

УДК 535.343.2 + 537.226.4

К.Е. Глухов, В.Ю. Біганич, Е.І. Герзанич

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

e-mail: vy__big@mail.ru

ЗОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА СЕГНЕТИЕЛЕКТРИКА – НАПІВПРОВІДНИКА CuInP_2S_6 ТА НЕПРЯМІ ОПТИЧНІ ПЕРЕХОДИ В $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

Розрахована зонна енергетична структура сегнетиелектрика – напівпровідника CuInP_2S_6 в обох фазах. Показано, що даний кристал є непрямоzonним матеріалом. Експериментально при тиску $p=0,1$ ГПа досліджена форма краю оптичного поглинання кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$, який є ізоструктурний CuInP_2S_6 і встановлено, що при малих коефіцієнтах поглинання край формується непрямыми міжзонними переходами, а при великих – за правилом Урбаха.

Ключові слова: край поглинання, зонна структура, високий тиск, фазовий перехід.

Вступ

Кристали CuInP_2S_6 відносяться до колінеарних двошпиграткових (підгратка Cu^+ та підгратка In^{3+}) сегнетиелектричних сполук, у яких при $T=315\text{K}$ реалізується фазовий перехід (ФП) першого роду типу лад-безлад. У низькотемпературній сегнетиелектричній фазі має місце нецентросиметрична структура моноклінної сингонії (просторова група Cc з центрованими основами). У високотемпературній паралеетричній фазі – центросиметрична просторова група $C2/c$. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці ($Z=4$). Шари $(\text{SCu}^{1/3}\text{In}^{1/3}(\text{P}_2)_{1/3}\text{S})$, з яких складається структура CuInP_2S_6 , розділені проміжками, де діють сили Ван-дер-Ваальса. Шари формуються каркасом із атомів S, в якому атоми Cu, In, та P-P пари заповнюють октаедричні пустоти [1, 2].

Ізвалентна заміна $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ призводить до утворення сегнетиелектричних твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Дослідження двопроменезаломлення показали, що при $x = 0,05$ та $x = 0,1$ зникає при ФП стрибок величини Δn , який має місце в CuInP_2S_6 і є характерним для ФП першого роду [3]. Така поведінка Δn обумовлена суттєвим впливом заміни атомів халькогену на локальний потенціал іонів міді. Останнє, а також композиційне розупорядкування кристалеві гратки при вказаній

заміні позначаються на поведінці краю поглинання світла (КП), що проявляється у розмитті як смуг поглинання, так і самої аномалії КП при ФП [4, 5]. Також було встановлено, що в сегнетиелектричній фазі КП CuInP_2S_6 формується прямими міжзонними переходами, а в парафазі – за правилом Урбаха. У кристалах з $x = 0,05$ прямі переходи уже не спостерігались, а в спектральній залежності коефіцієнта поглинання $\ln \alpha(h\nu)$ в області малих значень α для різних твердих розчинів мав місце відступ від правила Урбаха, що можна пояснити наявністю непрямих оптичних переходів.

Метою роботи являється описати теоретично зонну енергетичну структуру сегнетинапівпровідника CuInP_2S_6 і співставити її з результатами температурних і баричних досліджень КП кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ – одного із твердих розчинів ізоструктурних CuInP_2S_6 .

Методика досліджень

Розрахунок зонної енергетичної структури обох фаз CuInP_2S_6 здійснювався методом функціонала електронної густини з використанням локального наближення [6-8] для функціонала обмінно-кореляційної взаємодії.

Коефіцієнт поглинання α визначався

згідно з формулою [9]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}, \quad (1)$$

де T і R – коефіцієнти пропускання і відбивання відповідно, d – товщина зразка. Джерелом світла в спектральній установці на базі монохроматора МДР-2, була лампа СИ-200У. Спектральне розділення складало $\approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$, а відносна похибка у визначенні α не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$. Для температурних і баричних досліджень використовувалась уста-

новка високого тиску з оптичною камерою, яка дозволяла здійснювати вимірювання в широкому діапазоні зміни T і p [10]. Точність вимірювання температури складала 0,1 К. Тиск вимірювався пружинним манометром класу точності 1.0.

Результати та їх обговорення

1. Зонна енергетична структура CuInP_2S_6

Розрахунок зонної структури здійснений в точках і напрямках високої симетрії в зоні Бріллюєна, яка приведена на рис. 1б.

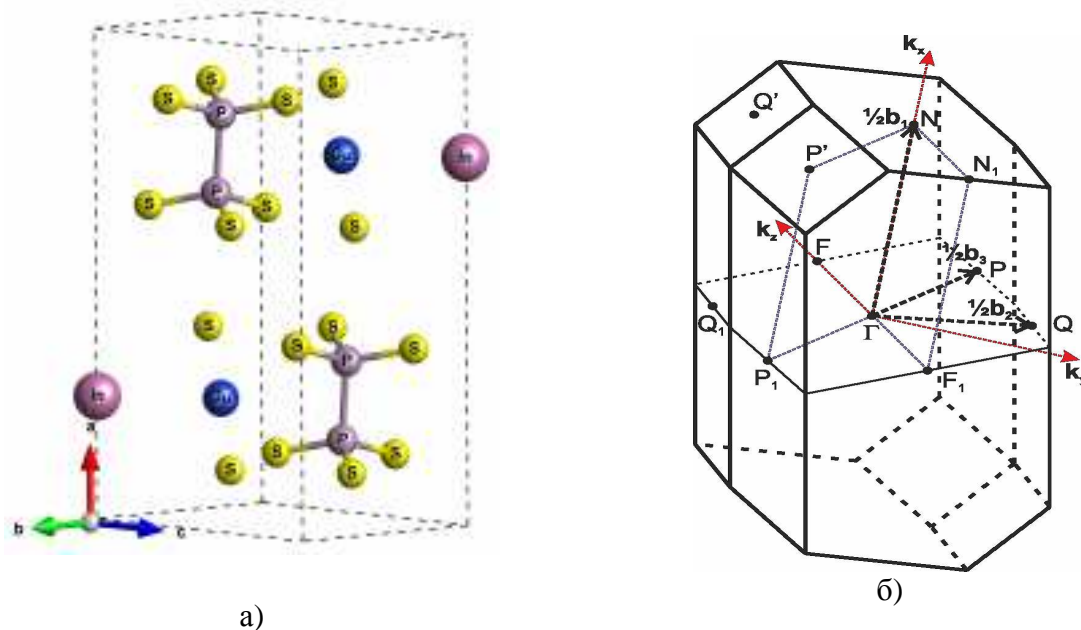


Рис. 1. Елементарна комірка (а) та зона Бріллюєна (б) моноклінного кристалу CuInP_2S_6

Всі розрахунки здійснені з використанням програмного пакету SIESTA [11, 12], а в якості принципового розрахункового базису використовувались лінійні комбінації атомних орбіталей. Періодична структура кристалу враховувалась через граничні умови на межах елементарної комірки. В розрахунках використовувались першопринципні атомні нормозберігаючі псевдопотенціали [13, 14]. Електронні конфігурації для атомів Cu - $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, In - $[\text{Kr}]5s^25p^1$, P - $[\text{Ne}]3s^23p^3$, для атомів S - $[\text{Ne}]3s^23p^4$. Вказані стани відносяться до валентних оболонок, а $[\text{Ar}]$, $[\text{Kr}]$ та $[\text{Ne}]$ - до остова.

Енергія відтину атомних орбіталей для самоузгодженого розрахунку (SCF),

підбиралась таким чином, щоб одержати збіг за повною енергією комірки не гірше 0,001Ry/атом і була рівна $E_{cut} = 300 \text{ Рідберг}$. Густина сітки k - точок в оберненому просторі для самоузгодженого розрахунку вибиралась із таких же міркувань. Електронна густина розраховувалась методом спеціальних точок на сітці $3\text{ч}5\text{ч}5$ в оберненому просторі. Повна і парціальні густини електронних станів визначались модифікованим методом тетраєдрів, для якого спектр енергій і хвильової функції розраховувались на k - сітці, яка містила 75 (для обох фаз) точок. Інтегрування по незвідній частині зони Бріллюєна здійснювалось з використанням метода спеціальних k - точок [15].

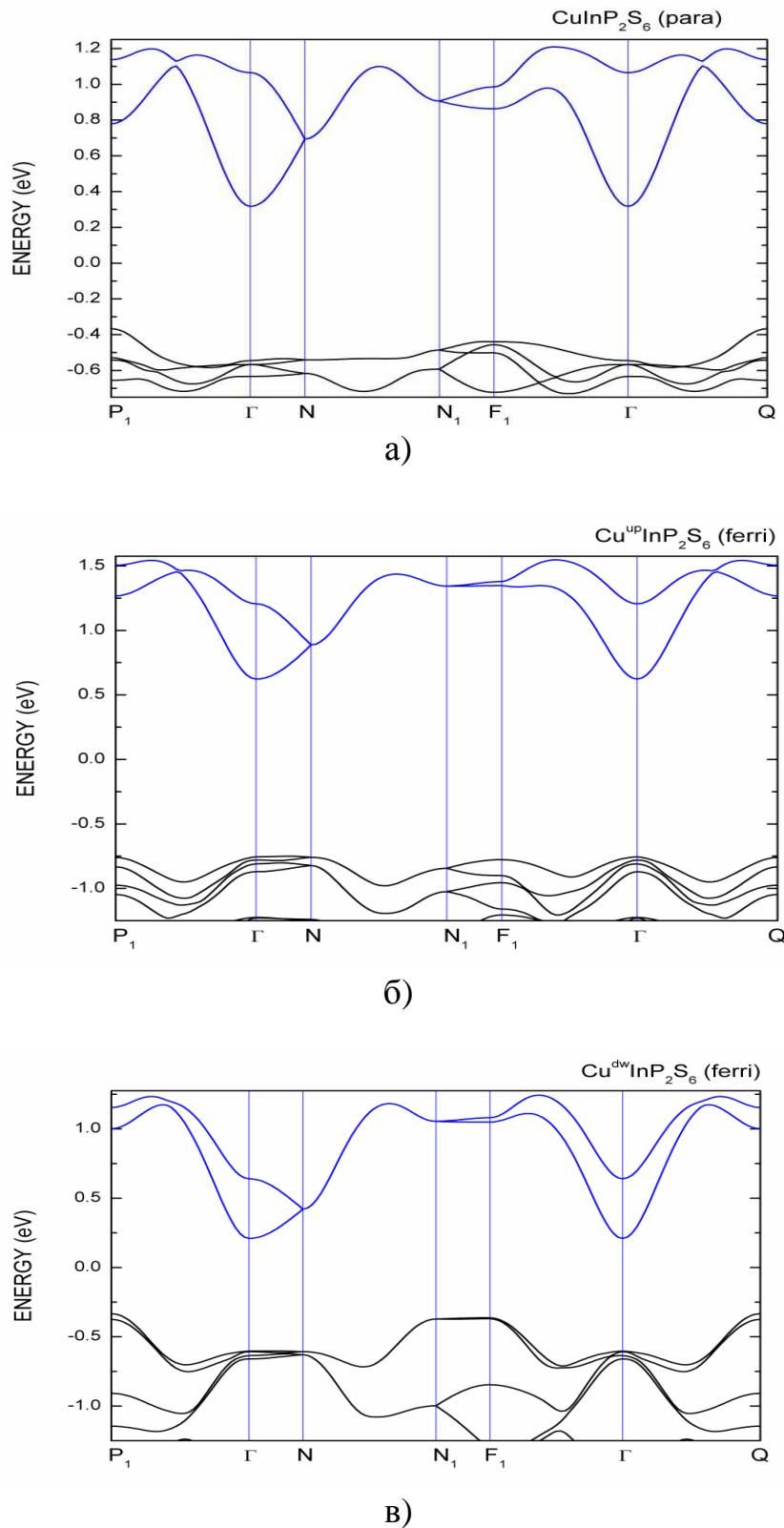


Рис. 2. Зонна енергетична структура CuInP_2S_6 : а – парафаза; б - сегнетифаза з верхнім (up) розміщенням атомів міді; в – сегнетифаза з нижнім (down) розміщенням атомів сірки в шарах.

Результати розрахунку енергетичного зонного спектру пара- і сегнетифаз CuInP_2S_6 , які представлені на рис. 2, показують, що досліджуваний кристал являється непрямозонним матеріалом, мінімум зони провідності якого локалізо-

ваний в центрі зони Бріллюена, а положення максимуму валентної зони розміщено в бічній точці $F_1(0,S,S)$ при розрахунку спектра структури з нижнім (down) розміщенням атомів сірки в шарових пакетах. При розрахунку диспер-

сійних кривих структури з верхнім (ур) розміщенням атомів міді, виходить, що при збереженні положення мінімуму зони провідності в точці $\Gamma(0,0,0)$, максимум валентної зони зсувається в напрямку Γ -N.

2. Край поглинання кристалу

$\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

На рис. 3 представлені спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\ln \alpha(h\nu)$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $p=0,1$ ГПа і різних температурах. Видно, що у високоенергетичній ділянці спектру лінійні залежності $\ln \alpha(h\nu, T)$ екстраполюються у фокальну точку, що засвідчує виконання правила Урбаха. Згідно з цим правилом, спектральна залежність коефіцієнта поглинання описується формулою [16]

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \frac{\sigma(T)}{kT} (h\nu - E_0), \quad (2)$$

де $\sigma(T)$ має вид [17]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_0} \text{th} \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right). \quad (3)$$

У формулі (3) параметр $\sigma(T)$ характери-

зує нахил спектральної залежності коефіцієнта поглинання при різних температурах, який обумовлений електрон (екситон)-фононною взаємодією, $h\nu_0$ – ефективна енергія фононів, які приймають участь у формуванні КП. Параметри α_0 і E_0 являються координатами точки збіжності залежностей $\ln \alpha(h\nu)$, виміряних при різних температурах. Енергетична ширина «урбахівського» КП визначається як $W = \frac{kT}{\sigma}$, і є мірою структурного і температурного розупорядкування кристалеві гратки.

На вставці до рис. 3 наведені температурні залежності σ та W . Видно, що величина σ в досліджуваному діапазоні температур змінюється мало і складає $\sigma \approx 0,21$, а значення W зростає від 0,35 до 0,40 меВ при зміні температури від 260 до 290 К.

На основі експериментальних результатів за допомогою формули (3) легко знайти частоту оптичного фонона, який приймає участь у формуванні «урбахівського» КП. Розрахунок дає $\nu_0 = 379 \text{ см}^{-1}$ при $T=T_{\text{кімн}}$ і $p=0,1$ ГПа.

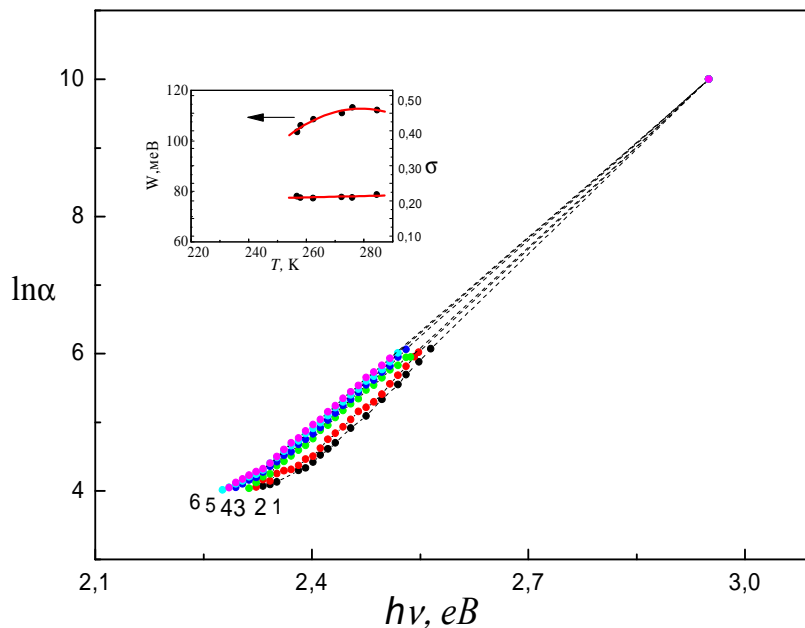


Рис. 3. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\ln \alpha$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $p=0,1$ ГПа і різних температурах. T , К: 1 - 256,8; 2 - 258; 3 - 262,4; 4 - 272,3; 5 - 276; 6 - 284,5. На вставці – температурні залежності W та σ .

Із рис. 3 також слідує, що в низькоенергетичній частині спектру поглинання є відступ від лінійної залежності $\ln \alpha(h\nu, T)$, що, очевидно, обумовлено непрямыми оптичними переходами.

На рис. 4 представлені залежності

$\alpha^{1/2}(h\nu)$ досліджуваних кристалів при $p=0,1\text{ГПа}$ і різних температурах. Видно злами (показано стрілками) в залежностях $\alpha^{1/2}(h\nu, T)$, які за теорією поглинання світла в напівпровідниках свідчать про непрямі оптичні переходи.

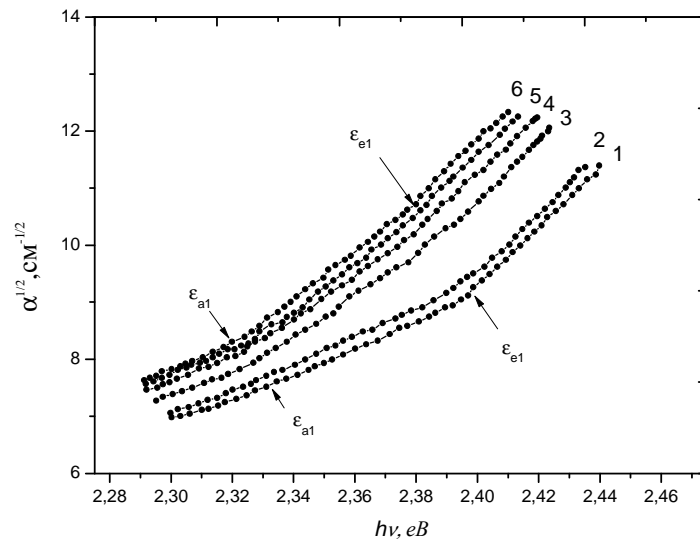


Рис. 4. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha^{1/2}$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $p=0,1\text{ГПа}$ і різних температурах. T, K : 1 - 256,8; 2 - 258; 3 - 262,4; 4 - 272,3; 5 - 276; 6 - 284,5.

Криві 1-3 відносяться до сегнетифази, а 4-6 – парафази. Збільшення нахилу основної ділянки спектру поглинання ($\epsilon_{e1} - \epsilon_{a1}$), яка показана на рисунку стрілками, свідчить, що при пониженні температури збуджується менше фононів і тому ймовірність поглинання фонона зменшується. Останнє також підтверджує правильність вибору основної ділянки кривої поглинання.

Для визначення ширини забороненої зони при непрямих переходах E_{gi} та енергії фононів $k\theta_n$, $n=1,2,3\dots$, які приймають участь у цих переходах, зазвичай користуються методом екстраполяції до нуля прямолінійних ділянок залежностей $\alpha^{1/2}(h\nu)$. Однак за наявності фазових переходів в сегнетоелектрику-напівпровіднику поблизу T_c може змінюватися нахил залежностей $\alpha^{1/2}(h\nu, T)$, що призводить до похибок у визначенні E_{gi} та $k\theta_n$. Щоб

уникнути цього часто користуються методом Мак-Ліна [18]. Згідно з цим методом на спектральних залежностях $\alpha^{1/2}(h\nu)$ при різних температурах знаходять основні ділянки непрямих переходів $\epsilon_{a1} \leq h\nu \leq \epsilon_{e1}$ і визначають абсциси їх зламів, які пов'язані із поглинанням (позначено a_n) або випусканням (позначено e_n) фононів.

За допомогою співвідношень

$$E_{gi} = \frac{\epsilon_{en} + \epsilon_{an}}{2}; k\theta_n = \frac{\epsilon_{en} - \epsilon_{an}}{2}, \quad (4)$$

знаходять при різних температурах E_{gi} і $k\theta_n$. Розрахунок за формулою (4) при $T=T_{\text{кімн}}$ і $p=0,1\text{ГПа}$ дає $k\theta_1 = 0,032\text{eV}$, що відповідає частоті $\nu = 200\text{см}^{-1}$. Таким чином, експериментальні результати засвідчують, що низькоенергетична частина крайового поглинання в $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ формується непрямыми

оптичними переходами, а високоенергетична – за правилом Урбаха. Аналогічний результат одержаний при дослідженні КП даного кристалу при тисках $p = 0,2; 0,3$ та

$0,4$ ГПа [5]. Звідси слідує, що під дією гідростатичного тиску форма КП сегнетиелектрика-напівпровідника $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ не змінюється.

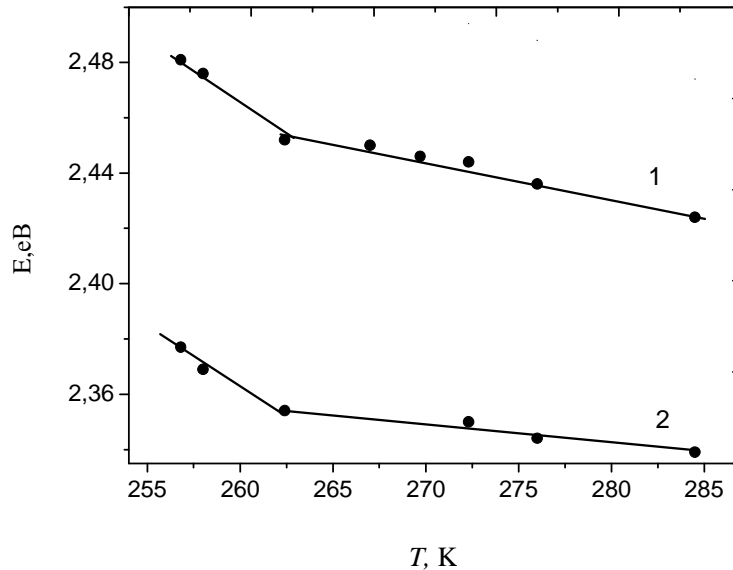


Рис. 5. Температурна залежність енергетичного положення КП E_g^α ($\alpha = 250\text{см}^{-1}$) (1) та ширини забороненої зони із аналізу непрямих переходів E_{gi} (2) кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ при $p = 0,1$ ГПа.

На рис. 5 представлені температурні залежності енергетичного положення КП E_g^α для $\alpha = 250\text{см}^{-1}$ та E_{gi} кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ при $p = 0,1$ ГПа. Видно, що вони є лінійними в полярній і неполярній фазах, а поблизу $T = T_c = 263$ К залежності $E_{gi}(T)$ і $E_g^\alpha(T)$ терплять аномалію у виді зламів, що є характерним для розмитих ФП. Стрибок температурних коефіцієнтів ширини забороненої зони при ФП $\Delta \frac{dE_g^\alpha}{dT}$ та $\Delta \frac{dE_{gi}}{dT}$ складає $-5,2$ та $-1,8$ еВ/К, відповідно. Із одержаних результатів також слідує, що під впливом високого тиску температура Кюрі зростає, так як при $p = p_{\text{атм}}$ $T_c = 244$ К. Додатний коефіцієнт баричного зсуву температури Кюрі в сегнетиелектрику $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ очевидно обумовлений зростанням під дією тиску впорядковуючої диполь-дипольної взаємодії.

Висновки

На основі розрахунку зонної енергетичної структури кристалу CuInP_2S_6 мето-

дом функціонала електронної густини показано, що даний матеріал є непрямозонним, мінімуми зони провідності якого локалізовані в центрі зони Брилюєна $\Gamma(0,0,0)$. Максимум валентної зони знаходиться в бічній точці $F_1(0,S,S)$ при нижньому розміщенні атомів сірки в шарових пакетах. При верхньому розміщенні атомів міді максимум валентної зони при незмінному положенні мінімуму зони провідності в точці $\Gamma(0,0,0)$ зсувається в напрямку Γ -N зони Брилюєна.

Шляхом температурних досліджень при фіксованому тиску $p = 0,1$ ГПа краю оптичного поглинання світла сегнетиелектрика $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$, який є ізоструктурним CuInP_2S_6 , показано, що при малих α КП формується непрямими оптичними переходами. Цим підтверджені теоретичні розрахунки про непрямозонний характер енергетичної структури CuInP_2S_6 .

Розрахована на основі експериментальних даних частота оптичного фону, який приймає участь у непрямих переходах, в $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ складає $\nu = 200\text{см}^{-1}$ при $T = T_{\text{кімн}}$ і $p = 0,1$ ГПа. При великих значеннях α КП $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$

підкоряється правилу Урбаха. Частота оптичного фонона, що приймає участь у формуванні «урбахівського» КП складає $\nu_0 = 379 \text{ см}^{-1}$ при $T=T_{\text{кімн}}$ і $p=0,1 \text{ ГПа}$.

Ізовалентна заміна атомів халькогену в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ призводить до розмиття ФП першого роду, тому поблизу T_c має місце стрибок температурних коефіцієнтів $\Delta \frac{dE_g^\alpha}{dT}$ та $\Delta \frac{dE_{gi}}{dT}$,

який складає $-5,2$ та $-1,8 \text{ еВ/К}$, відповідно. Порівняння експериментальних результатів із даними досліджень КП при тисках $p = 0,2; 0,3$ та $0,4 \text{ ГПа}$ свідчить, що під впливом гідростатичного тиску форма КП $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ не змінюється. Зсув температури Кюрі в даному кристалі в область високих температур пояснюється зростанням під дією тиску впорядковуючої диполь-дипольної взаємодії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered $\text{Cu}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ // *J. Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol.218. – P. 157-164.
2. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // *Phys. Rev.* – 1997. – Vol.56. – №9. – P. 10860-10868.
3. Vysochanskii Yu., Beley L., Perechinskii S., Gurzan M.I., Molnar A.A., Mykajlo O., Tovt V., Stephanovich V. Phase transition and disordering effect in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ layered ferrielectrics // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol.298. – P. 361-366.
4. Studenyak I., Mitrovicii V., Kovacs Gy., Gurzan M., Mykajlo O., Vysochanskii Yu., Cajipe V. Disordering effect on optical absorption processes in CuInP_2S_6 layered ferrielectrics // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2003. – V.236. – №3. – P. 678-686.
5. Біганич В.Ю., Куриця І.Ю., Шуста В.С., Герзанич О.І. Край поглинання та фазова p, T -діаграма сегнетоелектрика $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ // *Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика*. – 2009. – №25. – С. 47-53.
6. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, №3. – P. B864–B871.
7. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, №4. – P. A1133–A1138.
8. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45, № 7. – P. 566–569.
9. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
10. Герзанич О.І. Сегнетоелектрики групи $A_2^{\text{IV}}B_2^{\text{V}}C_6^{\text{VI}}$ під впливом високого тиску. – Львів: Видавець Сорока Т.Б., 2008. – 124 с.
11. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
12. Artacho E., Anglada E., Dieguez O., Gale J.D., García A., Junquera J., Martin R.M., Ordejón P., Pruneda J.M., Sánchez-Portal D. and Soler J.M. The SIESTA method; developments and applicability // *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 064208 (2008).
13. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 58, №7. – P. 3641–3662.
14. Troullier N. and Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B*. – 1991. – V. 43, №3. – P. 1993–2006.
15. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
16. Urbach F. The long- wavelength edge of photographic and of the electronic

- absorption of solids // Phys.Rev. – 1953. – Vol.92. – P. 1324.
17. Mahr H. Ultraviolet absorption of KJ Diluted in KCl crystals // Phys. Rev. – 1962. – V.125. – P. 1510-1516.
18. Mc Lean T.P. The absorption edge spectrum of semiconductors // Progress in semiconductors. – 1960. – V.50. – P. 53-102.

Стаття надійшла до редакції 29.01.13

K.E. Glukhov, V.Yu. Bihanych, E.I. Gerzanych
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54, Ukraine

THE BAND ENERGY STRUCTURE OF CuInP_2S_6 FERRIELECTRIC – SEMICONDUCTOR AND INDIRECT OPTICAL TRANSITIONS IN $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

The band structure of the CuInP_2S_6 ferrielectric - semiconductor is calculated in the both phases. It is shown that this crystal is a material with indirect optical transitions. The shape of the optical absorption edge is studied experimentally in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ isostructural to CuInP_2S_6 at $p=0,1\text{GPa}$ and it is founded that at low absorption the edge is formed by indirect band-to-band transitions and at high onesthe Urbach roule is accomplished.

Keywords: absorption edge, band structure, high pressure, phase transition.

К.Е. Глухов, В.Ю. Биганич, Е.И. Герзанич
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ЗОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТИЭЛЕКТРИКА – ПОЛУПРОВОДНИКА CuInP_2S_6 И НЕПРЯМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

Путем расчета определена зонная энергетическая структура сегнетиэлектрика - полупроводника CuInP_2S_6 в обеих фазах. Показано, что данный кристалл является непрямым материалом. Экспериментально при $p=0,1\text{ГПа}$ исследована форма края оптического поглощения кристалла $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$, изоструктурного CuInP_2S_6 , и установлено, что при малых коэффициентах поглощения край формируется непрямыми межзонными переходами, а при больших - согласно правилу Урбаха.

Ключевые слова: край поглощения, зонная структура, высокие давления, фазовый переход.