

ВПЛИВ ЗСУВОВИХ ДЕФОРМАЦІЙ ТА ДОМІШОК ВПРОВАДЖЕННЯ НА ЗАКОНИ ДИСПЕРСІЇ НОСІЇВ СТРУМУ В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ In_4Se_3

І.В. Сліпучіна, Л.Ю. Хархаліс, І.В. Берча

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Раніше нами розроблена теорія впливу деформацій на закони дисперсії кристалів з неоднорідним зв'язком застосована до дослідження законів дисперсії деформованого In_4Se_3 . Показано, що зсувові деформації типу ϵ_{xy} (ϵ_{xz})

приводять до додаткових членів у секулярній матриці $D(\vec{k})$, записаної для взаємодіючих валентної зони і зони провідності кристалу, і в результаті, до зміщення екстремумів $E(\vec{k})$ в близьке оточення точки Γ з утворенням низькоенергетичної непараболічності. Проведені дослідження дають можливість краще зрозуміти природу виявленої при *ab initio* розрахунках трансформації низькоенергетичної непараболічності $E(\vec{k})$, викликаної домішками впровадження.

ВСТУП

Складні низькосиметричні кристали, серед яких широкий клас складають шаруваті і ланцюгові, характеризуються великою кількістю атомів в елементарній комірі. Внаслідок сильної анізотропії хімічного зв'язку в таких кристалах їхні спектри елементарних збуджень є багатодолинними та характеризуються різною шириною прямих та непрямих заборонених проміжків у напрямку паралельному та перпендикулярному до напрямку слабого зв'язку [1]. Крім того, вони формуються з так званих фізичних мінімальних комплексів зон (МКЗ) [2], які одержуються накладанням окремих МКЗ з меншою кількістю віток, утворюючи давидівські дублети [3].

Різка анізотропія сил взаємодії між атомами різних площин приводить до суттєвої відмінності між величинами пружних констант в ланцюжкових та шаруватих кристалах в різних кристалографічних напрямках. Така анізотропія пружних властивостей сильно анізотропних кристалів відображається в полях статичних зміщень, створюваних зовнішніми тисками або дефектами. Внаслідок сильної анізотропії хімічного зв'язку прикладання зов-

нішніх напружень приводить до суттєво різної величини зміщення атомів окремих шарів (ланцюжків) та зміщення атомів в межах одного шару (ланцюжка) [4]. З іншого боку, створюване дефектом поле деформацій в сильно анізотропному кристалі може бути настільки значним, що для оцінки величини атомних зміщень використовується континуальний підхід [5], так як зміщення атомів різних структурних одиниць стають практично однаковими. Очевидно, що саме це є причиною того, що вплив дефектів на гратку сильно анізотропного кристалу ототожнюється із зовнішнім тиском [2, 6, 7].

Наявність чужорідних атомів у вандерваальсівській щілині в шаруватих структурах приводить до суттєвого спотворення структури кристалу в околі дефекту та деформації його гратки в цілому, а це в свою чергу приводить до істотних змін в зонному спектрі кристала-матриці. Отже, можна спробувати розглянути вплив домішок впровадження на енергетичний спектр сильно анізотропних кристалів через призму дослідження його трансформації під впливом деформацій. З цієї метою ми провели дослідження впливу зсувових деформацій на енергетичний спектр шаруватого кристалу In_4Se_3

(D_{2h}^{12}), а також *ab initio* розрахунки зонної структури кристалу при інтеркалюванні.

Елементарна комірка кристалу In_4Se_3 містить 28 атомів, що формують два трансляційно-нееквівалентні гофровані шари. Всередині цих структурних одиниць домінують ковалентні зв'язки між атомами *In* і *Se* та особливого типу змінно-ковалентні зв'язки між атомами *In* в комплексі $(In_3)^{5+}$. Шари орієнтовані перпендикулярно до напрямку кристалографічної осі \vec{a}_1 і розділені ван-дерваальсівським простором, в якому розміщені іони In^+ . Наслідком такої специфічної структури та особливостей хімічного зв'язку в шаруватому кристалі In_4Se_3 є реалізація особливих законів дисперсії з низькоенергетичною непараболічністю в околі точки Γ ЗБ, які місять четверті степені компонент хвильового вектора [2,8,9]:

$$E(\vec{k}) = A + Bk^2 + Ck^4 \quad (1)$$

ЗАКОН ДИСПЕРСІЇ НОСІЇВ ЗАРЯДУ ДЛЯ ДЕФОРМОВАНОГО In_4Se_3

Особливості перебудови енергетичного спектру кристалів з виділеними структурними одиницями під впливом одновісних та зсувових деформацій вперше було проведено на прикладі ланцюжкового кристалу $SbSI$ (D_{2h}^{16}) в рамках розробленої авторами [10] методики, яка ґрунтується виключно на теоретико-груповому аналізі в поєднанні з методом інваріантів Пікуса [11]. Згідно методу інваріантів [11], секулярна матриця для визначення закону дисперсії будується на інваріантах: на добутку комбінацій компонент малого вектора \vec{k} , відрахованого від положення особливої точки \vec{k}_0 зони Бриллюена (ЗБ), компонент тензора деформації та базових матриць:

$$D(\vec{k}, \vec{\epsilon}) = \sum_{r,s} C_s^r \sum_i A_{is} f_{is}^r(\vec{k}, \vec{\epsilon}). \quad (2)$$

Тут лінійно незалежні матриці A_{is} перетворюються по зображенню $\tau^s(g)$,

яке відповідає групі хвильового вектора $\vec{k} = 0$, а базисні функції $f_{is}^r(\vec{k}, \vec{\epsilon})$ та складові тензора деформації ϵ_{ij} ($i = x, y, z$) перетворюються по спряженому зображенню $\tau^{s*}(g)$. Даний метод дозволяє знаходити закони дисперсії носіїв струму $E(\vec{k})$ в околі високосиметричної точки \vec{k}_0 зони Бриллюена в шаруватих і ланцюгових кристалах [12].

Якщо опиратись тільки на теоретико-групові міркування, приймаючи до уваги, що валентна зона і зона провідності In_4Se_3 в точці Γ ЗБ описуються одномірними зображеннями, і ця точка дійсно є екстремальною, то зміщених екстремумів не очікується. Їх наявність можна пояснити в рамках $\vec{k}\vec{p}$ -моделі взаємодіючих зон [12].

В багатозонній моделі згідно методу інваріантів Пікуса для напрямку k_x в ЗБ розглядуваного кристалу при врахуванні взаємодії тільки двох підзон (верхньої підзони валентної зони з симетрією Γ_6 і нижньої підзони зони провідності Γ_7) секулярне рівняння $|D(\vec{k}) - IE(\vec{k})| = 0$ (I - одинична матриця) має вигляд:

$$\begin{vmatrix} ak_x^2 & ck_x \\ c * k_x & bk_x^2 + E_g - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3)$$

де враховано, що функції $f_{is}^r(\vec{k})$ діагонального і недиагонального блоків матриці $D(\vec{k})$ в (2) перетворюються відповідно по незвідним зображенням Γ_1 і Γ_4 групи D_{2h}^{12} , а матриці A_{is} – це числа 1 [2]. Із розв'язку (3) слідує закон дисперсії:

$$E(\vec{k}) = \frac{(a+b)k_x^2 + E_g}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(a-b)^2 + (4c^2 - 2(a-b)E_g k_x^2 + E_g^2)}. \quad (4)$$

Розглядаючи можливість коефіцієнтів секулярної матриці мати різні знаки, можна показати, що в залежності від параметрів закону дисперсії (при $a = -b$) будуть реалізуватися різні залежності енергії від k , в тому числі і у вигляді (1):

$$E_{\pm}(\vec{k}) \sim \frac{E_g}{2} \pm \frac{E_g}{2} \left(1 + \frac{2b^2 k_x^4}{E_g^2} + \frac{2(c^2 - |b| E_g) k_x^2}{E_g^2} \right). \quad (5)$$

Для напрямку k_y секулярне рівняння має вигляд:

$$\begin{vmatrix} ak_y^2 & 0 \\ bk_y^2 + E_g - E \end{vmatrix} = 0, \quad (6)$$

і його розв'язок дає параболічні закони дисперсії $E_v(k) = ak_y^2$, $E_c(k) = E_g + bk_y^2$ для валентної зони і зони провідності відповідно. Для напрямку k_z реалізуються аналогічні дисперсійні залежності для електронів і дірок в околі точки Γ . Проте першопринципні розрахунки [2] вказують на суттєву непараболічність зон у всіх основних напрямках ЗБ k_x , k_y та k_z , а отже, вибрана модель двох взаємодіючих зон є недостатньою для одержання законів дисперсії з низькоенергетичною непараболічністю у всіх основних напрямках ЗБ, тому виникає необхідність враховувати сусідні підзони. Спираючись на ці результати, спробуємо пояснити виникнення непараболічності в напрямках k_y та k_z дещо інакше, прослідковуючи зміни в законах дисперсії для електронів і дірок кристалу In_4Se_3 під впливом зсувових деформацій.

Для того, щоб знайти закон дисперсії з врахуванням однорідних деформацій в рамках розглянутого вище підходу, необхідно доповнити секулярну матрицю аналогічними симетрійно-еквівалентними членами, зв'язаними з компонентами тензора деформації $\tilde{\epsilon}$ [11,12]. Із теоретико-групового аналізу на основі групи симетрії розглядуваного кристалу легко бачити, що в наближенні з точністю до k^3 такими членами будуть $\epsilon_{xy} k_y$ і $\epsilon_{xz} k_z$ (зсувові деформації ϵ_{xy} і ϵ_{xz} є малими, порядку k^2), які перетворюються по незвідному зображенню Γ_4 групи D_{2h}^{12} і входять в недиагональні члени матриці (6). У результаті матриця $D(\vec{k}, \tilde{\epsilon})$ в напрямку k_y при $\epsilon_{xy} \neq 0$ має вигляд:

$$D(\vec{k}, \tilde{\epsilon}) = \begin{pmatrix} ak_y^2 & f\epsilon_{xy} k_y \\ f * \epsilon_{xy} k_y & bk_y^2 + E_g \end{pmatrix}, \quad (7)$$

а розв'язок відповідного секулярного рівняння дає наступний закон дисперсії:

$$E_{\pm}(k) \sim \frac{E_g}{2} \pm \frac{E_g}{2} \left(1 + \frac{2b^2 k_y^4}{E_g^2} + \frac{2(f^2 \epsilon_{xy}^2 - |b| \cdot E_g) k_y^2}{E_g^2} \right) \quad (8)$$

Аналогічний закон дисперсії матиме місце у напрямку k_z при $\epsilon_{xz} \neq 0$. Таким чином, як випливає з (8), в наближенні двох взаємодіючих підзон параболічні закони дисперсії краю валентної зони та зони провідності кристалу In_4Se_3 при наявності зсувових деформацій ϵ_{xy} і ϵ_{xz} перетворюються на закони дисперсії з низькоенергетичною непараболічністю. Схематично така трансформація спектру представлена на Рис.1.

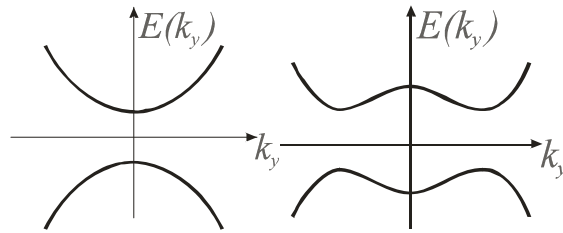


Рис. 1. Схематична трансформація закону дисперсії внаслідок деформації кристалу.

ЗОННИЙ СПЕКТР ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО МІДЦЮ In_4Se_3

Проведення першопринципних досліджень впливу домішок впровадження на структуру кристалу In_4Se_3 та розподіл електронної густини в його кристалічній ґратці є дуже важливими, так як вони зможуть забезпечити додаткову інформацію про вплив перерозподілу заряду між дефектом та кристалом-матрицею на топологію зонного спектру. З метою дослідження локальних деформацій та спотворень кристалічної ґратки дослідження проводитимемо для повністю зреласованої структури як чистого, так і інтеркальованого In_4Se_3 . Для моделювання кристалу In_4Se_3 з різною концентрацією Si крім елементарної комірки (29 атомів, концентрація домішки $\sim 3.57\%$), будемо оперувати також надкомірною геометрією $1 \times 1 \times 2$ (57 атомів, концентрація домішки

~1.79%), яка одержується з двох елементарних комірок кристалу, трансльованих в напрямку осі \bar{a}_3 . В комірниці $1 \times 1 \times 1$ один домішковий атом розміщується у міжшаровому просторі в позиції (0.5, 0.5, 0.5), а у надкомірці $1 \times 1 \times 2$ – в позиції (0.5, 0.5, 0.25).

Дослідження структурних властивостей та зонних спектрів кристалів In_4Se_3 та $In_4Se_3:Cu$ проводилися методом функціонала електронної густини [13, 14] в локальному наближенні з врахуванням обмінно-кореляційної взаємодії по [15]. Розрахунки проводилися за допомогою програмного пакету SIESTA [16]. Було використано псевдопотенціали [17]. В якості електронних конфігурацій вибиралися конфігурації $5s^2 5p^1 5d^0$, $4s^2 p^4 3d^0$, $4s^1 4p^0 3d^1 0 4f^0$

для In , Se та Cu відповідно. В якості базису використовувався подвійний базис DZ [16] з двома z -функціями на кожен оболонку. Структурна оптимізація проводилася методом мінімізації повної енергії системи з релаксацією до досягнення величини сил на атоми структури, менше 0.05 eV/\AA та статичного тиску не більшого 0.01 ГПа .

Розрахунки параметрів ґратки показують на суттєве збільшення періоду ґратки інтеркальованого матеріалу в напрямку слабого зв'язку (напрямку осі \bar{a}_1), що спостерігалось експериментально в [18]. Об'єм елементарної комірки $In_4Se_3:Cu$ збільшується в порівнянні з чистим In_4Se_3 . Атоми Se та In формують подібне до октаедричного локальне оточення дефекту.

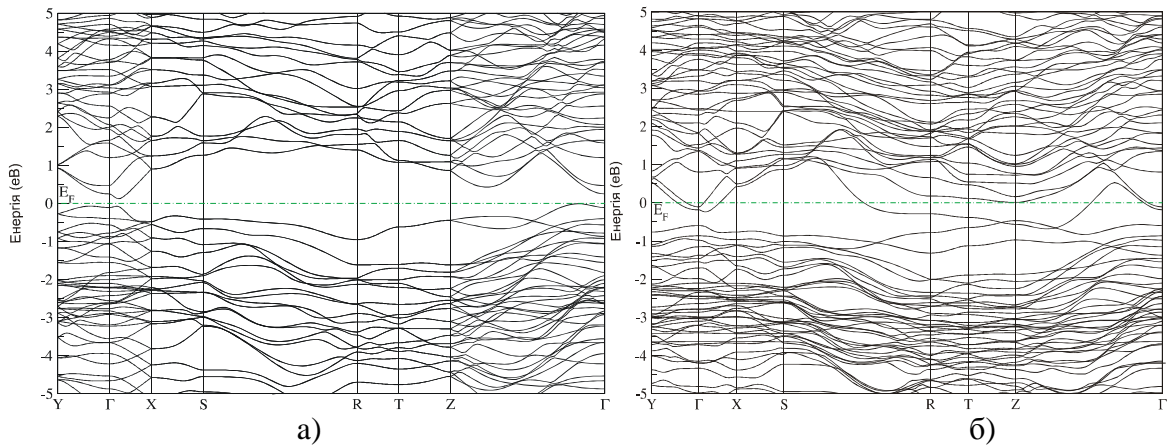


Рис. 2. Зонний спектр комірки $1 \times 1 \times 1$ кристалу In_4Se_3 (а) та $In_4Se_3:Cu$ (концентрація Cu 3.57%) (б).

Розрахований зонний спектр деінтеркальованого In_4Se_3 (Рис.2,а) містить низькоенергетичну непараболічність, яка також спостерігалась у розрахунках [2], виконаних при експериментальних значеннях параметрів ґратки [19]. Ширина прямого забороненого проміжку в точці Γ становить 0.36 eV , і є меншою в порівнянні з експериментальним значенням, рівним 0.65 eV [20]. Непараболічність в околі точки Γ найбільш чітко виражена для краю зони провідності в напрямку слабого зв'язку Γ - X , а для краю валентної зони – в напрямках Γ - X , Γ - Y , і Γ - Z .

Розрахований зонний спектр $In_4Se_3:Cu$ при концентрації домішки 3.57% приведений на Рис. 2,б).

З розподілу електронної густини на Рис.3,б) видно, що між атомами домішки та атомами її найближчого оточення утворюються так звані "ковалентні містки", як це передбачалося в наших попередніх роботах [21, 22]. Саме в цих роботах було зроблено припущення, що утворення "ковалентних містків" може бути відповідальним за експериментально спостережувану зміну анізотропії електропровідності інтеркальованих шаруватих кристалів. Зонна структура Рис. 2,б) вказує на те, що при концентрації домішки 3.57% має місце перекриття станів зони провідності та валентної зони в околі забороненої зони,

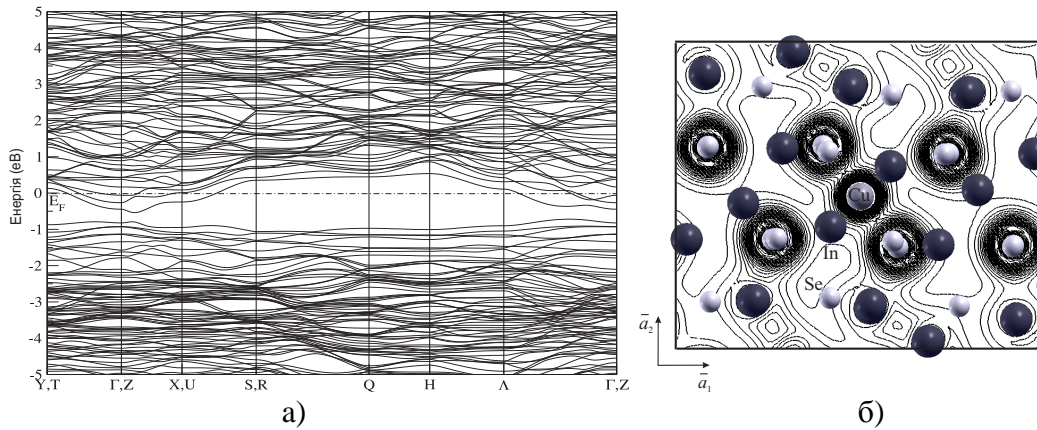


Рис. 3. Зонний спектр (а) та розподіл електронної густини (б) в надкомірці $1 \times 1 \times 2$ кристалу $In_4Se_3:Cu$ (концентрація Cu 1.79%).

що приводить до появи металічних властивостей системи у повній відповідності з результатами експериментальних робіт [23, 24].

Таке перекриття виникає внаслідок значного пониження мінімуму додаткової долини в напрямку Γ -Z, яка спостерігається також у чистому In_4Se_3 . Низькоенергетична непараболічність у топології валентних зон збереглася лише в напрямку сильного зв'язку Γ -Z, і зникла у всіх інших напрямках, в той час як непараболічність краю зони провідності збереглася, хоча є не настільки чітко вираженою в порівнянні з чистим кристалом.

При зменшенні концентрації домішки Cu до 1.79 % структура інтеркальованого In_4Se_3 значно менше відрізняється від структури чистого кристалу. Як слідує з приведеного на Рис.3,а) зонного спектру надкомірки $1 \times 1 \times 2$ $In_4Se_3:Cu$, зменшення концентрації домішки до значення 1.79 % не приводить до перекриття станів дозволенних зон. В зонній структурі спостерігається заборонений проміжок, рівний 0.38 eV для прямого переходу в точці Γ , що є меншим в порівнянні з відповідним значенням при концентрації 3.57%, і трохи перевищує відповідне значення для чистого кристалу. Значних трансформацій зазнає додаткова долина в напрямку Γ -Z. Її положення зміщується в напрямку точки Γ в порівнянні з положенням в чистому кристалі, де вона розташовувалася поблизу краю ЗБ. Помітним є відщеплення краю зони провідності від інших її станів у

окрему вітку по всій ЗБ. Слід зауважити, що непарна кількість електронів у досліджуваних системах приводить до локалізації рівня Фермі в зоні провідності, що свідчить також про донорний характер введеної домішки.

ВИСНОВКИ

Таким чином, дослідження змін в енергетичному спектрі шаруватого кристалу In_4Se_3 під впливом зовнішніх напружень показали, що зсувові деформації суттєво впливають на закони дисперсії та низькоенергетичну непараболічність краю його валентної зони та зони провідності. З одержаних результатів *ab initio* досліджень інтеркальованого міддю In_4Se_3 можна робити висновки про те, що суттєві деформації локальної структури дефекту та утворення "ковалентних містків" при введенні в міжшаровий простір кристалу домішки Cu є основною причиною зміни низькоенергетичної непараболічності в інтеркальованому матеріалі.

Література

1. Д.М. Берча, Дис. Доктора фіз.-мат. Наук (Ужгород, 1988)
2. M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii, L.Yu. Kharkhalis, D.M. Bercha, Phys. Stat. Sol. (b). 243, 592 (2006)
3. А.С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов (Наука, Москва, 1968)
4. И.В. Берча, в сб.: Сложные полупроводники (получение, свойства и применение) (УжГУ, 1981)
5. М.А. Кривоглаз, ЖЭТФ. 81, 277 (1981)
6. Е.И. Герзанич, В. Фридкин, Сегнетоэлектрики $A^V B^VI C^VII$ (Наука, Москва, 1968)
7. M.K. Teng, M. Massot, M. Balkanski, S. Ziolkewicz. Phys. Rev. B. 17, 3695 (1978)
8. Д.М. Берча, О.Б. Митин, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча, ФТТ. 37, 3233 (1995)
9. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I. Bercha, M. Sznajder, Phys. Stat. Sol. (b). 203, 427 (1997)
10. D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, I.V. Slipukhina, I.V. Bercha, Cond. Matt. Phys. 6, 229 (2003).
11. Г.Е. Пикус, ЖЭТФ. 41, 1258 (1961)
12. Г.Л. Бир, Г.Е., Пикус Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках (Наука, Москва, 1972)
13. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
14. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
15. D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
16. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, J. Phys. Cond. Matt. 14, 2745 (2002)
17. N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B. 43, 1993 (1991)
18. V.C. Boengue, G. Kuhu. 22, 1635 (1987).
19. R.Walther. als Ms. gedr. Shaker (Aachen, 1995)
20. Савчин В.П. // ФТП. -- 1981. -- Т. 15. -- С. 1430.
21. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, M. Sznajder, Phys. Stat. Sol. (b). 229, 1371 (2002)
22. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, M. Sznajder, K.E. Glukhov, Phys. Stat. Sol. (b). 241, 845 (2004)
23. Demkiv L.S., Demkiv T.M., Savchin V.P., Stakhira I.M., Ж. Фіз. Досл. 2, 536 (1998)
24. Т.М. Демків, Дис. канд. фіз.-мат. наук (Львів, 1995)

INFLUENCE OF SHEAR STRAINS AND INTERSTITIALS ON THE DISPERSION LAWS OF In_4Se_3 LAYER CRYSTALS

I.V. Slipukhina, L.Yu. Kharkhalis, I.V. Bercha

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshin, 54

The theory of deformational effect on the dispersion laws of crystals with inhomogeneous bonding, earlier developed by us, is applied to the investigation of dispersion laws of strained In_4Se_3 . It is shown that the shear strains like \mathcal{E}_{xy} (\mathcal{E}_{xz}) lead to the additional terms in the secular matrix $D(\vec{k})$ written for the interactiong valence and conduction bands of the crystal, and as a result - to the shift of extrema of $E(\vec{k})$ to the vicinity of Γ -point, resulting in low-energy non-parabolicity. The conducted investigations allow a better understanding of nature of *ab initio* revealed transformation of low-energy non-parabolicity of $E(\vec{k})$ caused by interstitials.