

УДК 539.1  
PACS 42.25.Ja

## ТЕМПЕРАТУРНІ ЗМІНИ КРАЙОВОГО ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ ПАРАТЕЛУРИТУ

Я. Довгий<sup>1</sup>, В. Капустяник<sup>1</sup>, І. Маньковська<sup>1</sup>,  
В. Рудик<sup>1</sup>, І. Сольський<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: dougy@physics.wups.lviv.ua

<sup>2</sup> Львівський науково-дослідний інститут матеріалів  
НВП "Карат"  
вул. Стрийська, 202, 79031 Львів, Україна

Виміряно та проінтерпретовано температурні зміни ширини забороненої зони ( $E_g$ ) кристалів парателурита. Визначено величини деформаційного потенціалу та рухливості носіїв, а також дебаєвську температуру парателурита як широкозонного напівпровідника. Запропоновано апроксимаційну формулу для температурної залежності  $E_g$  у разі ізотропного напрямку поширення світлових хвиль у кристалі.

**Ключові слова:** крайове поглинання, деформаційний потенціал, рухливість носіїв.

Парателурит ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>) як тетрагональна модифікація TeO<sub>2</sub> є одним з найкращих акустооптичних матеріалів, і в цьому аспекті він найбільш детально вивчений. Монокристали  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> є гіротропними (просторові групи енантіоморфних форм  $D_4^4 = P4_12_12$  та  $D_4^8 = P4_32_12$ ), екситонну природу гіротропії яких недавно встановлено в [1]. З другого боку,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> є широкозонним напівпровідником з виразним крайовим поглинанням. Як напівпровідник парателурит досліджений вельми недостатньо. Наприклад, в літературі немає даних щодо рухливості носіїв, досить суперечливі дані щодо величини ширини забороненої зони ( $E_g$ ) та щодо типів міжзонних переходів, невідомі ефективні маси носіїв тощо.

У статті детально вивчено пропускну здатність  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> для ізотропного напрямку поширення світла в області крайового поглинання. Оскільки для різних акустооптичних пристроїв, наприклад, дефлекторів, оптичних фільтрів, деполяризаторів Корню тощо, використовуються строго орієнтовані кристали  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, то необхідні дослідження цих кристалів для різних напрямів поширення світлових хвиль. Ці дослідження особливо актуальні, якщо довжина хвилі лазерної

генерації близька до  $\lambda_g$  (де  $\lambda_g = ch/E_g$ ,  $c$  — швидкість світла,  $h$  — стала Планка). У випадку парателуриту таку ситуацію маємо, наприклад, при використанні другої гармоніки рубінового лазера.

Досліджувані кристали вирошені методом Чохральського. Орієнтовані зразки, вирізані перпендикулярно до  $c$ -осі кристала, мали товщини від 50 до 298 мкм.

На рис. 1 зображені криві поглинання  $K(E)$   $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> за різних температур в діапазоні 90–315 К.

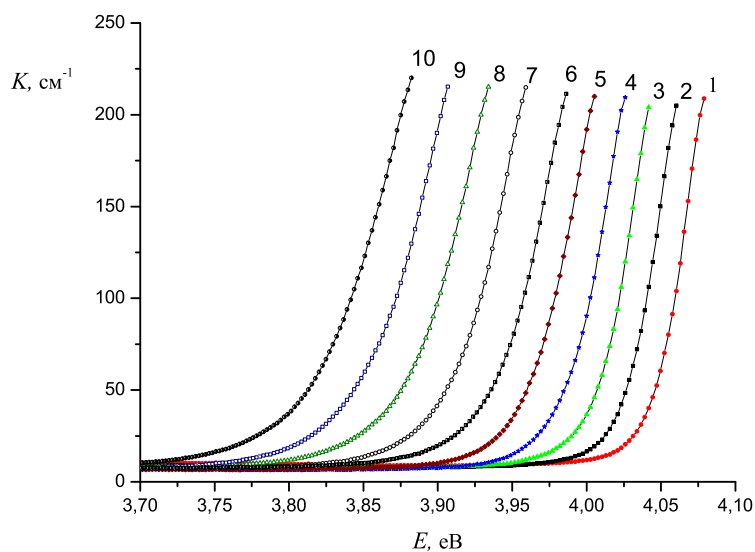


Рис. 1. Спектри крайового поглинання кристалів  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> при різних температурах: 1—90 К; 2—115 К; 3—140 К; 4—165 К; 5—190 К; 6—215 К; 7—240 К; 8—265 К; 9—290 К; 10—315 К

Оскільки величини коефіцієнтів поглинання  $K$  більші ніж  $100 \text{ cm}^{-1}$ , то міжзонні переходи трактують як прямі дозволені. Тому за стандартною методикою були визначені міжзонні інтервали (табл.1).

Табл. 1. Величини прямозонних інтервалів парателуриту

$T$ , К	90	115	140	165	190	215	240	265	290	315
$E_g$ , eV	4,057	4,038	4,019	4,001	3,977	3,953	3,927	3,898	3,872	3,842

На рис. 2 показано температурну залежність  $E_g$  для прямозонних переходів в  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> у випадку поширення світлового променя вздовж  $c$ -осі кристала, тобто, коли хвильовий вектор  $k$  паралельний  $c$ -осі.

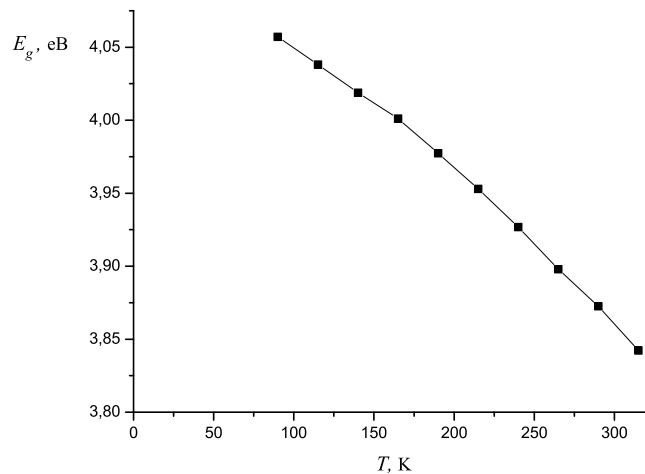


Рис. 2. Температурні зміни  $E_g$  кристала  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> при  $k \parallel c$

При  $T > 200$  К залежність  $E_g(T)$  є майже лінійною з температурним коефіцієнтом  $\alpha_{\text{експ}} = -11,677 \cdot 10^{-4}$  еВ/К. Ділянка при  $T < 200$  К — нелінійна. Це типова картина складного ходу  $E_g(T)$ , яку апроксимують виразом [2]:

$$E_g(T) = E_0 - \alpha \frac{T^2}{T + \theta}, \quad (1)$$

де  $E_0 = E_g(0)$ ;  $\theta$  — деяка характеристична температура, яка, однак, може не збігатися з температурою Дебая.

Величина лінійного температурного коефіцієнта  $\alpha$  визначається, по-перше, зміною електрон-фононої взаємодії і, по-друге, розширенням ґратки під час нагрівання кристала. Враховуючи це, можна записати [3]:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2,$$

де

$$\alpha_1 = -\frac{4k}{9\hbar^2 M v^2} \left( \frac{6V^2}{\pi^4} \right)^{1/3} (m_e C_e^2 + m_h C_h^2); \quad (2)$$

$$\alpha_2 = 2\beta (\pm C_e \pm C_h). \quad (3)$$

У формулах (2) і (3) позначено:  $M$  і  $V$  — маса та об'єм елементарної комірки,  $k$  — стала Больцмана,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $v$  — швидкість звуку в кристалі,  $m_e$  і  $m_h$  —

ефективні маси електрона і дірки,  $C_e$  і  $C_h$  — константи теорії деформаційного потенціалу [4],  $\beta$  — коефіцієнт лінійного розширення кристала.

Знайдемо  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  для парателуриту. З причини відсутності відомостей щодо ефективних мас носіїв, ми у першому наближенні вважатимемо їх однаковими. Згідно з [1] зведена ефективна маса  $m_{зв}$ , яка задається співвідношенням:  $1/m_{зв} = 1/m_e + 1/m_h$ , для  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> дорівнює  $0,518m$ , де  $m$  — маса вільного електрона. Звідси  $m_e = m_h = 1,036m$ .

Візьмемо далі наступні величини для парателуриту:  $M = \bar{M} \cdot z = 638,4$  а.о.м. ( $\bar{M}$  — молекулярна вага  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>;  $z = 4$  — кількість формульних одиниць в елементарній комірці  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>),  $V = a^2 \cdot c = 176,36 \text{ \AA}^3$  ( $a$  і  $c$  — постійні ґратки). Швидкість звуку  $v = 3,05 \cdot 10^5 \text{ см/с}$  [5].

Для знаходження констант деформаційного потенціалу необхідні дані щодо рухливості носіїв. На жаль, таких експериментальних даних для парателуриту немає. Відомо лише, що  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> характеризується  $p$ -типом провідності, і це, можливо, зумовлено наявністю кисневих вакансій в ґратці парателуриту. Оскільки шуканий нами температурний коефіцієнт  $\alpha$  відповідає області середніх і вищих температур, де залежність  $E_g(T)$  — лінійна, то рухливість носіїв  $\mu$  можна оцінити за співвідношенням [6]:

$$\mu \cong \frac{3\pi^{1/2}\hbar^2}{2^{5/2}(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0)em_{\text{еф}}^{3/2}(kT)^{1/2}}, \quad (4)$$

де  $m_{\text{еф}} = m_e = m_h$  — ефективна маса носіїв;  $\varepsilon_0$  — статична діелектрична проникність;  $\varepsilon_\infty$  — височастотна діелектрична проникність;  $e$  — заряд електрона.

Формула (4) справедлива для полярних кристалів.

Для  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> маємо:  $\varepsilon_0 = 21,4$ ;  $\varepsilon_\infty = 4,84$ ;  $(1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0) = 0,16$ ;  $(m_{\text{еф}}/m)^{3/2} = 1,0545$ .

Якщо рухливість носіїв виразити в  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  то у випадку кімнатної температури ( $T = 293 \text{ К}$ ) одержуємо  $\mu = 7,76 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

Знайдемо константу деформаційного потенціалу  $C$ , вважаючи  $C_e = C_h = C$ . Згідно з [4],

$$C^2 = \frac{3eh^4c_{11}}{\left(512\pi^7k^3T^3m_{\text{еф}}^5\right)^{1/2}\mu}. \quad (5)$$

Якщо  $C$  виражати в еВ,  $\mu$  — в  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  і пружну сталу  $c_{11}$  — в  $\text{дн/см}^2$ , то розрахункова формула набуває вигляду:

$$C^2 = 7,13 \cdot 10^{-5} \frac{c_{11}}{\mu} \left(\frac{m}{m_{\text{еф}}}\right)^{5/2} T^{-3/2}. \quad (6)$$

Підставивши параметри у формулу (6), одержуємо:

$$C^2 = 9,4 \cdot 10^2 \text{ еВ}^2,$$

$$C \simeq 30,67 \text{ еВ}.$$

Маючи величину константи деформаційного потенціалу, за формулою (2) знаходимо

$$\alpha_1 = -\frac{4k(6V^2)^{1/3}2m_{\text{eф}}C^2}{9\hbar^2Mv^2\pi^{4/3}} = -1,978 \cdot 10^{-3} \text{ eВ/К.} \quad (7)$$

Згідно з (3),  $\alpha_2 = 2\beta \cdot 2C = 4\beta C$ .

Парателурит характеризується значною анізотропією термічного розширення [5]: коефіцієнт лінійного розширення вздовж **a**-осі кристала  $\beta_a = 17,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а вздовж **c**-осі —  $\beta_c = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ми розглядаємо ізотропний напрям, тому у формулі (3) беремо  $\beta = \beta_c$ :

$$\alpha_2 = 4\beta_c C = 0,675 \cdot 10^{-3} \text{ eВ/К.} \quad (8)$$

У результаті, на основі (7) і (8) одержуємо:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \cong -1,303 \cdot 10^{-3} \text{ eВ/К,} \quad (9)$$

що непогано узгоджується з  $\alpha_{\text{експ}}$ .

Із виконаних нами обчислень випливає, що основний чинник, який впливає на температурну зміну  $E_g$ , пов'язаний не з термічним розширенням парателуриту, а з фактором електрон-фононої взаємодії.

Апроксимаційні дані за формулою (1), у тому числі для  $T < 90 \text{ K}$ , подано у табл. 2.

Табл. 2. Розрахункові дані  $E_g(T)$  для  $\alpha\text{-TeO}_2$

$T, \text{ K}$	$E_g, \text{ eВ}$
0	4,0950
4	4,0949
77	4,0655
90	4,0568
115	4,0384
140	4,0181
165	3,9963
190	3,9735
215	3,9498
240	3,9254
265	3,9004
290	3,8749
315	3,8490

На рис. 3 зіставлені експериментальні (точки) і розрахункові дані (лінія) для парателуриту. Параметри апроксимації (1) такі:

$$\alpha = -1,1767 \cdot 10^{-3} \text{ eВ/К},$$

$$E_0 = 4,095 \text{ eВ},$$

$$\theta = 159,7 \text{ К}.$$

Як видно, формула (1) добре апроксимує одержану експериментальну залежність  $E_g(T)$ .

Чи збігаються параметр  $\theta$  з дебаєвською температурою  $\theta_D$  парателуриту? Для цього знайдемо  $\theta_D$  за формулою:

$$\theta_D = \frac{\hbar \bar{v}}{k} \left( \frac{6\pi^2 p}{V} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

де  $\bar{v}$  — середня швидкість звукових хвиль в кристалі (усереднення по всіх напрямках і поляризаціях);  $p$  — кількість атомів в елементарній комірці;  $V$  — об'єм елементарної комірки. Для  $\text{TeO}_2$ :  $p = 4 \cdot 3 = 12$ ;  $\bar{v} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ . Одержимо:

$$\theta_D = 279,5 \text{ К}.$$

Оцінка  $\theta_D$  за емпіричною формулою Ліндемана:

$$\theta_D \cong 120 T_{пл}^{1/2} \bar{A}^{-(5/6)} \rho^{1/3}. \quad (11)$$

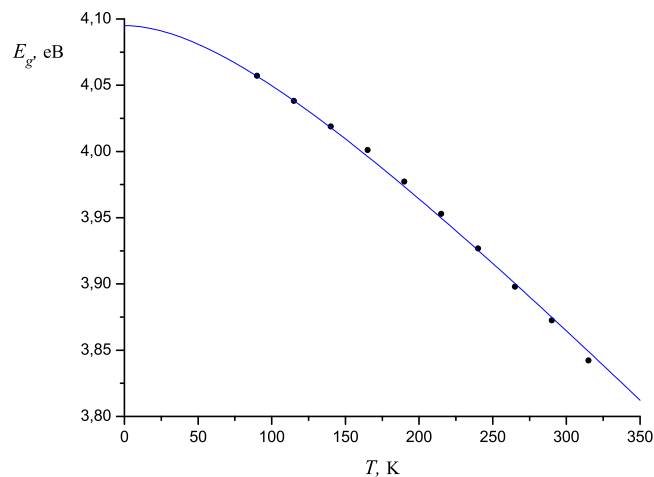


Рис. 3. Зіставлення експериментальних даних (точки) з апроксимацією згідно формули (1) (лінія) для  $\alpha\text{-TeO}_2$

Тут  $\bar{A}$  — середня атомна вага;  $\rho$  — густина кристала;  $T_{\text{пл}}$  — температура плавлення. При  $\bar{A} = (2 \cdot 16 + 127,6)/3 = 53,2$ ;  $T_{\text{пл}} = 1006$  К [7];  $\rho = 6,02$  г/см<sup>3</sup> дає:

$$\theta_D = 252,4 \text{ К.}$$

Як бачимо, апроксимаційне  $\theta$  суттєво відрізняється від величини  $\theta_D$ . Аналіз фізичних причин цієї відмінності буде предметом окремої публікації.

1. Довгий Я. О. Про природу гіротропії парателуриту / Я. О. Довгий, Я. П. Кость, І. Г. Маньковська та ін. // Укр. фіз. журн. — 2007. — Т. 52, № 10. С. 981–984.
2. Varshni Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / Y. P. Varshni // Physica. — 1967. — Vol. 34, № 1. — P. 149–151.
3. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. — М. : Наука, 1977. — 366 с.
4. Bardeen J. The Potentials of Deformation and Mobility in Nonpolar Crystals / J. Bardeen, W. Shockley // Phys.Rev. — 1950. — Vol. 80, № 1. — P. 72–87.
5. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. — М. : Наука, 1982. — 632 с.
6. Займан Дж. Электроны и фононы. — М. : Иностранная литература, 1962. — 488 с.
7. Физические величины: Справочник. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

## TEMPERATURE VARIATIONS OF THE BAND-EDGE ABSORPTION OF PARATELLURITE CRYSTALS

Ya. Dovhyj<sup>1</sup>, V. Kapustianyuk<sup>1</sup>, I. Man'kovska<sup>1</sup>,  
V. Rudyk<sup>1</sup>, I. Sol'skyj<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy str., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: dovgy@physics.wups.lviv.ua

<sup>2</sup> Institute of Materials of Scientific Research Company "Carat"  
Stryjska str., 202, 79031 Lviv, Ukraine

Temperature variations of the energy bandgap ( $E_g$ ) for paratellurite crystals are measured and interpreted. The deformation potential, charge carrier mobility, and the Debye temperature are determined while considering the paratellurite as a high energy-gap semiconductor. An approximating formula for the temperature dependence of  $E_g$  is suggested for the case when the light wave propagates in the isotropic direction of the crystal.

**Key words:** energy bandgap, deformation potential, charge carrier mobility.

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРАЕВОГО  
ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА****Я. Довгий<sup>1</sup>, В. Капустяник<sup>1</sup>, И. Маньковская<sup>1</sup>,  
В. Рудык<sup>1</sup>, И. Сольський<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирила и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина e-mail:  
dovgy@physics.wupr.lviv.ua

<sup>2</sup> Львовский научно-исследовательский институт  
материалов  
НПП "Карат"  
ул. Стрыйская, 202, 79031 Львов, Украина

Измерены и проинтерпретированы температурные изменения ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) кристаллов парателлуриата. Определены величины деформационного потенциала и подвижности носителей, а также дебаевская температура парателлуриата как широкозонного полупроводника. Предложена аппроксимационная формула для температурной зависимости  $E_g$  в случае изотропного направления распространения световых волн в кристалле.

**Ключевые слова:** краевое поглощение, деформационный потенциал, подвижность носителей.

Статтю отримано: 4.01.2011  
Прийнято до друку: 14.07.2011