

- [1] Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Швайко В.Н. ФТТ. В печати.
 [2] Алукер А.Э., Дейч Р.Г., Думбадзе Г.С. Письма в ЖТФ 14, 23, 2132 (1988).
 [3] Алукер А.Э., Дейч Р.Г., Думбадзе Г.С. Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук 4, 17 (1987).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
 Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ И РЕШЕТОЧНАЯ МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ A^3B^5 , A^2B^6 И $A^2B^4C_2^5$

© В.З.Слободян, В.В.Шлемкевич, Н.П.Гавалешко

Черновицкий государственный университет,
 274012 Черновцы, Украина
 (Поступило в Редакцию 10 мая 1995 г.
 В окончательной редакции 30 августа 1995 г.)

Исследования магнитной восприимчивости кристаллов, которая практически не зависит от механизмов рассеивания, дают важную информацию об электронной структуре и особенностях химической связи в диамагнитных соединениях [1-7].

Современная теория диамагнетизма кристаллов опирается на разработанную Ван-Флеком квантово-механическую теорию молекул, согласно которой решеточная восприимчивость χ_{Γ} состоит из диамагнитной χ_d и парамагнитной χ_p составляющих

$$\chi_{\Gamma} = \chi_d + \chi_p = \chi_0 + \chi_L + \chi_p, \quad (1)$$

где χ_0 и χ_L — диамагнитная восприимчивость соответственно электронов остова и валентных электронов.

Весомый вклад в исследования решеточной магнитной восприимчивости кристаллов со структурой сфалерита был внесен работой [3], где было получено выражение для χ_{Γ} соединения АВ, которое мы здесь запишем в следующем модифицированном виде:

$$\chi_{\Gamma} = \frac{1 - \alpha}{2} \chi_i^a + \frac{1 - \alpha}{2} \chi_i^b + (1 - \alpha^2)^{1/2} \chi_{\Gamma}^{ab} + \chi_0, \quad (2)$$

где α — мера ионности соединения АВ, χ_i^a и χ_i^b — ионная составляющая магнитной восприимчивости валентных электронов соответственно для компонентов А и В, χ_{Γ}^{ab} — параметр, который зависит от взаимодействия между компонентами А и В в соединении. Используя (2), авторы работы [4] получили неплохие на то время результаты для магнитной восприимчивости решетки в тройных соединениях $A^1B^3C_2^6$ и $A^2B^4C_2^5$. Основным недостатком работы [4] было использование в расчетах довольно грубого приближения

$$\chi_{\Gamma}^{ab} = (\chi_k^a \chi_k^b)^{1/2}, \quad (3)$$

негативные последствия которого частично сглаживались подгоночными параметрами χ_k^a , которые оказались неодинаковыми для разных классов соединений.

Разрешить упомянутую проблему удалось с появлением работ [8,9], в которых исследовались магнитная восприимчивость решетки, мера ионности и электронная структура полупроводников со структурой сфалерита в рамках метода кристаллических функций компонентов [10]. В результате вместо грубого приближения (3) получено более обоснованное уравнение для бинарных соединений АВ:

$$\chi_{\Gamma}^{ab} = -\sqrt{(1 - \alpha^2)} (\chi_i^a - \chi_i^b) / (2\alpha). \quad (4)$$

Поскольку отклонение от правила Полинга для ковалентных радиусов не превышает 1% для бинарных соединений и 3% для тройных тетраэдрических кристаллов, начало системы координат в соединениях удобно разместить в точке касания ковалентных радиусов. В этом случае величины $\chi_i^{a,b}$ можно считать в первом приближении одинаковыми для одного и того же компонента в различных соединениях. Приведенные выражения (2), (4) позволяют связать между собой магнитные восприимчивости соединения и компонентов, которые его образуют.

Магнитная восприимчивость валентных электронов компонентов рассчитывалась из выражений (2), (4) с использованием экспериментальных значений решеточной магнитной восприимчивости соединений A^3B^5 и A^2B^6 , которые приведены в [2,11,12], меры ионности α из работы [11], диамагнитной восприимчивости остовов χ_0 из работ [4,13], а также одного значения χ_d и χ_p для одного из наиболее хорошо изученных соединений с учетом выбора начала системы координат. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Магнитная восприимчивость компонентов и составляющие решеточной магнитной восприимчивости (в $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$) для бинарных соединений со структурой сфалерита

AB	$-\chi_i^a$	$-\chi_i^b$	$-\chi_0$	C_i^a	C_i^b	$-\chi_{\Gamma}$		α
						теория	эксперимент	
ZnS	107.0	52.97	11	9.758	31.48	40.11	40.4	0.531
ZnSe	107.0	58.34	15	9.758	37.67	55.36	55.6	0.575
ZnTe	107.0	70.96	22	9.758	25.51	71.64	70.8	0.458
CdS	139.8	52.97	23	5.852	31.48	55.91	55.6	0.684
CdSe	139.8	58.34	27	5.852	37.67	71.10	70.9	0.741
CdTe	139.8	70.96	34	5.852	25.51	83.68	84.4	0.618
GaP	108.4	70.00	9	6.631	11.30	23.78	27.6	0.258
GaAs	108.4	65.05	14	6.631	12.99	32.78	33.3	0.319
GaSb	108.4	74.70	22	6.631	10.80	45.05	38.4	0.246
InP	112.4	70.00	20	5.605	11.30	48.66	45.6	0.339
InAs	112.4	65.05	25	5.605	12.99	54.83	55.3	0.402
InSb	112.4	74.70	33	5.605	10.80	65.74	65.9	0.310

Из системы уравнений (2), (4), записанной для разных комбинаций изокомпонентных соединений, неизвестные χ_i^a можно найти лишь с точностью до постоянного множителя S , который удобно записать в следующем виде:

$$\chi_i^a = \chi_i^a(0) + B_i^a S = \chi_i^a(0) + S/(C_i^a). \quad (5)$$

Подставив (5) в (2), (4) и учитывая, что решеточная магнитная восприимчивость не зависит от произвольно выбранного множителя S , приравняем множитель при S к нулю. В результате получим

$$\alpha = (B_a - B_b)/(B_a + B_b). \quad (6)$$

Из (2), (4), (6) видно, что решеточную магнитную восприимчивость соединения можно выразить через характеристики компонентов. Поскольку число многокомпонентных соединений значительно превосходит число компонентов, из которых они образуются, то, рассчитав характеристики компонентов из экспериментальных данных для относительно небольшого числа хорошо изученных бинарных соединений, можно достаточно точно определить решеточную магнитную восприимчивость тройных и других многокомпонентных соединений.

Для тройных соединений ABC_2 со структурой сфалерита выражения (1), (2), (4), (6) удобно переписать в следующем виде:

$$\chi_L = \frac{1}{4} (2\chi_i^c + \chi_i^a + \chi_i^b), \quad (7)$$

$$\chi_p = \frac{1}{4\alpha} (2\chi_i^c - \chi_i^a - \chi_i^b), \quad (8)$$

$$\chi_0 = \frac{1}{4} (2\chi_0^c + \chi_0^a + \chi_0^b), \quad (9)$$

$$\alpha = (B_a + B_b - 2B_c)/(B_a + B_b + 2B_c). \quad (10)$$

Уравнения (1), (7)–(10) можно использовать для независимого расчета меры ионности и магнитной восприимчивости в тройных соединениях $A^2B^4C_2^5$, используя значения $\chi_i^a, \chi_i^b, \chi_i^c$ и B_a, B_b, B_c , рассчитанные по экспериментальным данным для бинарных соединений. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные значения решеточной магнитной восприимчивости в $A^2B^4C_2^5$ из работы [4]. Как видно из этой таблицы, средняя относительная погрешность $\Delta\chi/\chi = 4.0\%$.

Результаты расчетов меры ионности в $A^2B^4C_2^5$ по формуле (10) также приведены в табл. 2. Там же даны результаты расчетов меры ионности, полученные на основе экспериментальных данных о ширине запрещенной зоны в этих же кристаллах. При расчете использовались выражения из работы [14], которые для тройных полупроводников $A^2B^4C_2^5$ имеют следующий вид

$$E_i^\pm = \frac{1}{4} (\epsilon_i^a + \epsilon_i^b + 2\epsilon_i^c) \pm \frac{1}{4\alpha} (2\epsilon_i^c - \epsilon_i^a - \epsilon_i^b), \quad (11)$$

Теоретические и экспериментальные значения решеточной магнитной восприимчивости (в $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$), а также мера ионности α , рассчитанная по данным о зонной структуре и о потенциале ионности C_i , для компонентов в тетраэдрических кристаллах $A^2B^4C_2^5$

$A^2B^4C_2^5$	$E_s^- - E_p^+$, eV	$\alpha_1(E)$	$\alpha_2(C)$	$\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$, %	$-\chi_0$	$-\chi_\Gamma$		$\frac{\Delta\chi}{\chi}$, %
						теория	эксперимент	
ZnSiP ₂	3.32	0.279	0.268	4.10	13	42.06	46.6	9.74
CdSiP ₂	2.37	0.366	0.359	1.95	26	64.23	65	1.18
ZnGeP ₂	2.87	0.255	0.259	1.54	18	48.28	56.0	13.79
CdGeP ₂	1.84	0.342	0.352	2.84	31	70.26	70.1	0.23
ZnSnP ₂	1.33	0.340	0.336	1.19	27	72.58	70	3.69
CdSnP ₂	1.19	0.413	0.412	0.24	40	88.42	86.4	2.34
ZnSiAs ₂	2.76	0.317	0.331	4.23	23	60.27	58	3.91
CdSiAs ₂	1.72	0.412	0.418	1.44	36	79.21	78.1	1.42
ZnGeAs ₂	0.95	0.336	0.323	4.02	28	66.55	67	0.67
CdGeAs ₂	0.64	0.413	0.411	0.49	41	84.97	81.7	4.00
ZnSnAs ₂	0.71	0.388	0.397	2.27	37	86.29	84	2.73
CdSnAs ₂	0.42	0.471	0.468	0.64	50	100.94	101	0.06
				$\langle \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \rangle = 2.08$				$\langle \frac{\Delta\chi}{\chi} \rangle = 3.65$

где $i = s, p$; E_s — энергия дна зоны проводимости в точке Γ зоны Бриллюэна; E_p^+ — средневзвешенное энергетическое положение в точке Γ трех валентных подзон, которые в кристалле расщепляются из-за спин-орбитального взаимодействия, а также кристаллическим полем, если симметрия кристалла ниже кубической.

Таким образом, в приближении метода кристаллических функций компонентов получены уравнения (2), (4), (6) и (7)–(10) для расчета решеточной магнитной восприимчивости и степени ионности соответственно бинарных и тройных тетраэдрических полупроводников. В этих уравнениях характеристики соединения выражаются только через соответствующие характеристики компонентов соединения, аналогично уравнениям для электронной структуры тетраэдрических полупроводников [14]. Используя экспериментальные данные об электронной структуре и решеточной магнитной восприимчивости для хорошо изученных бинарных соединений, мы рассчитали составляющие решеточной магнитной восприимчивости и характеристики компонентов соединений. Это в свою очередь позволило независимым способом рассчитать решеточную магнитную восприимчивость и степень ионности в тройных тетраэдрических соединениях $A^2B^4C_2^5$.

Исследования, представленные в этой публикации, созданы при содействии Международной Соросовской программы поддержки просвещения в области точных наук Международного фонда «Возрождение» (грант ISSEP SPU 042012).

- [1] Олехнович Н.М. ДАН СССР 151, 1079 (1963).
 [2] Chadi D.J., White R.M., Harrison W.A. Phys. Rev. Lett. 35, 1372 (1975).
 [3] Harrison W.A. Phys. Rev. B8, 4487 (1973).
 [4] Lines M.E., Waszczak J.W. J. Appl. Phys. 48, 1395 (1977).
 [5] Sirota N.N., Vitkina Ts.Z. Kristall und Technik 14, 107 (1979).
 [6] Уайт Р.М. Квантовая теория магнетизма. М. (1972).
 [7] Sirota N.N., Vitkina Ts.Z. Kristall und Technik 13, 799 (1978).
 [8] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. II Всесоюз. науч.-техн. конф. «Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников». Тез. докл. Черновцы (1986). Т. 2. С. 181.
 [9] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. V Всесоюз. конф. «Тройные полупроводники и их применение». Тез. докл. Кишинев (1978). Т. 2. С. 81.
 [10] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. УФЖ 30, 270 (1985).
 [11] Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Среди́н В.Г. Полупроводниковые растворы и их применение. Справочные таблицы. М. (1982).
 [12] Слободян В.З., Гавалешко Н.П. УФЖ 29, 1550 (1984).
 [13] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М. (1983). Т. 1.
 [14] Слободян В.З., Радевич Е.И., Гавалешко Н.П. ФТП 25, 5, 919 (1991).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕРИЯ В СИСТЕМАХ С ТЯЖЕЛЫМИ ФЕРМИОНАМИ

© В.А.Шабуров, Ю.П.Смирнов, А.Е.Совестнов,
 А.В.Тюнис, П.А.Алексеев, В.Н.Лазуков

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
 Российской академии наук,
 188350 Гатчина, Россия
 (Поступило в Редакцию 30 августа 1995 г.)

Системы с тяжелыми фермионами (СТФ) (см., например, [1]) относятся к специфическому классу интерметаллических соединений на основе редкоземельных и актинидных элементов. Основным признаком принадлежности к STF является аномально большая величина коэффициента электронной теплоемкости γ при низких температурах, что позволяет предположить наличие в этих системах вблизи уровня Ферми очень узкой зоны с большой плотностью состояний. Тот факт, что все известные STF образуются на основе лантаноидов и актинидов, f -уровни в которых, как и в системах с флуктуирующей (промежуточной) валентностью, находятся достаточно близко к уровню Ферми, указывает на существенную роль атомных свойств f -оболочек этих элементов при формировании состояния ТФ.

Механизм появления на уровне Ферми зоны «тяжелых» электронов до конца неясен. Неясно, связано ли это с выходом f -уровня на уровень Ферми (в этом смысле f -электроны становятся делокализованными, и ширина зоны определяется непосредственно f - sd -гибридизацией [2]) или с коллективными процессами, когда f -уровень лежит еще относительно глубоко и свойства электронов вблизи уровня Ферми могут определяться коллективными эффектами типа эффекта Кondo, т.е.