/dT)_L = 2.44 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, а для электрон-фононного взаимодействия — $(dE/dT)_{\text{эпф}} = -5.34 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Решение системы уравнений (1) и (2) дало для деформационных потенциалов следующие пары значений: $c_l = 12.3$ эВ, $c_h = -10.9$ эВ и $c_l = -10.2$ эВ, $c_h = 11.6$ эВ. Поскольку необходимо выполнение условия $|c_l| > |c_h|$ [7], была выбрана первая пара значений. Из-за отсутствия данных для эффективных масс в состояниях $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$ вычисленные деформационные потенциалы относятся к состояниям Γ_2^v , Γ_1^c вершины валентной зоны и зоны проводимости соответственно.

Теперь, используя значения деформационных потенциалов, попытаемся разобраться, как будут смещаться экстремумы зон при приложении давления вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси \mathbf{c} . Согласно [2], при приложении давления параллельно оси \mathbf{c} ($\mathbf{P} \parallel \mathbf{c}$) тетрагональное сжатие, равное $2 - c/a$, увеличивается, что приводит к увеличению кристаллического расщепления. Одновременно увеличивается и ширина запрещенной зоны [2]. Известно, что когда деформационные потенциалы состояний дна зоны проводимости и вершины валентной зоны имеют разные знаки, то зоны двигаются в одном и том же направлении [7]. Для увеличения ширины запрещенной зоны экстремумы зон должны двигаться вверх (рис. 1, а). Из-за отсутствия значений эффективных масс для состояний валентной зоны $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$ нам не удалось оценить значение деформационного потенциала для этой зоны. Однако, анализируя поведение экстремумов зон под давлением, можно оценить значение деформационного потенциала для $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$. Поскольку кристаллическое расщепление увеличивается при приложении давления параллельно оси \mathbf{c} , это возможно только в случае, если значение деформационного потенциала состояния $(\Gamma_3 + \Gamma_4)^v$ будет больше значения деформационного потенциала состояния Γ_2^v валентной зоны (рис. 1, а).

В случае приложения давления перпендикулярно оси \mathbf{c} ($\mathbf{P} \perp \mathbf{c}$) кристаллическое расщепление уменьшается, так как уменьшается тетрагональное сжатие $2 - c/a$, при этом уменьшается также и ширина запрещенной зоны. Это возможно в случае, если экстремумы зон будут двигаться вниз (рис. 1, б).

В последние годы деформационные потенциалы краев зон в полупроводниках определяют также из температурной зависимости смещения края собственного поглощения по методике Manoogian–Leclerc [12]. Согласно [12], температурная зависимость смещения края поглощения

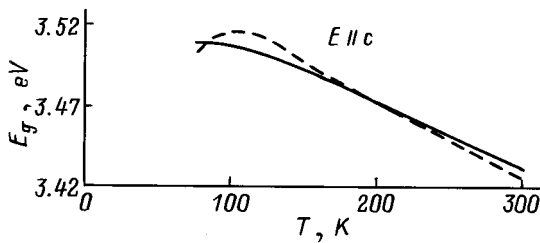


Рис. 2. Температурная зависимость смещения края поглощения CdGa_2S_4 . Штриховая линия — эксперимент [3], сплошная — расчет методом [12]; использованные параметры: $U = -2.44 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, $V = 2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, $\varphi = 360$ К, $E(0) = 3.51$ эВ.

полупроводников описывается выражением

$$E(0) - E(T) = UT^x + V\varphi [\text{cth}(\varphi/2T) - 1], \quad (4)$$

где U , V , φ и x — параметры, не зависящие от температуры. В этом выражении величина U описывает расширение решетки, V — электрон-фононное взаимодействие; φ — параметр, имеющий размерность температуры. Поскольку в температурный коэффициент смещения края поглощения вносят вклад 2 фактора (расширение решетки и электрон-фононное взаимодействие), в рамках методики [12] часть, описывающая электрон-фононное взаимодействие, может быть представлена в следующем виде:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{\text{eph}} = -\frac{V\varphi^2}{2T^2} \text{cosech}^2\left(\frac{\varphi}{2T}\right), \quad (5)$$

а часть, описывающая расширение решетки, — в виде

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_L = -xUT^{x-1}. \quad (6)$$

Полагая, что $\varphi/2T < \pi$ (это условие выполняется для ряда полупроводников [10,12,13]), и разлагая $\text{cosech}(\varphi/2T)$ в ряд около $x = 1$, получим $dE/dT = -(U + 2V)$. Так как при $x = 1$ коэффициент смещения из-за деформации решетки составляет $(dE/dT)_L = -U = -2.44 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, для V получено значение $2.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Подставляя эти параметры в уравнение (4) и варьируя E_0 и φ , методом наименьших квадратов была проведена подгонка уравнения (4) под экспериментальную зависимость $E_g = f(T)$ (рис. 2). Точность подгонки составляет примерно 0.2%. Последнее указывает на то, что деформационные потенциалы, вычисленные выше, описывают температурную зависимость смещения края поглощения в CdGa_2S_4 .

В заключение авторы выражают благодарность Ф.М. Гашимзаде за полезные советы при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] Т.Г. Керимова. Автореф. докт. дис. (Баку, 1986).
- [2] Л.М. Сусликов, З.П. Гадьмаши, Д.Щ. Ковач, В.Ю. Сливка. ФТП, 143 (1982).
- [3] Т.Г. Керимова, Ш.С. Мамедов, И.А. Мамедова. Неорг. матер., 29, № 7 (1993).
- [4] N.I. Fan. Phys. Rev., 82, 900 (1951).
- [5] M.A. Aldzhanov, D.A. Guseinov, R.K. Veliev, Phys. St. Sol. (a), 86, K19 (1984).
- [6] П.И. Бабюк, В.Ф. Дону, В.Ф. Житарь, Г.Ф. Мочарнюк. Изв. АН. МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, № 2, 72 (1981).
- [7] C. Rincon. J. Phys. Chem. Sol., 49, 391 (1988).
- [8] Tu. Hailing, G.A. Saunders, W.A. Lambson, R.S. Fegolson. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 15, 1399 (1982).
- [9] V.J. Chizikov, V.L. Panyutin, B.E. Ponedelnikov, A.E. Rosenon. J. Physique, 42, 1003 (1981).
- [10] M. Quintero, R. Towar, C. Bellabarba, J.C. Woolley. Phys. St. Sol. (b), 162, 517 (1990).
- [11] M. Cubo, S. Shirakava, J. Naudi. Phys. Lett., 90A, 97 (1982).
- [12] A. Manogian, A. Leclerc. Phys. St. Sol. (b), 92, K23 (1979).
- [13] M. Quintero, B.D. Marks, J.C. Woolley. J. Appl. Phys., 66, 2402 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

Deformation potentials of band extrema $\Gamma(000)$ in CdGa_2S_4

T.G. Kerimova, Sh.S. Mamedov, I.A. Mamedova

Institute of Physics,
Academy of Sciences of Azerbaijan,
370143 Baku, Azerbaijan

Abstract For a ternary CdGa_2S_4 compound are found the values of contributions due to the lattice dilatation $(dE/dT)_L$ and the electron-phonon interaction $(dE/dT)_{\text{eph}}$ into the temperature coefficient of the absorption edge. The valence and conduction bands deformation potentials are also determined: $c_h = 10.9$ and $c_l = 12.3$ eV, respectively.