

УДК 537.226; 53.043; 621.315

ОСОБЛИВОСТІ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

А. Кашуба¹, О. Бовгира¹, О. Футей², А. Франів¹

¹ *Кафедра експериментальної фізики,
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львів, Україна
AndriyKashuba07@gmail.com*

² *Кафедра радіоелектронних і комп'ютерних систем,
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна*

У рамках методу псевдопотенціалу теоретично вивчено динаміку зміни параметрів електронної підсистеми у твердих розчинах заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Наведено розподіл густини станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру. Описано нелінійний характер концентраційної залежності ширини забороненої зони. Розраховано залежність ширини забороненої зони від компонентного складу $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: енергетичні зони, концентрація, густина станів, заборонена зона.

Практичний інтерес до твердих розчинів заміщення (ТРЗ) $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ передусім пов'язують з можливістю створення на їхній основі вузькосмугових оптичних фільтрів широкого спектрального діапазону. Бінарні сполуки InI та TlI кристалізуються в орторомбічній ґратці просторової групи *Стт*. Структури обох компонентів є шаруватими з двома шарами сендвічного типу в елементарній комірці та чотирма формульними одиницями в ній. Шари орієнтовані перпендикулярно до кристалографічної **b**-осі. Попередні дослідження трансформації ширини забороненої зони [1] та дослідження зміни структурних параметрів засвідчує наявність сильної анізотропії в площині **ac**. Порівняно з кристалами $\text{InI}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{TlI}_x\text{Br}_{1-x}$ [3, 4] вони є значно перспективнішими, оскільки зміна структурних параметрів (*a*, *b*, *c* та *V*) та ширини забороненої зони (E_g) є на порядок більшою.

Дослідження зонної структури ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ наведені в працях [5, 6] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу LDA та теоретично розрахованих параметрів ґратки. Нижче наведено результати розрахунків для експериментальних параметрів ґратки і координат атомів [1, 6] та з використанням обмінно-кореляційного потенціалу GGA і LDA.

Методична частина. Синтезовано вихідні речовини для вирощування кристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ з бінарних монокристалічних сполук TlI та InI , узятих в еквімолярних співвідношеннях. Сполуки, які попереднім очищенням доведено до високого ступеня чистоти, поміщали в кварцову ампулу діаметром 12–18 мм і відкачували її за допомогою форвакуумної помпи до тисків 10^{-3} мм рт. ст. Після синтезу ми очищували отримані сполуки

на установці зонного очищення та перекристалізації для отримання вищої чистоти та гомогенності сировини.

Кристали вирощували за методом Бріджмена–Стокбаргера з ампули у вертикальній печі з градієнтом температури $1^\circ\text{C}/\text{мм}$. У процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації зі швидкістю $3\text{ мм}/\text{год}$, в кварцових ампулах, за температури росту 450°C у випадку $\text{Tl}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{I}$, яка по мірі зростання вмісту InI зменшувалась до температури 430°C у випадку $\text{Tl}_{0,1}\text{In}_{0,9}\text{I}$. Ріст відбувався протягом 48 год. Після цього ще протягом доби в тій же печі за температури від 190°C ($\text{In}_{0,4}\text{Tl}_{0,6}\text{I}$) до 130°C ($\text{In}_{0,9}\text{Tl}_{0,1}\text{I}$) вирощені кристали відпалювали.

Виконували X-структурні дослідження на спектральному комплексі STOE Transmission Diffractometer System STADI P за кімнатної температури 297 K . Зразками для досліджень були порошки, одержані внаслідок розтирання монокристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в агатовій ступці.

Для визначення зонної структури ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ з перших принципів використано метод нелокального псевдопотенціалу, що зберігає норму. Методика розрахунку детально описана в працях [7, 8]. Деталі теорії та головні наближення, використані під час розрахунку, можна узагальнити так:

- повну електронну енергію кристалів обчислювали самоузгоджено в наближенні функціонала локальної густини; концентраційний внесок індію становив $0, 0,25, 0,5, 0,625, 0,75, 0,875$ та 1 ;
- електронні енергії та густини визначено з рівняння Кона–Шема;
- для іонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кеперлі–Алдера та вираз Гелл–Мана–Бракнера у границі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду;
- для кожної кристалічної структури проводили релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважали досягнутою, коли значення сил, які діють на атоми, становили до $0,05\text{ eV}/\text{Å}$ та об'ємне напруження було меншим від $0,1\text{ ГПа}$.

Концентраційна залежність ширини забороненої зони.

Раніше у працях [1, 6, 9] повідомлено про експериментальні дослідження зміни ширини забороненої зони в разі зміни концентрації InI компоненти. На рис. 1 показано експериментальну і теоретичну залежності E_g від x .

Виділимо такі характерні риси залежності $E_g(x)$:

- 1) збільшення E_g у разі заміщення в катіонній підґратці атомів In на атоми Tl ;
- 2) нелінійність характеристики $E_g(x)$ з прогином униз.

Нелінійність експериментальної композиційної залежності $E_g(x)$ у ТРЗ – явище, яке трапляється досить часто. Є відомі вирази, що задовільно описують такі залежності в ТРЗ $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$. У нашому випадку залежність ширини забороненої зони

$$E_g(x) = xE_{g,\text{In}} + (1-x)E_{g,\text{Tl}} - \delta x(1-x),$$

де δ – стріла прогину кривої $E_g(x)$.

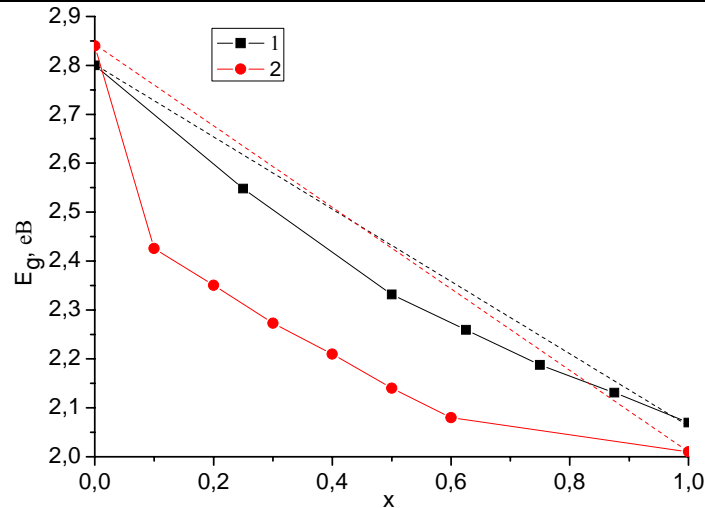


Рис. 1. Концентраційна залежність ширини забороненої зони $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, теоретично розрахована (1) та визначена зі спектрів поглинання (2) (штрихова крива – лінійна апроксимація).

Інтегральну величину стріли прогину можна розкласти на компоненти [10]:

- 1) прогин унаслідок ефекту об'ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонент InI і TlI у твердому розчині;
- 2) прогин, пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками у не-впорядкованому твердому розчині;
- 3) коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони в разі релаксації позицій іонів у ґратці ТРЗ.

Зонна структура ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Розрахунки виконано вздовж основних симетричних напрямів зони Бріллюена. На рис. 2 зображено відповідні зонні структури InI, $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ та TlI.

У граничних випадках $x = 0$ (TlI) та $x = 1$ (InI) розраховані енергетичні проміжки між електронними станами добре узгоджуються з відомими експериментальними даними і результатами попередніх псевдопотенціальних розрахунків [7].

У праці [5] наведено результат, де найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в точці Г, що викликає сумнів. Згідно з одержаними експериментальними й теоретичними результатами, найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані далеко від точки Г. Це властиво всім сполукам класу A_3B_7 , як кубічним, так і орторомбічним, і впливає, головню, з електронної конфігурації цих “десятиелектронних” сполук з їхньою надлишковою s-електронною парою металу. У таблиці наведено значення прямої та непрямої забороненої зони.

Під час порівняння отриманих теоретичних результатів з експериментальними даними потрібно пам'ятати про зниження ширини забороненої зони в разі розрахунків у наближенні локальної густини. Отже, кристали InI є непрямозонними, а для TlI характерна пряма заборонена щілина.

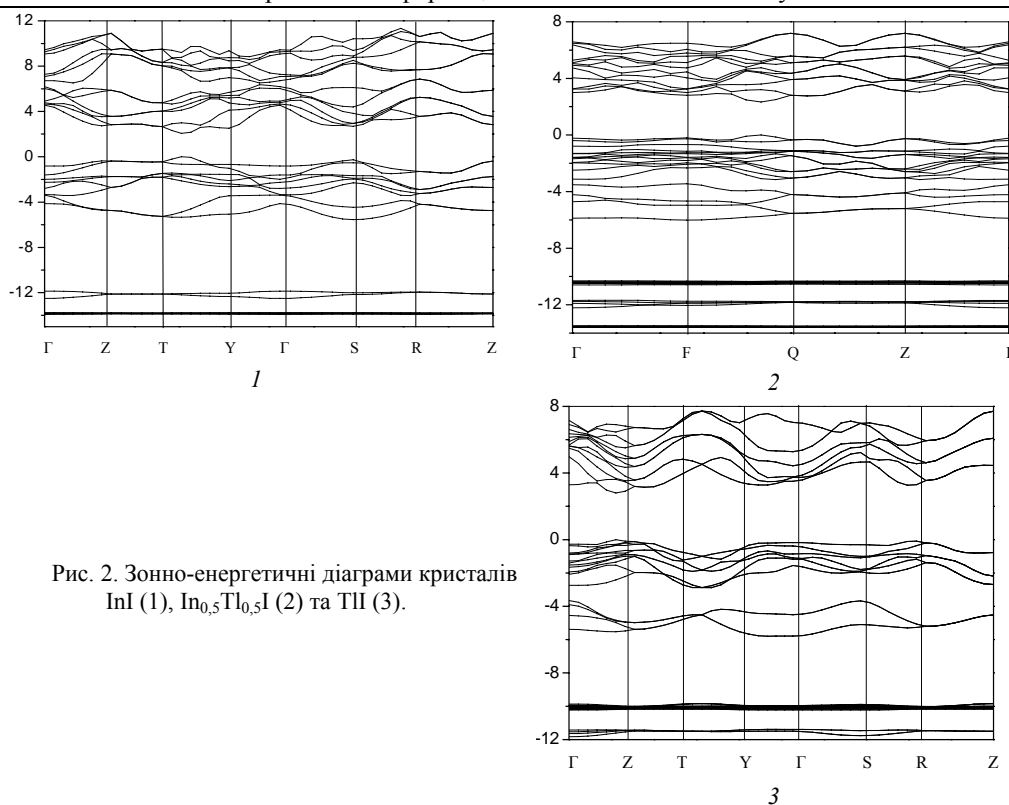


Рис. 2. Зонно-енергетичні діаграми кристалів InI (1), $In_{0,5}Tl_{0,5}I$ (2) та TlI (3).

Розраховані залежності ширини забороненої зони від компонентного складу ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$

x	E_g , eV	
	пряма щілина	непряма щілина
0	2,8	2,88
0,25	2,448	2,51
0,5	2,33	2,37
0,625	2,268	2,29
0,75	2,202	2,2
0,875	2,16	2,144
1	2,13	2,07

Густина станів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$. Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів (рис. 4) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дав змогу визначити генезис валентних зон ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$. Найнижчі зони від -10 до

-11 eV сформовані $5d$ -станами талію та $5s$ -станами йоду.

Формування наступних двох зон, що диспергують біля енергетичної мітки від -6 до -4 eV, відбувається вже від внесків обох іонів ($6s$ -станів Tl та $5s$ -станів In). Характер цих зон зумовлений зв'язувальною внутрішньо молекулярною взаємодією. У всьому k -

просторі ці зони пов'язані з p -елекtrонами йоду зі змішуванням s -станів електронів металу. Характерною для цих двох зон є також взаємодія між катіонами у напрямі z , яка формує міжшарові зв'язки.

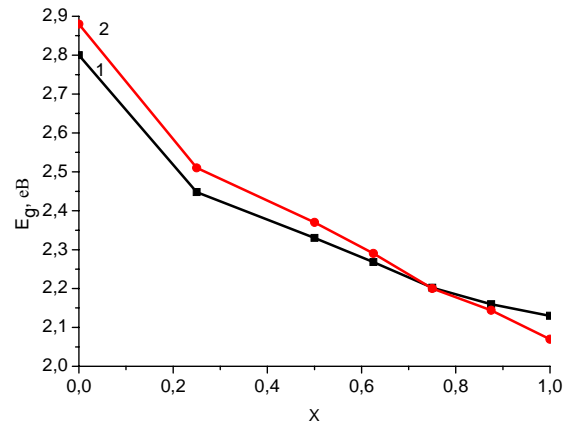


Рис. 3. Залежності ширини забороненої зони від компонентного складу ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ для прямої (1) та непрямої (2) щілини.

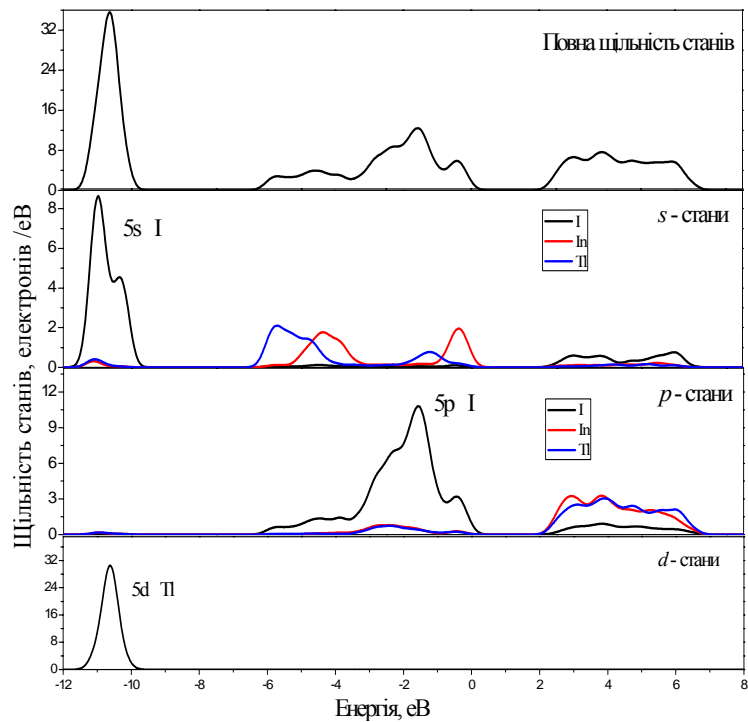


Рис. 4. Розподіл повної густини станів і парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$.

Наступні зони пов'язують із $5p$ -орбіталями йоду. Вершина валентного комплексу є практично катіонною із домішкою $5p$ -станів галогену.

Отже, методом псевдопотенціалу виконано теоретичне вивчення особливостей зонної структури ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Задовільне узгодження експериментальних даних з результатами розрахунків дає підстави вважати, що вибрана модель коректно описує структуру електронних зон.

Це може стати основою для подальшого аналізу та прогнозування оптичних властивостей цих сполук, а також для вибору правильного підходу до вирішення проблеми отримання матеріалу з наперед заданою шириною забороненої зони.

Треба також зазначити про вплив композиційної неупорядкованості та структурної релаксації у твердому розчині заміщення на зонну структуру загалом. Урахування цих ефектів приводить до зростання ширини валентної зони ТРЗ порівняно з наближенням віртуального кристала.

Зі збільшенням вмісту In у ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ пряма і непряма щілини вужчають. При $x = 0,75$ пряма щілина зрівнюється із прямою, і далі із зростанням вмісту індію кристал стає непрямозонним.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Кашуба А.* Трансформація ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ // А. Кашуба, І. Семків, О. Бовгира [та ін.] // Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем : Всеукр. наук.-практ. конф. молодих учених і студентів MEICS-2015, 25–27 листоп. 2015 : тези доп. – 2015. – С. 195–197.
2. *Ohno N.* Optical properties of orthorhombic thalous iodide / N. Ohno, M. Yoshida, K. Nakamura, Y. Nakay // Jor. Phys. Soc. Jap. – 1986. – Vol. 55. – P. 3659–3663.
3. *Франів А. В.* Кристалічна структура та оптичні властивості ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ // А. В. Франів, О. В. Франів, І. М. Кравчук, О. М. Савчук // Фіз. зб. НТШ. – 2001. – Т. 4. – С. 75–79.
4. *Franiv A.* Electron and phonon spectra of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ substitutional solid solutions // A. Franiv A., O. Bovgyra, O. Savchyn // Ukr. J. Phys. – 2006. – Vol. 51, N 3. – P. 269–274.
5. *Zhang Wei.* First-principles study of the native defects in InI crystal // Wei Zhang, Zhao-Peng Xu, Hai-Yan Wang [et al.] // Acta Phys. Sin. – 2013. – Vol. 62, N 24. – P. 243101.
6. *Кашуба А.* Зонна енергетична структура твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ / А. Кашуба, О. Бовгира, А. Франів // Еврика-2015 : Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики. – Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2015. – С. С10.
7. *Kolinko M. I.* Characterization of X-ray photo- and inverse photoelectron spectra of orthorhombic III–VII compounds in terms of norm-conserving pseudopotential calculation: Application to TlI / M. I. Kolinko, R. Y. Bibikov // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – Vol. 6, N 1. – P. 167–172.
8. *Kolinko M. I.* Optical constants of indium bromide / M. I. Kolinko, O. V. Bovgyra, M. Piasecki // Low temperature physics. – 2001. – Vol. 27, N 2. – P. 153–157.
9. *Кашуба А.* Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ / А. Кашуба // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2015. – Вип. 50.

10. *Bernard J.* Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys / J. Bernard, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 36. – P. 3199.

Стаття: надійшла до редакції 13.01.2016,
доопрацьована 29.01.2016,
прийнята до друку 03.02.2016.

SPECIFICS BAND STRUCTURE OF $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS

A. Kashuba¹, O. Bovgyra¹, O. Futey², A. Franiv¹

¹*Department of experimental physics,
Ivan Franko National University of Lviv,
8a Kyrylo and Mefodiy St., UA-79005 Lviv, Ukraine
AndriyKashuba07@gmail.com*

²*Radio-electronic Material Science Department,
Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov St., UA-79005 Lviv, Ukraine*

The dynamics of the parameters of the electron subsystem in substitutional solid solutions $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ has been studied theoretically making use of the pseudopotential method. As it is revealed the band gap width with x-composition changes nonlinearly and can be described by the quadratic dependence. Correlations between the band dispersion, valence electron mobility, and charge density distribution are outlined. The origin of the different bands is defined and the total density of states is calculated. The theoretical results are in a good agreement with experimental data.

Key words: energy bands, concentration, density of states, band gap.