

Влияние деформации решетки и фазовых переходов на электронные спектры слоистых полупроводников $TiGaS_2$, $TiGaSe_2$ и $TlInS_2$

© Т.Г. Мамедов*, Р.А. Сулейманов*,**

* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан
E-mail: mamedov-tofig@azdata.net

** Бакинский государственный университет,
370148 Баку, Азербайджан
E-mail: rauf_suleymanov@aznetmail.com

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2002 г.)

Изучен ряд деформационных эффектов в электронных спектрах слоистых полупроводников $TiGaS_2$, $TiGaSe_2$ и $TlInS_2$. Показано, что изменения ширины запрещенной зоны указанных полупроводников при приложении гидростатического и одноосного давлений в результате теплового расширения и изменения состава можно описать в рамках единой модели деформационного потенциала. Основная особенность этой модели — наличие деформационных потенциалов, имеющих разные знаки — характерна и для других полупроводников, имеющих слоистую структуру. Построение модели деформационного потенциала позволило установить необычный характер деформации кристаллической решетки исследованных полупроводников с давлением в непосредственной близости от фазовых переходов.

Работа финансировалась Институтом физики Национальной академии наук Азербайджана.

Полупроводники $TiGaS_2$, $TiGaSe_2$ и $TlInS_2$ кристаллизуются в слоистой структуре и, согласно имеющимся данным, имеют моноклинную решетку при комнатной температуре и атмосферном давлении [1–5]. Параметры элементарной ячейки указанных кристаллов таковы, что их можно рассматривать как кристаллы квазитетрагональной сингонии. Более того, из-за отсутствия анизотропии в плоскости слоев было показано [6,7], что при рассмотрении упругих и тепловых свойств можно пользоваться выражениями теории упругости, справедливыми для случая гексагональной симметрии. Наибольшее внимание было уделено исследованию фазовых переходов (ФП) в кристаллах изучаемого семейства. По крайней мере в случае кристаллов $TlInS_2$ и $TiGaSe_2$ в настоящее время можно считать надежно установленным, что с понижением температуры от комнатной кристаллы $TlInS_2$ и $TiGaSe_2$ переходят вначале в несоизмерную фазу ($T_i \approx 216$ К в $TlInS_2$ и $T_i \approx 120$ К в $TiGaSe_2$), а затем в соразмерную сегнетофазу ($T_c \approx 202$ К в $TlInS_2$ и $T_c \approx 107$ К в $TiGaSe_2$) с учетверением элементарной ячейки вдоль оси „С“ [8,9]. Исследования влияния гидростатического давления на различные физические свойства изучаемых кристаллов также свидетельствуют о возможности существования в них ФП под давлением [10–15]. Изучению поведения различных физических параметров при ФП с давлением и температурой посвящено очень много работ (см., например [3,5–17]), вместе с тем ясной картины влияния различных внешних воздействий на электронную зонную структуру указанного класса полупроводников не построено, несмотря на наличие данных об оптических свойствах вблизи края фундаментального поглощения и даже на расчеты зонной структуры [11,14,16–18]. Построение модели деформационных явлений в слоистых кристаллах $TiGaS_2$,

$TiGaSe_2$ и $TlInS_2$ явилось главной целью настоящих исследований. Помимо получения дополнительных данных об особенностях электронной структуры построение такой модели позволило с новой точки зрения взглянуть на механизмы деформации, происходящей в $TlInS_2$ и $TiGaSe_2$ с изменением температуры и давления.

1. Модель деформационного потенциала в слоистых полупроводниках $TiGaS_2$, $TiGaSe_2$ и $TlInS_2$

Подытожим прежде всего результаты исследований, посвященных деформационным эффектам в электронных спектрах указанных кристаллов (для краткости будем далее называть их слоистыми кристаллами типа $TlMeX_2$).

1) В [19] было обнаружено необычное поведение энергетического положения экситона в $TiGaS_2$ с изменением температуры: в широкой области температур 4.2–200 К (пока в спектрах поглощения регистрировался экситонный пик) экситонный пик смещался в сторону больших энергий с ростом температуры, при этом величина сдвига в этом интервале температур составила ~ 50 meV (рис. 1).

Поскольку такое поведение, скорее всего, связано с вкладом деформации решетки в изменение ширины запрещенной зоны (E_g), был сделан вывод о том, что в $TiGaS_2$ тепловое расширение вносит доминирующий вклад в изменение E_g с температурой. Кривые теплового расширения в направлениях, параллельном ($\alpha_{||}$) и перпендикулярном (α_{\perp}) слоям для $TiGaS_2$, а также $TiGaSe_2$ и $TlInS_2$, измеренные в [20–22], приведены

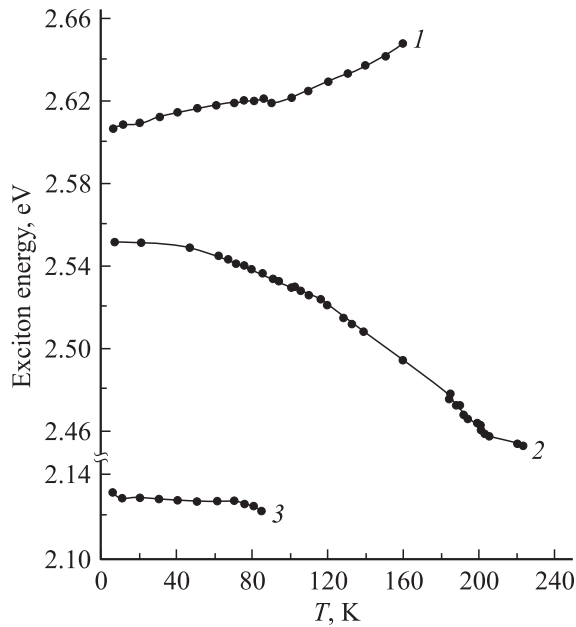


Рис. 1. Температурные зависимости энергии экситона в TiGaS_2 (1) [19], TIInS_2 (2) [16] и TiGaSe_2 (3) [19].

на рис. 2. Как видно из рис. 2, все три кристалла характеризуются значительным тепловым расширением, в особенности в направлении, перпендикулярном слоям. Тепловое расширение в плоскости слоев в TiGaSe_2 при низких температурах ($T < 100$ K) существенно отличается от $\alpha_{\parallel}(T)$ в кристаллах TiGaS_2 и TIInS_2 . Пики на кривых $\alpha_{\perp}(T)$ и $\alpha_{\parallel}(T)$ соответствуют температурам ФП, о которых говорилось выше.

Обращает на себя внимание явное различие во вкладе теплового расширения в изменение E_g с температурой в TiGaS_2 , с одной стороны, и в TiGaSe_2 и TIInS_2 — с другой: даже с учетом отличия в поведении $\alpha_{\parallel}(T)$ в TiGaSe_2 E_g с изменением температуры в TiGaS_2 и TIInS_2 ведут себя существенно иначе, чем в TiGaS_2 (рис. 1). На первый взгляд, это различие заставляет усомниться в близости зонных структур слоистых кристаллов TI MeX_2 , по крайней мере в близости деформационных эффектов в них. Как будет показано далее, этот вывод неточен: при температурах, при которых все три кристалла имеют одну и ту же кристаллическую структуру, их зонные структуры близки и описываются близкими деформационными потенциалами. Различие в поведении $E_g(T)$ в области низких температур обусловлено тем, что TiGaSe_2 и TIInS_2 в отличие от TiGaS_2 претерпевают с понижением температуры ФП.

2) В [11] изучено влияние гидростатического давления на край оптического поглощения всех трех кристаллов при комнатной температуре. Поведение барического коэффициента ширины запрещенной зоны (dE_g/dP) анализировалось путем построения из спектров краевого поглощения зависимостей $E(P)_{\alpha=\text{const}}$ для различных значений коэффициентов поглощения (α). Показано, что

при небольших давлениях ($P < 0.5$ GPa) во всех трех кристаллах dE_g/dP отрицательно (рис. 3), что типично практически для всех кристаллов, имеющих слоистую структуру [23]. С повышением давления, однако, поведение dE_g/dP становится существенно различным: в TIInS_2 в окрестности $P \approx 0.59$ GPa dE_g/dP меняет знак с отрицательного на положительный (рис. 3) и остается таким до $P \sim 0.9$ GPa, после чего вновь меняет знак на отрицательный, но существенно растет по абсолютному значению $dE_g/dP \approx -22.0 \cdot 10^{-11}$ eV · Pa⁻¹ ($dE_g/dP \approx -8.5 \cdot 10^{-11}$ eV · Pa⁻¹ при $P < 0.5$ GPa).

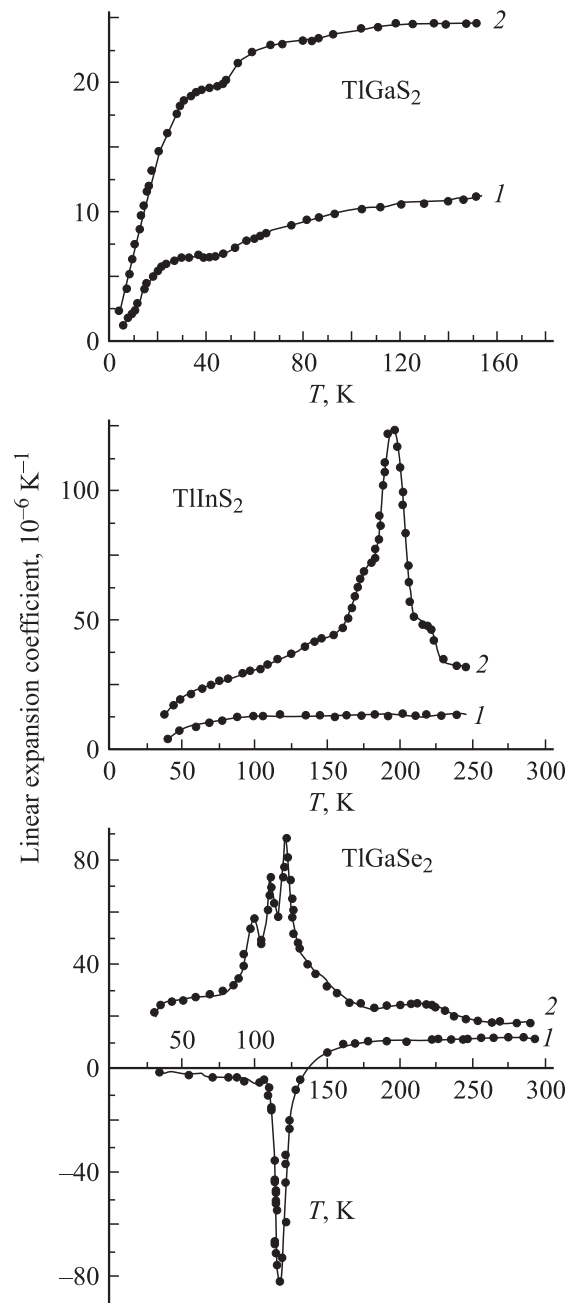


Рис. 2. Линейные коэффициенты теплового расширения для TiGaS_2 , TIInS_2 и TiGaSe_2 в направлениях, параллельном (1) и перпендикулярном (2) плоскости слоев [20–22].

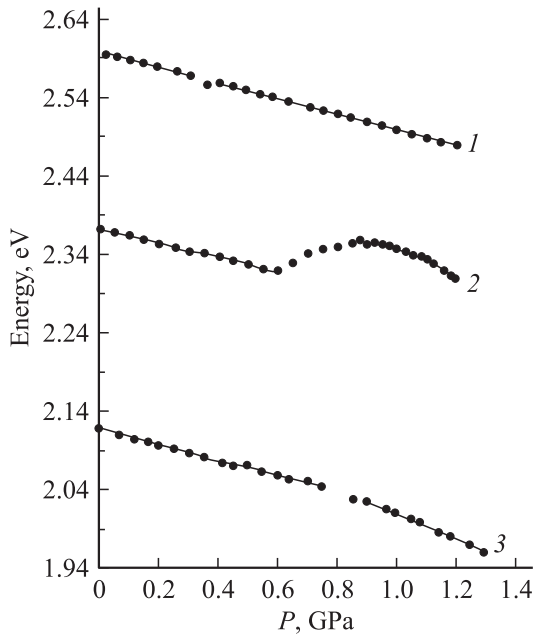


Рис. 3. Зависимости $E(P)_{\alpha=\text{const}}$ для кристаллов TlGaSe_2 (1), TlInS_2 (2) и TlGaSe_2 (3) [11] при $T = 300$ К для различных значений коэффициента поглощения α (cm^{-1}): 1 — 600; 2 — 180; 3 — 270.

В TlGaSe_2 эта величина составляет $dE_g/dP \approx -12.5 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{Pa}^{-1}$ и остается такой вплоть до $P \approx 0.92$ GPa, после чего резко растет по абсолютному значению $dE_g/dP \approx -20.0 \cdot 10^{11} \text{ eV} \cdot \text{Pa}^{-1}$, не меняя знака. В TlGaS_2 $dE_g/dP \approx -7.26 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{Pa}^{-1}$ и практически не меняется во всем исследованном интервале давлений.

В [14,15] установлено, что и в TlInS_2 , и в TlGaSe_2 резкие изменения характера поведения барического коэффициента, описанные выше, сопровождаются тепловыми эффектами, свидетельствующими о возможности протекания в них ФП с давлением.

Отсутствие данных о деформационных потенциалах в слоистых кристаллах типа TlGaSe_2 не позволило интерпретировать результаты экспериментов по влиянию давления на зонную структуру и объяснить столь разное поведение барических коэффициентов с давлением в TlGaS_2 , TlInS_2 и TlGaSe_2 .

3) В [24] исследовано влияние одноосного, перпендикулярного слоям давления на экситонные спектры TlGaS_2 и TlGaSe_2 при низких температурах (4.2–100 К). Показано, что в обоих кристаллах $dE_g/dP \approx -3 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{Pa}^{-1}$ и не меняются с температурой, как это наблюдалось в слоистых полупроводниках группы A_3B_6 : GaSe, GaS и InSe [23].

Как видно из перечисленных выше данных, деформационные эффекты в слоистых кристаллах группы TlMeX_2 имеют и общие, и сильно различающиеся черты. Далее приводится модель, которая позволяет с единых позиций описать деформационные эффекты во всех трех исследованных кристаллах и указать причины наблюдающихся различий в них.

Введем два деформационных потенциала D_{\parallel} и D_{\perp} , описывающих изменение E_g с деформацией, и будем считать, что изменение E_g при деформации равно

$$\Delta E_g = D_{\perp} U_{\perp} + 2D_{\parallel} U_{\parallel}, \quad (1)$$

где U_{\perp} и U_{\parallel} — относительные деформации в направлениях, перпендикулярном и параллельном слоям соответственно. Эта простая модель позволила описать всю совокупность деформационных эффектов в слоистых кристаллах группы A_3B_6 [23] и выявить особенности таких эффектов, связанные со специфической слоистой структурой.

Для определения D_{\parallel} и D_{\perp} необходимы результаты по крайней мере двух деформационных экспериментов. В качестве одного из них мы выбрали результаты влияния гидростатического давления на E_g . Пользоваться результатами влияния одноосного давления на E_g при низких температурах не следует, что в слоистых кристаллах барические коэффициенты ширины запрещенной зоны сильно зависят от температуры [23]. В GaSe, GaS, InSe наблюдалось даже изменение знака dE_g/dP с температурой. Как будет показано далее, эти особенности свойственны и для слоистых кристаллов TlMeX_2 , поэтому низкотемпературные ($T = 4.2$ К) деформационные потенциалы могут сильно отличаться от высокотемпературных ($T = 300$ К).

Поскольку основной целью настоящих исследований являлась попытка построения единой модели, общей для всех трех кристаллов, мы оценили деформационные потенциалы D_{\parallel} и D_{\perp} по результатам экспериментов, где изучалось влияние гидростатического давления на край поглощения TlInS_2 и TlGaSe_2 , полагая, что величины D_{\parallel} и D_{\perp} являются общими для них. При этом мы учли также, что именно для указанных двух кристаллов были определены упругие постоянные (C_{ij}) (см. таблицу) и их поведение с температурой [6].

Отметим, что в отличие от TlInS_2 , в котором край поглощения формируется за счет прямых переходов, в TlGaSe_2 , согласно ряду работ, в формировании края поглощения принимают участие и непрямые переходы. Однако, согласно [19], в той геометрии эксперимента, в которой изучалось влияние гидростатического давления на край поглощения TlGaSe_2 , непрямые переходы не наблюдаются. Таким образом, барические коэффициенты, использованные нами для TlInS_2 и TlGaSe_2 ,

Параметры решетки и значения упругих констант в TlGaS_2 , TlGaSe_2 и TlInS_2

Кристаллы	Параметры решетки,			Значения упругих констант,			
	Å [1–3]			10^{10} Pa [6]			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	C_{11}	C_{12}	C_{33}	C_{44}
TlGaS_2	10.29	10.29	15.28	—	—	—	—
TlGaSe_2	10.77	10.77	15.64	6.42	3.88	4.37	0.5
TlInS_2	10.95	10.95	15.14	4.49	3.05	3.99	0.5

относятся к прямым переходам. Простые расчеты позволили получить следующие значения: $D_{\parallel} = -7.3$ eV и $D_{\perp} = 11.9$ eV. Отметим, что, как уже указывалось выше, при определении относительных деформации U_{\parallel} и U_{\perp} можно воспользоваться выражениями теории упругости, справедливыми для кристаллов гексагональной сингонии:

$$U_{\perp} = -\frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2} \cdot P,$$

$$U_{\parallel} = -\frac{C_{33} - C_{13}}{(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2 \cdot C_{13}^2} \cdot P. \quad (2)$$

При расчетах необходимо значение величин упругой постоянной C_{13} , значения которых в TlInS_2 и TlGaSe_2 известны не были, поскольку определение именно этой константы в слоистых кристаллах сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. О важной роли упругой постоянной C_{13} в физических свойствах кристаллов TlInS_2 и TlGaSe_2 речь будет идти далее, здесь же укажем, что при комнатной температуре и малых давлениях величина C_{13} примерно одинакова практически во всех слоистых кр[Аисталлах [23]. Мы приняли при расчетах значение $C_{13} = 1.5 \cdot 10^{10}$ Па.

Попытаемся с помощью полученных значений деформационных потенциалов описать результаты других деформационных экспериментов. Обратимся прежде всего к оценке вклада теплового расширения в изменение E_g с температурой. Ограничимся температурным интервалом 4.2–100 К, полагая, что вклад электрон-фононного взаимодействия в этом интервале невелик. Согласно оценкам, в случае TlGaS_2 тепловое расширение должно приводить к росту E_g с ростом температуры на величину ~ 20 meV, что хорошо согласуется с экспериментом. В TlGaSe_2 сдвиг E_g должен был бы составить $\sim +25$ meV, так как тепловое расширение в плоскости слоев в интересующем нас температурном интервале мало. В TlInS_2 расчет дает $\Delta E_g \approx +25$ meV. Таким образом, в случае последних двух кристаллов расчеты изменений E_g существенно отличаются от опытных данных. Можно показать, однако, что это несоответствие не обусловлено ошибкой в определении D_{\parallel} и D_{\perp} . Действительно, уже отмечалось, что в отличие от TlGaS_2 и TlGaSe_2 и TlInS_2 в интервале температур 4.2–100 К находятся в сегнетофазе, испытав ФП при понижении температуры соответственно при 107 и 202 К. В [19] показано, что замещение всего 10% селена в TlGaSe_2 серой приводит к тому, что поведение E_g с температурой, свойственное TlGaS_2 , меняется и становится таким же, как в TlGaS_2 . Одновременно в [25] показано, что замещение селена серой в TlGaSe_2 приводит к понижению температуры сегнетоэлектрического ФП и полному исчезновению особенностей, свидетельствующих о ФП при концентрациях серы $\geq 25\%$. Каким образом меняется зонная структура TlGaSe_2 и TlInS_2 при ФП, неизвестно, однако, по-видимому, можно утверждать, что именно ФП являются причиной изменения хода зависимости $E_g(T)$ при низких температурах.

Рассмотрим еще один деформационный эффект и оценим изменение E_g в системе твердых растворов $\text{TlGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, считая изменение величины x в этой системе эффективной „деформацией“. Простые оценки с использованием определенных выше значений деформационных потенциалов и параметров элементарной ячейки этих кристаллов показывают, что „сжатие“ TlGaSe_2 при переходе к TlGaS_2 (см. таблицу) должно вести к росту E_g на величину 0.4 eV, что очень близко к имеющимся данным [19].

Можно, таким образом, заключить, что деформационные потенциалы D_{\parallel} и D_{\perp} , определенные выше, достаточно хорошо объясняют результаты по крайней мере четырех независимых экспериментов: влияния гидростатического давления на E_g в TlInS_2 и TlGaSe_2 , роста E_g с температурой в TlGaS_2 и поведения E_g с составом в твердых растворах $\text{TlGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$.

До сих пор мы не рассматривали необычного поведения ширины запрещенной зоны с давлением и различий в таком поведении в TlGaSe_2 и TlInS_2 (рис. 3). Отметим прежде всего, что мы сосредоточим внимание на изменении dE_g/dP в области $P \approx 0.59$ GPa в TlInS_2 и в области $P \approx 0.92$ GPa в TlGaSe_2 . Поведение dE_g/dP в области $P \approx 0.9$ GPa в TlInS_2 (рис. 3) рассматривать не будем, так как при $P \approx 0.9$ GPa край поглощения TlInS_2 видоизменяется [11,14]. Согласно [11,14], эта трансформация обусловлена тем что при давлении выше 0.9 GPa роль потолка валентной зоны или дна зоны проводимости начинает играть новая зона, которая сдвигается с ростом давления быстрее, чем соответственно один из указанных экстремумов. Подчеркнем, что в области анализируемых нами давлений край поглощения и TlInS_2 , и TlGaSe_2 формируется переходами между одними и теми же экстремумами. Для оценки изменений dE_g/dP с давлением необходимо знание изменений упругих постоянных с давлением, что в слоистых кристаллах TlMeX_2 не изучено. Тем не менее попытаемся построить хотя бы качественную картину изменения барических коэффициентов с давлением, опираясь на результаты исследований других слоистых кристаллов. Как уже отмечалось, для слоистых полупроводников весьма характерно сильное изменение барических коэффициентов с давлением и температурой [23]. Это обусловлено высокой чувствительностью к давлению и температуре упругих констант, описывающих слабое межслоевое взаимодействие (в слоистых кристаллах гексагональной симметрии — это упругие постоянные C_{33} , C_{13} и C_{44}).

Кроме того, в слоистых полупроводниках группы A_3B_6 , так же как и в изучаемых нами кристаллах, деформационные потенциалы D_{\parallel} и D_{\perp} имеют противоположные знаки: уменьшение расстояния между слоями при сжатии кристалла ведет к уменьшению E_g , а сжатие слоев — к росту. В результате с ростом давления и относительно более быстрого роста „межслоевых“ упругих постоянных отрицательный вклад в изменение E_g убывает и итоговый барический коэффициент растет: в кристаллах GaSe и GaS dE_g/dP даже меняет знак

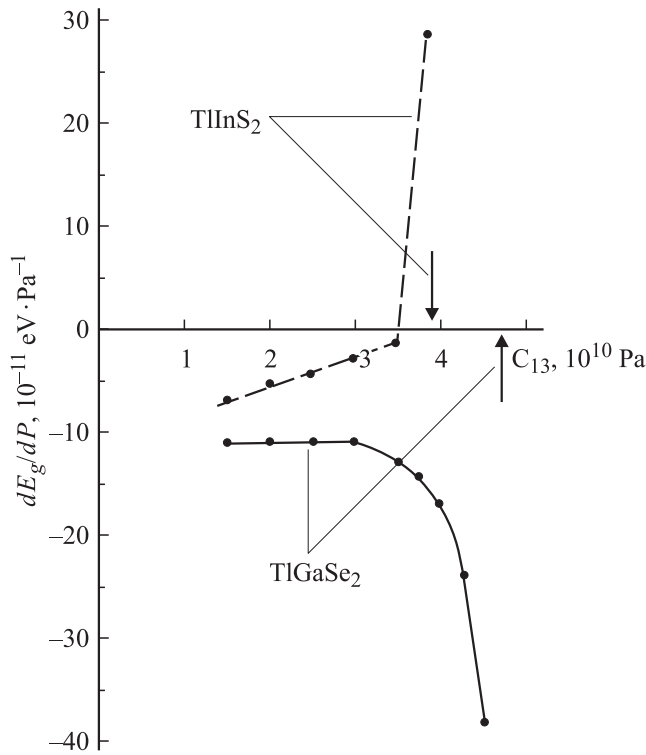


Рис. 4. Зависимости значений барических коэффициентов ширины запрещенной зоны кристаллов TlInS₂ и TlGaSe₂ от величины упругой постоянной C_{13} . Стрелками указаны значения C_{13} , при которых кристаллы могут претерпевать ФП.

с отрицательного на положительный [23]. По той же причине в кристаллах группы A_3A_6 происходит перемена знака барического коэффициента при понижении температуры.

Для построения качественной картины изменения барического коэффициента ширины запрещенной зоны предположим, что из всех упругих постоянных, описывающих деформацию слоистых кристаллов $TlMeX_2$, наиболее чувствительна к давлению константа C_{13} , хотя C_{33} также может меняться с давлением. Используя деформационные потенциалы $D_{||}$ и D_{\perp} , определенные выше, мы построили зависимость значений барических коэффициентов от величины C_{13} для TlInS₂ и TlGaSe₂ (рис. 4). Как видно из рис. 4, даже такая грубая модель дает правильное качественное и даже количественное поведение dE_g/dP при изменении давления. Действительно, видно, что с ростом C_{13} (т.е. с ростом давления) dE_g/dP в TlInS₂ меняет знак при давлениях, когда упругая постоянная C_{13} приближается к величине $\sim 3.75 \cdot 10^{10}$ Па. В отличие от TlInS₂ в TlGaSe₂ наблюдается другая картина: величина dE_g/dP достаточно слабо меняется с ростом C_{13} , а затем резко растет по абсолютной величине, не меняя знака при стремлении C_{13} к величине $\sim 4.3 \cdot 10^{10}$ Па. Причина столь различного поведения dE_g/dP с давлением в TlInS₂ и TlGaSe₂ легко объяснима. Действительно, из выражений (2) для относительных деформаций $U_{||}$ и U_{\perp} видно, что в TlInS₂ с

ростом C_{13} и приближения его к величине $(C_{11} + C_{12})/2$ U_{\perp} стремится к нулю, в то время как $U_{||}$ отлично от нуля. В TlGaSe₂ в силу его большей по сравнению с TlInS₂ анизотропии $(C_{11} + C_{12})/2 > C_{33}$, поэтому с ростом C_{13} к нулю стремится $U_{||}$, при этом $U_{\perp} \neq 0$. В первом случае (TlInS₂) при приближении значения C_{13} к величине $(C_{11} + C_{12})/2$ вклад в изменение E_g с давлением деформации слоя оказывается доминирующим и dE_g/dP меняет знак с отрицательного на положительный. В TlGaSe₂, напротив, с ростом давления первой приближающейся к нулю деформацией оказывается $U_{||}$, поэтому значение dE_g/dP резко растет по абсолютной величине, оставаясь отрицательным. Упругие константы TlGaSe₂ неизвестны, но, судя по величине параметров ячейки, упругие постоянные этого кристалла по величине еще больше, чем в TlGaSe₂. Это означает, что изменения барического коэффициента в этом кристалле с давлением можно достичь при больших по сравнению с TlGaSe₂ (и тем более по сравнению с TlInS₂) давлениях. Этот вывод также находится в согласии с экспериментом.

Еще один важный вывод заключается в том, что особенности в поведении барических коэффициентов в TlInS₂ и TlGaSe₂ наблюдаются при значениях C_{13} , которые приближают кристаллы к порогу устойчивости, определенному из условия

$$(C_{11} + C_{12}) \cdot C_{33} - 2C_{13}^2 \geq 0. \quad (3)$$

Поэтому приведенные выше оценки подводят к выводу о том, что резкие изменения в поведении барических коэффициентов в TlInS₂ и TlGaSe₂ могут сопровождаться потерей устойчивости или, иными словами, ФП, что также находится в согласии с экспериментом.

Описанная в разд. 2 модель деформационного потенциала, несмотря на простоту, позволила объяснить результаты многих экспериментов, в которых электронный спектр слоистых кристаллов типа $TlMeX_2$ менялся в результате разных типов деформации.

Главная особенность модели — наличие деформационных потенциалов, имеющих разные знаки и возможность изменения относительных вкладов деформаций $U_{||}$ и U_{\perp} с давлением и температурой. Эффекты, связанные с изменением барических коэффициентов с давлением, мы рассмотрели. Легко показать, что хотя изменений знаков dE_g/dP с температурой в слоистых кристаллах $TlMeX_2$ не наблюдалось, в них эффект одноосного, перпендикулярного слоям сжатия сильно зависит от температуры. Действительно, пользуясь определенными выше значениями деформационных потенциалов $D_{||}$ и D_{\perp} , легко показать, что при одноосном сжатии, перпендикулярном слоям, должны были бы наблюдаться барические коэффициенты $dE_g/dP = -34 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{Pa}^{-1}$ и $dE_g/dP = -41 \cdot 10^{-11} \text{ eV} \cdot \text{Pa}^{-1}$ для TlGaSe₂ и TlInS₂ соответственно. Эти величины по абсолютному значению более чем на порядок превышают экспериментально определенные при низких температурах [24]. Так же,

как в случае кристаллов A_3B_6 , приходится предполагать, что с уменьшением температуры роль изменения межслоевых расстояний при деформации кристаллов существенно уменьшается. В кристаллах A_3B_6 это приводит к перемене знака барического коэффициента ширины запрещенной зоны с отрицательного на положительный, в кристаллах типа $TlMeX_2$ знак dE_g/dP не меняется, но существенно уменьшается по абсолютной величине.

В целом можно констатировать, что деформационные эффекты в слоистых кристаллах $TlMeX_2$ и кристаллах группы A_3B_6 имеют много общих черт. Связано это, по-видимому, с тем, что основная особенность зонной структуры кристаллов группы A_3B_6 характерна и для кристаллов $TlMeX_2$. Эта особенность заключается в том, что потолок валентной зоны и дно зоны проводимости слоистого полупроводника расщепляются при учете взаимодействия между слоями [23], и уменьшение расстояний между ними, увеличивая расщепление, ведет к итоговому уменьшению E_g , т.е. к положительному знаку деформационного потенциала D_{\perp} . Вместе с учетом отрицательного знака D_{\parallel} становятся понятными многие особенности деформационных эффектов в слоистых кристаллах: отрицательный знак барического коэффициента ширины запрещенной зоны при комнатной температуре и малых давлениях, относительно малые по абсолютному значению величины dE_g/dP и их сильная зависимость от температуры и давления. Как видно, зонная структура кристаллов $TlMeX_2$ также обладает многими особенностями, свойственными слоистым полупроводникам.

Обратим еще раз внимание на факт различного поведения при изменении давления барических коэффициентов в $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$. Перемена знака dE_g/dP с давлением, наблюдающаяся в $TlInS_2$, не является необычной: этот эффект типичен для слоистых полупроводников группы A_3B_6 и обусловлен относительно более быстрым ростом вклада деформации слоя в изменении E_g с давлением по сравнению с уменьшением межслоевых расстояний. Удивительно, скорее, поведение dE_g/dP в $TlGaSe_2$: резкий рост по абсолютной величине с сохранением отрицательного знака. Подчеркнем, что это поведение можно объяснить, лишь предполагая рост с давлением упругой постоянной C_{13} и приближение ее к упругой постоянной C_{33} . Напомним теперь, что сильный рост упругой постоянной C_{13} и приближение ее к упругой постоянной C_{33} наблюдался в $TlGaSe_2$ с понижением температуры [6]. В частности, именно этим объясняется особенность поведения коэффициента линейного расширения в плоскости слоев $TlGaSe_2$, продемонстрированная на рис. 2. В [7] было показано, что резкий отрицательный пик на кривой $\alpha_{\parallel}(T)$, наблюдающийся при ФП в $TlGaSe_2$, и отрицательное тепловое расширение в широкой области температур являются следствием резкого роста упругой постоянной C_{13} и приближением ее к упругой постоянной C_{33} с понижением температуры. Таким образом, необычный рост упругой постоянной C_{13} с температурой характерен

для $TlGaSe_2$, и сделанное нами предположение об аналогичном поведении этой упругой постоянной с давлением не является неожиданным.

Список литературы

- [1] D. Muller, F.E. Poltman, H.Z. Hahn. *Naturforsch.* **29b**, 1, 117 (1974).
- [2] D. Muller, H.Z. Hahn. *Anorg. Allg. Chem.* **438**, 1, 258 (1978).
- [3] K.R. Allakhverdiyev, T.G. Mamedov, B.G. Akinoglu, Sh.S. Ellialtioglu. *Turkish J. Phys.* **18**, 1, 1 (1994).
- [4] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C.I. Carlone, A. Werner, S. Ves, H.G. von Schnering. *Phys. Rev. B* **26**, 6, 3211 (1982).
- [5] K.A. Yee, T.A. Albright. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 17, 6474 (1991).
- [6] Р.А. Сулейманов, М.Ю. Сеидов, Ф.М. Салаев. *ФТТ* **33**, 6, 1797 (1991).
- [7] Н.А. Абдуллаев, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов. *ФНТ* **27**, 8, 915 (2001).
- [8] С.Б. Вахрушев, В.В. Жданова, Г.Е. Квятковский, Н.М. Окунева, К.Р. Аллахвердиев, Р.А. Алиев, Р.М. Сардарлы. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 6, 291 (1984).
- [9] D.F.Mc. Morrow, R.A. Cowley, P.O. Hatton, J. Banys. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2**, 16, 3699 (1990).
- [10] E.A. Vinogradov, G.N. Zhizhin, N.N. Melnik, S.I. Subbotin, V.V. Panfilov, K.R. Allakhverdiyev, E.Yu. Salaev, R.Kh. Nani. *Phys. Stat. Sol. (b)* **95**, 1, 383 (1979).
- [11] K.R. Allakhverdiyev, T.G. Mamedov, V.V. Panfilov, M.M. Shukurov, S.I. Subbotin. *Phys. Stat. Sol. (b)* **131**, 1, k23 (1985).
- [12] К.Р. Аллахвердиев, А.И. Баранов, Т.Г. Мамедов, В.А. Сандлер, Я.Н. Шарифов. *ФТТ* **30**, 6, 1751 (1988).
- [13] E. Bairamova, K.R. Allakhverdiyev, B.G. Akinoglu, T. Arai, T.G. Mamedov. *Turkish J. Phys.* **18**, 4, 497 (1994).
- [14] К.Р. Аллахвердиев, Т.Г. Мамедов, М.М. Тагиев. *Физика и техника высоких давлений. Сб. науч. тр. Наук. думка, Киев* (1988). Вып. 28. С. 1.
- [15] К.Р. Аллахвердиев, Т.Г. Мамедов, Г.И. Пересада, Е.Г. Понятовский, Я.Н. Шарифов. *ФТТ* **27**, 3, 927 (1985).
- [16] К.Р. Аллахвердиев, С.С. Бабаев, Н.А. Бахышов, Т.Г. Мамедов, Э.Ю. Салаев. *ФТП* **18**, 7, 1307 (1984).
- [17] K.R. Allakhverdiyev, M.A. Aldzanov, T.G. Mamedov, E.Yu. Salaev. *Solid State Commun.* **58**, 5, 295 (1986).
- [18] S.G. Abdullaeva, N.T. Mamedov, S.S. Orudzhev. *Phys. Stat. Sol. (b)* **119**, 1, 41 (1983).
- [19] S.G. Abdullaeva, G.L. Belenkii, N.T. Mamedov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **102**, 1, 19 (1980).
- [20] Н.А. Абдуллаев, К.Р. Аллахвердиев, Г.Л. Беленкий, Т.Г. Мамедов, Р.А. Сулейманов, Я.Н. Шарифов. *Докл. АН Азерб. ССР* **XLI**, 12, 21 (1985).
- [21] G.L. Belenkii, S.G. Abdullaeva, A.B. Solodukhin, R.A. Suleymanov. *Solid State Commun.* **44**, 12, 1613 (1982).
- [22] G.L. Belenkii, T.G. Mamedov, N.D. Abdullaev, K.R. Allakhverdiyev, R.A. Suleymanov, Ya.N. Sharifov. *Solid State Commun.* **53**, 7, 601 (1985).
- [23] Г.А. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов. *УФН* **155**, 1, 89 (1988).
- [24] S.G. Guseynov, G.D. Guseynov, N.Z. Gasanov, S.B. Kyazimov. *Phys. Stat. Sol. (b)* **133**, 1, k25 (1986).
- [25] А.А. Волков, Ю.В. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сардарлы. *ФТТ* **26**, 9, 2754 (1984).