

УДК 548.0+539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПРЯМЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
В КРИСТАЛЛАХ СЕСКВИХАЛЬКОГЕНИДОВ ЛАНТАНА

В. И. Марченко, М. В. Андрияшик, В. А. Сердюк и Л. Г. Заяц

На основе экспериментального исследования спектров диффузного отражения и колебательных спектров γ - La_2S_3 , а также правил отбора, рассмотрены не прямые электронные переходы и электрон-фононное взаимодействие в кристаллах сескви халькогенидов лантана.

Халькогениды редкоземельных металлов состава Me_2X_3 (структурный тип Th_3P_4) с ионно-ковалентными связями являются широкозонными полупроводниками со сложным механизмом активации и рассеяния носителей [1, 2]. Исследование края фундаментального поглощения на порошках и поликристаллических пленках [3] показало, что активация носителей в зону проводимости осуществляется путем не прямых электронных переходов в точки зоны Бриллюэна с $k \neq 0$, а не путем прямых переходов в центре зоны, как это отмечалось в работах [2, 4]. Для уточнения механизма электронных переходов были исследованы спектры диффузного отражения стехиометричных однофазных порошков γ - La_2S_3 на спектрофотометре СФ-14 с использованием интегрирующей сферы, покрытой салицилатом натрия, что обеспечило достаточную чувствительность приемного устройства в области фундаментального поглощения (1.65–3.0 эВ).¹

Выбор объекта исследования сделан исходя из того, что, во-первых, в атомах лантана $4f$ -состояния свободны и внутрizonные переходы типа $4f \rightarrow 5d$, конкурирующие с переходами типа зона—зона, не должны осложнять картину; во-вторых, исходные порошки не подвергались никаким воздействиям, которые могли бы привести к нарушению стехиометрии (чего не всегда удается избежать при изготовлении пленок или компактных образцов).

Спектр диффузного отражения представлен на рис. 1. На нем четко выражены два прямолинейных участка, обработка которых, согласно спектральной зависимости функции Гуревича—Кубелки—Мунка, показала, что они соответствуют не прямым разрешенным переходам с энергиями 2.50 и 2.12 эВ. На высокоэнергетическом участке края поглощения, где коэффициент диффузного отражения не превышает нескольких процентов, исследования электронных переходов дополнительно проводились на пленочных образцах [5]. Полученные результаты использовались для дальнейшего уточнения особенностей структуры валентной зоны и зоны проводимости в окрестности точек зоны Бриллюэна с экстремальными значениями энергии носителей. На основании данных о не прямых переходах и с учетом вывода о преимущественно ковалентном характере химических связей в кристаллах La_2S_3 , сделанном на основании экспериментального изучения поляризуемости связей [6], была уточнена схема энергетических зон, предложенная в [7].

¹ Порошки синтезированы и любезно представлены А. А. Камарзиным (Институт неорганической химии СО АН СССР).

Особенности этой схемы определялись исходя из основных состояний атомов-компонентов, претерпевающих расщепление в кристаллическом поле с симметрией T_d^6 [8]. Такими состояниями для атомов La являются $^2D_{3/2}$, а для атомов халькогенов — 3P_2 [9]. Разложение $(2L+1)$ -мерных представлений группы вращения на неприводимые представления группы T_d^6 показало, что атомный терм 3P_2 не расщепляется, а вырождение термина $^2D_{3/2}$ частично снимается. Сопоставление результатов такого разложения в приближении слабого, промежуточного и сильного поля с учетом величины потенциалов ионизации атомов La и S показало, что в центре зоны Бриллюэна симметрия валентной зоны соответствует представлению 3G_4 , а симметрия зоны проводимости — представлениям 3G_3 и 3G_5 .

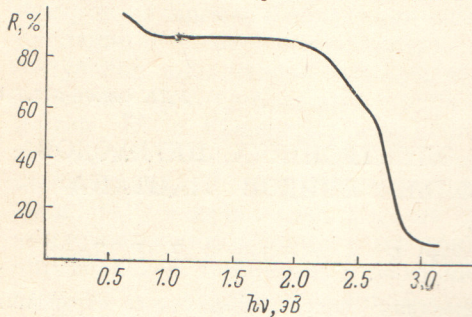


Рис. 1. Спектр диффузного отражения стехиометричного однофазного порошка γ - La_2S_3 .

Составляя прямые произведения представлений для высокосимметричных точек с различными k и учитывая данные об экстремумах энергии носителей в окрестности этих точек [7], можно пред-

ложить схему энергетической структуры La_2S_3 вблизи границ запрещенной зоны (рис. 2). Основные особенности этой схемы удовлетворительно согласуются с многовариантной схемой, предложенной в работе [10], согласно которой потолок валентной зоны находится в точке P (состояния четырехкратно вырождены), либо на линии Λ (состояния двукратно вырождены), а дно зоны проводимости либо находится в точке H (состояния шестикратно вырождены), либо на линии Δ (состояния не вы-

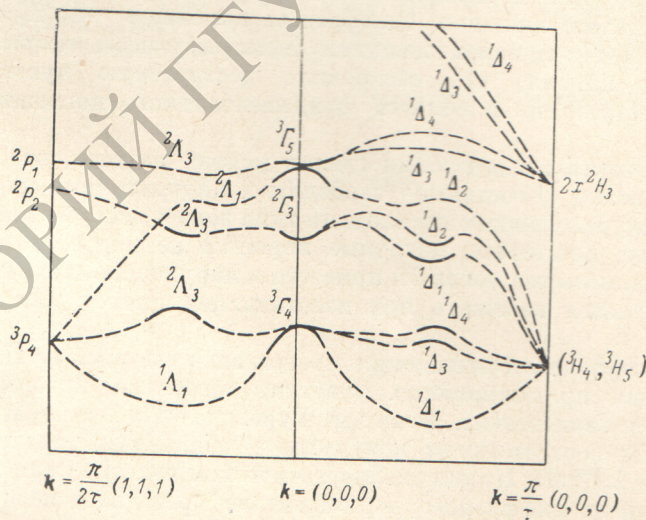


Рис. 2. Схема энергетической структуры вблизи границ запрещенной зоны.

рождены). Однако точки P и H следует исключить из рассмотрения, так как они не являются экстремальными [7], кроме того, как видно из рис. 2, в этих точках происходит «сшивание» зоны проводимости и валентной зоны, и, если бы в их окрестности локализовались носители, кристаллы имели бы металлический тип проводимости, а не полупроводниковый. Таким образом, возможными вариантами структуры валентной зоны могут быть следующие.

1. Вершина валентной зоны находится на линии Λ (симметрия $^2\Lambda_3$), а дно зоны проводимости — на линии Δ , в его окрестности зона проводи-

мости состоит из двух неперекрывающихся подзон с симметрией ${}^1\Delta_1$ и ${}^1\Delta_2$.

2. Валентная зона в окрестности ее вершины состоит из двух неперекрывающихся подзон с симметрией ${}^1\Delta_3$ и ${}^1\Delta_4$, а дно зоны проводимости находится либо в центре зоны Бриллюэна (симметрия ${}^2\Gamma_3$), либо на линии Λ (симметрия ${}^2\Lambda_3$).

Любой из этих вариантов позволяет объяснить наличие двух участков в области фундаментального поглощения (рис. 1), обусловленных переходами с разными энергиями ΔE_I и ΔE_{II} , исходя из того, что рассеяние электронов на фононах происходит в пределах одной зоны, согласно правилу отбора $k+k'=k''$, а междузонные переходы совершаются с участием фотонов $h\nu_1$ и $h\nu_2$. При этом первый вариант представляется предпочтительным, поскольку наличие носителей с разной энергией в валентной зоне не следует ни из опытных данных, ни из общих соображений.

Для составления схемы непрямых переходов находились представления тех фононов k' , с участием которых совершается данный переход. Была исследована симметрия малых колебаний группы T_d^6 по методике, рассмотренной в [11]. Координация атомов в решетке типа Th_3P_4 взята из [12]. Полученные результаты были распространены на изоструктурную фазу La_2S_3 , имеющую ту же пространственную группу симметрии T_d^6 [12]; поскольку образование фазы La_3S_4 происходит путем заполнения вакансий, статистически расположенных в катионной подрешетке La_2S_3 , то отличие фононного спектра может быть только в количественном, а не в качественном наборе фононных ветвей.

Совокупность приведенных экспериментальных данных и их обсуждение с учетом свойств симметрии кристаллов La_2S_3 , а также анализ правил отбора для непрямых переходов позволяют предложить такую схему электронных переходов; электроны, поглощая фотоны с энергиями $h\nu_1$ и $h\nu_2$, переходят из состояний ${}^1\Delta_1$ и ${}^1\Delta_2$ в состояние ${}^1\Delta_4$, а затем, взаимодействуя с фононами, переходят в состояние ${}^2\Lambda_3$.

Зная симметрию фотонов (${}^4\Gamma_3$), составляем произведения представлений

$${}^1\Delta_1 \times {}^3\Gamma_4 = {}^1\Delta_1 + {}^1\Delta_3 + {}^1\Delta_4$$

и

$${}^1\Delta_2 \times {}^3\Gamma_4 = {}^1\Delta_2 + {}^1\Delta_3 + {}^1\Delta_4.$$

Эти произведения содержат представления ${}^1\Delta_4$ и, следовательно, излучательная часть переходов разрешена.

Рассматривая электрон-фононные процессы в валентной зоне, видим, что вначале электроны рассеиваются в точку Γ , а затем в точку Λ .

Составляя произведения представлений, находим набор фононов, на которых происходит рассеяние в точку Γ ,

$${}^1\Delta_4 \times {}^3\Gamma_4 = {}^1\Delta_1 + {}^1\Delta_2 + {}^1\Delta_4 \equiv (LA + LO) + LO + (TA + TO),$$

а затем при переходе в точку Λ

$${}^3\Gamma_4 \times {}^2\Lambda_3 = {}^1\Delta_1 + {}^1\Delta_2 + {}^2\Lambda_3 \equiv (LA + LO) + LO + 2(TA + TO).$$

Полученный набор фононов показывает, что рассеяние носителей в валентной зоне может происходить как на оптических, так и на акустических модах, половина из них — оптически неактивные продольные. По-видимому, для рассмотрения следует привлечь только поперечные, число которых равно шести (три оптических и три акустических). Для точки с $k > 0$ такое вполне допустимо, поскольку при приближении к границе первой зоны Бриллюэна различие частот акустической и оптической ветвей становится несущественным.

Этому числу оптически активных фононов соответствует число полос поглощения в ИК спектре La_2S_3 (рис. 3), снятому на спектрофотометрах UR-20 и FiS-3 при комнатной температуре на мелкодисперсных порошках, запрессованных в полиэтилен, в спектральном интервале $500 \div 40 \text{ см}^{-1}$. ИК спектр поглощения, как видно из рис. 3, имеет вид резонансной кри-

вой и содержит семь полос разной интенсивности с характеристическими частотами 129, 196, 225, 254, 299, 320, 356 см^{-1} .

В работе [6], в которой исследовались ИК спектры отражения La_2S_3 , минимум отражения, соответствующий частоте 231 см^{-1} , приписывается

рассеянию на поперечных оптических фононах. Возникновение малоинтенсивных полос поглощения, возможно, обусловлено многофононным поглощением [13].

Спектральное расположение главной характеристической частоты для модели гармонического осциллятора в однофононном приближении $\nu=260 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуется с экспериментальным значением $\nu=254 \text{ см}^{-1}$.

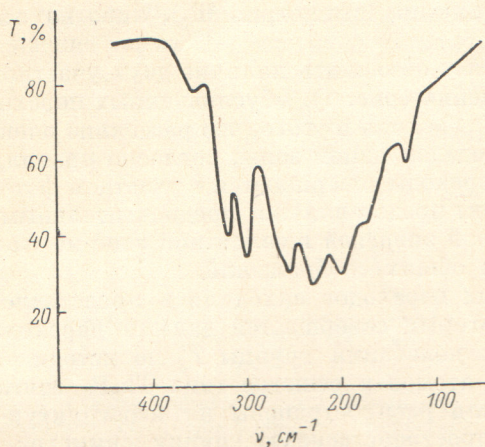


Рис. 3. Спектр пропускания мелкодисперсных порошков $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Камарзину за любезно предоставленные порошки $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$.

Литература

- [1] С. В. Радзиковская, В. И. Марченко. Сульфиды редкоземельных элементов и антиноидов. «Наукова думка», Киев, 1966.
- [2] В сб.: Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов (под ред. В. П. Жузе). «Наука», Л., 1973.
- [3] В. И. Марченко, В. А. Сердюк, Л. А. Иванченко, Ю. Б. Падерно. В сб.: Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. «Наука», М., 1975.
- [4] Л. А. Иванченко. Автореф. канд. дисс., Киев, 1972.
- [5] P. D. Fochs. Proc. Phys. Soc., B, 69, 76, 1967.
- [6] Г. П. Скорняков, А. А. Гризик. Ж. прикл. спектр., 17, 5, 1972.
- [7] М. В. Андрияцкий, В. И. Марченко. В сб.: Получение и исследование свойств соединений р. з. м. ОНТИ ИПМ АН УССР, Киев, 1975.
- [8] Н. А. Ветте. Ann. Phys., 3, 133, 1928.
- [9] Л. Д. Ландау. Квантовая механика, ч. I. Физматгиз, М., 1963.
- [10] Г. В. Караваев. Автореф. канд. дисс., Томск, 1964.
- [11] Г. Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике. М., 1958.
- [12] W. H. Zachariasen. Acta Cryst., 2, 57, 1949.
- [13] С. А. Кутюлин. Ж. структурн. хим., 13, 429, 1972.

Поступило в Редакцию 1 июня 1976 г.