

УДК 539.2:538.915  
© 1992

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОАНТИМОНИДА ТУЛИЯ

*К. Р. Гегешидзе, Г. П. Нижникова, О. В. Фарберович,  
А. В. Гигинеишвили, Т. Л. Плавинский, Л. Н. Глурджидзе*

Впервые самосогласованным линейным методом присоединенных плоских волн рассчитаны энергетическая зонная структура и межзонная плотность состояний моноантимонида тулия. Определенные в результате расчета спектры оптических параметров сравниваются со спектральными зависимостями, полученными на основе измерения отражения и прозрачности пленок TmSb.

Исследование неординарных физических свойств соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с промежуточной валентностью (ПВ) остается актуальной проблемой [1]. Существенно влияние ПВ на оптические характеристики материала [2]. Все еще недостаточно изучены пниктиды РЗЭ [3], мало сведений о структуре их энергетических зон, хотя электронные свойства некоторых из этих соединений определяются во многом наличием именно ПВ РЗ иона [4, 5].

В данной работе впервые рассчитаны энергетическая зонная структура и спектральные зависимости оптических параметров моноантимонида тулия (кубическая структура типа NaCl, параметр решетки объемного кристалла  $6.090 \text{ \AA}$  [6], пленки —  $6.07 \text{ \AA}$  [5]). Полученные данные сравниваются с результатами экспериментального исследования оптических спектров, проведенного на пленках золотистой окраски, валентность тулия в которых, согласно данным абсорбционной рентгеновской  $L_3$ -спектроскопии [5], составляет  $2.7 \pm 0.1$ .

Однофазные, поликристаллические, с частично сформированной текстурой пленки толщиной  $0.1\text{--}0.5 \text{ мкм}$  были приготовлены вакуумным термическим испарением на сапфировых и кремниевых подложках [7]. Измерения отражения и прозрачности при  $300 \text{ К}$  проводились на спектрально-вычислительных комплексах КСВУ-2 (в УФ и видимой областях спектра) и КСВИ (для ИК области на базе спектрометра ИКС-31).

Энергетическая зонная структура монокристалла моноантимонида тулия (рис. 1) рассчитана самосогласованным линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ) в формализме функционала электронной плотности [8]. Применение скалярно-релятивистского приближения позволило учесть скалярно-релятивистские поправки к энергетическому положению уровней [9]. Спиро-орбитальное расщепление при релятивистских вычислениях энергетического спектра электронов Tm включено на последней стадии расчета, после получения самосогласованного кристаллического потенциала. В расчет были включены  $4f^{13}6s^2$  (Tm) и  $5s^25p^3$  (Sb) оболочки, а остальные электроны были отнесены в остов, состояния которого пересчитывались на каждой итерации. Сведения об используемых величинах: постоянной решетки, радиусах МТ сфер (определенных по точке пересечения потенциалов атомоподобных областей на нулевой итерации), параметрах  $E_i$  линейризации метода ЛППВ (выбирались вблизи центров соот-

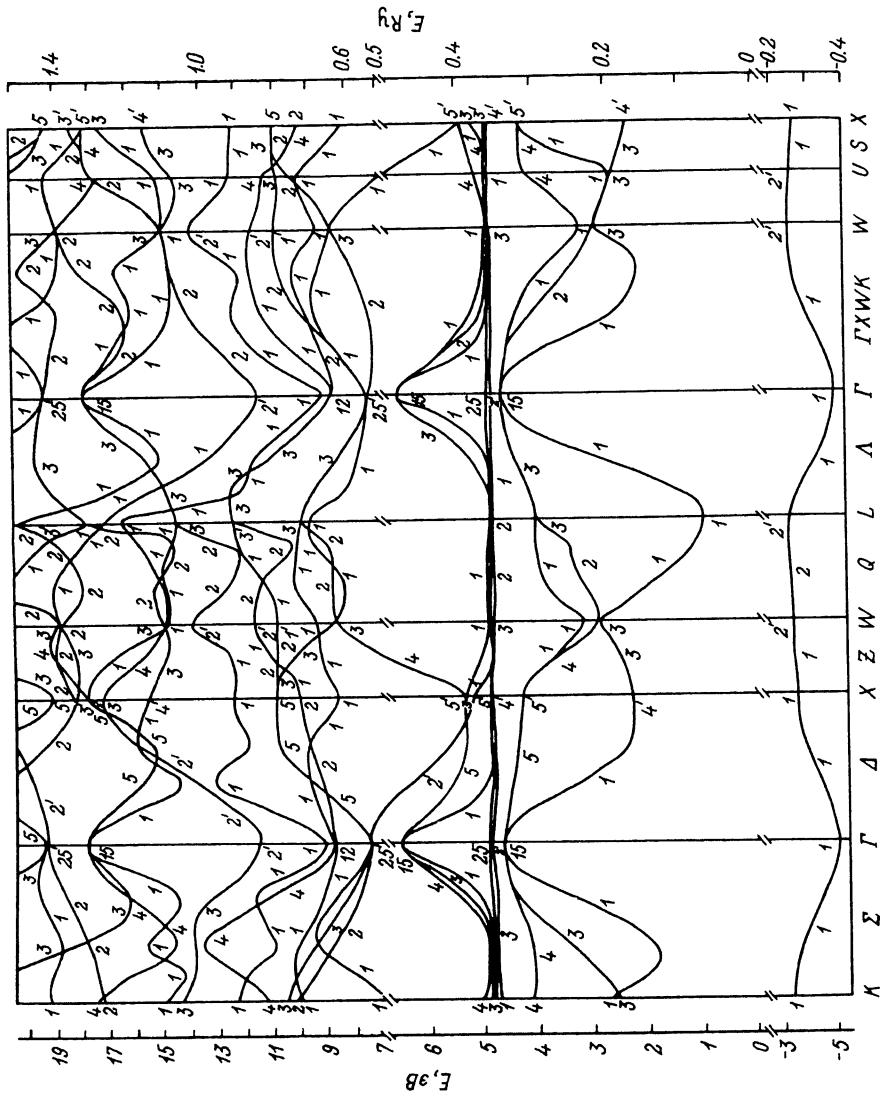


Рис. 1. Энергетическая зонная структура моноантимонида теллура.

Таблица 1

Основные параметры расчета зонной структуры TmSb ( $a = 6.07 \text{ \AA}$ )

	$R_{m-l}$ , ат. ед.	$E_l$ , Ry				
		$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$
Tm	2.852	0.61	1.3	0.54	0.35	1.4
Sb	2.883	-0.3	0.32	1.4	1.4	1.4

ветствующих зон) приведены в табл. 1. Самосогласование по электронной плотности было достигнуто после 58 итераций (параметр самосогласования  $\alpha = 0.95$ ). Собственные значения энергии рассчитаны в сетке из 89 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, в интервале энергии  $-0.5 \div -1.5$  Ry около МТ нуля и были стабилизированы с точностью  $\sim 10^{-3}$  Ry. Уровень Ферми определялся через функцию плотности состояний, вычисление которой проводилось комбинированным тетраэдрическим методом с использованием квадратичной интерполяции собственных значений энергий.

Электронные плотности состояний на уровне Ферми ( $E_F = 0.3629$  Ry, проходит через  $f$ -полосу) приведены в табл. 2. Там же представлены парциальные заряды валентных электронов в МТ сферах. Из двух  $6s$ -электронов атома Tm в МТ сфере остается лишь 0.396 электрона, которые распределены по  $s$ - и  $p$ -состояниям; 0.428  $5s$ -электронов и 0.534  $5p$ -электронов Sb также оказываются вне области МТ сфер. Некоторая часть этих электронов переходит в  $d$ - и  $f$ -подобные состояния (соответственно 0.052 и 0.013 электрона). Полный заряд вне МТ сфер составляет 2.498.

Таблица 2

Значения плотности состояний на уровне Ферми ( $n_i^j(E_F)$ , сост./Ry, атом) и заряды валентных электронов в ( $m-l$ )-сферах тулия и сурьмы ( $Q_i^j$ , эл. зарядов)

		$s$	$p$	$d$	$f$	Электроны			
						между-атомные	полные	остовные	валентные
$n$	Tm	0.352	0.374	4.276	182.764	7.233	204.176		
	Sb	0.104	8.430	0.557	0.117				
$Q$	Tm	0.203	0.193	0.565	12.431	2.498	20.0	54	13.392
	Sb	1.572	2.466	0.052	0.013				

Валентная зона моноантимонида тулия формируется в основном  $5s$ - и  $5p$ -состояниями сурьмы и  $4f$ -состояниями тулия. Узкая  $f$ -полоса (с расположенным в ней уровнем Ферми) разделяет довольно широкие валентные зоны (табл. 3), которые образованы гибридными  $p(\text{Sb})$ ,  $f(\text{Tm})$ -состояниями. Причем если в нижнюю из них приоритетный вклад дают  $p$ -электроны (около 70%  $p$ -подобных и 30%  $f$ -подобных состояний), то для верхней ситуация обратная.  $4f$ -электроны тулия и  $5p$ -электроны сурьмы находятся в состояниях одинаковой симметрии (например  $\Gamma_{15}$ ,  $X_5$ -состояния вдоль направления  $\Delta$ ). Перекрытие волновых функций этих электронов приводит к сильному  $p-f$  взаимодействию, обуславливая заметную дисперсию зон даже с основополагающим вкладом  $f$ -состояний (например, вдоль направлений  $\Delta$  и  $\Sigma$ ; рис. 1). Гибридуется и зона проводимости, в формировании которой наряду с  $d$ - и  $f$ -состояниями тулия участвуют и  $p$ -подобные состояния сурьмы.

Наличие помимо  $f$ -полосы гибридных, обладающих существенной дисперсией,  $p-f$  и  $f-p$  валентных зон является характерной особенностью

Таблица 3

Энергетические параметры (эВ) зонной структуры TmSb

$E_F$	Ширина валентных зон			
	$\Delta E_s$	$\Delta E_{pf}$	$\Delta E_f$	$\Delta E_{fp}$
4.937	1.528	3.741	0.099	1.733

Таблица 3 (продолжение)

$E_F$	Энергетические зазоры						
	$\Gamma_{pf-f}$ (15-2')	$\Gamma_{f-f}$ (2'-25)	$\Gamma_{f-fp}$ (25-15)	$X_{pf-f}$ (5'-4')	$X_{f-f}$ (4'-3')	$X_{f-fdp}$ (3'-3)	$X_{fdp-fp}$ (3-5')
4.937	0.189	0.059	1.688	0.535	0.043	0.324	0.131

строения электронного спектра TmSb. Значительная дисперсия (в отличие от монохалькогенидов тулия [10, 11]) зон, образованных  $f$ -состояниями, предопределяет и их существенный вклад в оптические закономерности. Значения некоторых межзонных энергетических зазоров приведены в табл. 3.

Основным параметром, связывающим зонную структуру и оптические характеристики кристалла, является мнимая часть диэлектрической проницаемости.

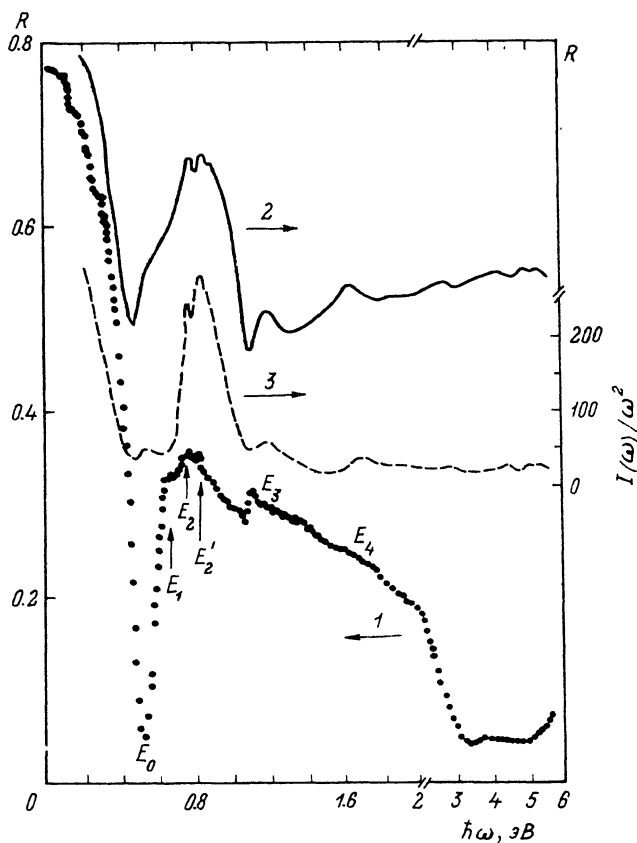


Рис. 2. Спектры отражения (1 — эксперимент, 2 — теория) и рассчитанная межзонная плотность состояний (3).

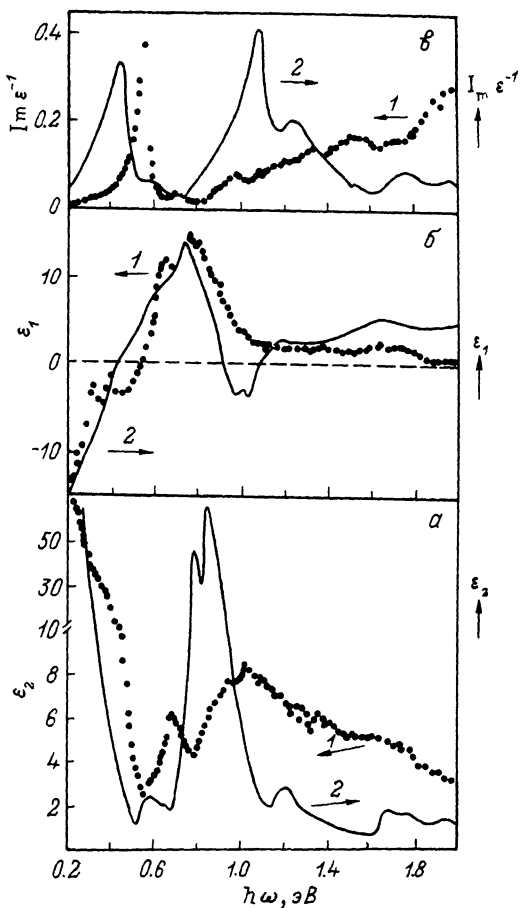


Рис. 3. Спектры мнимой (а) и действительной (б) части диэлектрической проницаемости и функции потерь (в).

1 — эксперимент, 2 — теория.

В [12] описан алгоритм для расчета (по дисперсионному соотношению Крамерса—Кронига на основе  $\epsilon_2(\omega)$ ) частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и остальных оптических параметров. Некоторые из них представлены на рис. 2, 3 вместе с экспериментальными данными и рассчитанной межзонной плотностью состояний. Как видно из этих рисунков, структуры в оптических спектрах моноантимонида тулия проявляются в основном при  $\hbar\omega < 2$  эВ, причем имеет место довольно хорошее согласие теории и эксперимента.

Характерной особенностью спектра отражения является наличие глубокого минимума  $E_0$ , за которым следует основная полоса, содержащая несколько структур  $E_1, E_2, E_2'$ . Довольно четко проявляются еще два максимума отражения  $E_3$  и  $E_4$ . Значения энергий этих структур указаны в табл. 4.

Особенности  $E_1$  и  $E_2$  играют основополагающую роль и в спектрах  $\epsilon_2$ . Очевидно также, что величина  $E_0$  определяет минимальную энергию межзонных переходов электронов из относительно широких валентных зон в незанятые состояния выше уровня Ферми. При более низких энергиях возможны переходы лишь из узкой  $f$ -полосы, как это видно (рис. 4) по парциальным вкладам различных валентных зон в межзонную плотность состояний. Большая плотность занятых и свободных состояний (различного «генетического происхождения»)

Энергетическое положение (эВ) и идентификация структур в оптических спектрах

R		$E_0$	$E_1$	$E_2$	$E_2'$	$E_3$	$E_4$
		Эксп.	0.51	0.67	0.77	0.81	1.1
	Теор.	0.48	0.58	0.80	0.86	1.2	1.66
$\epsilon_2$	Эксп.		0.68	0.9	1.0	1.2	1.6
	Теор.		0.58	0.79	0.84	1.2	1.68
Идентификация			$\Delta_5 - \Delta_2,$ $\chi_5 - \chi_3$	$\Sigma_4 - \Sigma_1,$ $\Sigma_4 - \Sigma_3$	$\Sigma_4 - \Sigma_4$	$\Sigma_1 - \Sigma_1,$ $\Delta_1 - \Delta_1$	$\Sigma_1 - \Sigma_4$
Энергия перехода			0.57, 0.58	0.79, 0.80	0.87	1.22, 1.11	1.65

вблизи уровня Ферми, видимо, и обуславливает существенный рост оптических параметров при  $\hbar\omega < 0.2$  эВ. В табл. 4 приведены межзонные переходы электронов (идентификация, значения зазоров), ответственные за наблюдаемые в оптических спектрах структуры.

В длинноволновой области  $\epsilon_1$  имеет отрицательную величину, а пересечению нуля (с положительным наклоном) зависимость  $\epsilon_1(\omega)$  при 0.55 эВ сопутствует хорошо сформированный пик в спектре функции потерь (рис. 3), что указывает

на вклад плазмонов с этой характеристической энергией в дисперсию оптических постоянных. Естественно, что в низкочастотном диапазоне возможно и проявление структур, обусловленных фононами или примесными состояниями. Однако имеющиеся данные не позволяют пока судить о вкладе этих механизмов.

Таким образом, выявленное теоретическим и экспериментальным подходами своеобразие оптических спектров моноантимонида тулия связано с энергетической близостью и гибридизацией  $f$ -,  $p$ - и  $d$ -подобных состояний в пределах валентных зон и зоны проводимости в окрестности уровня Ферми. На основе прямых межзонных  $pf-f(fp)$

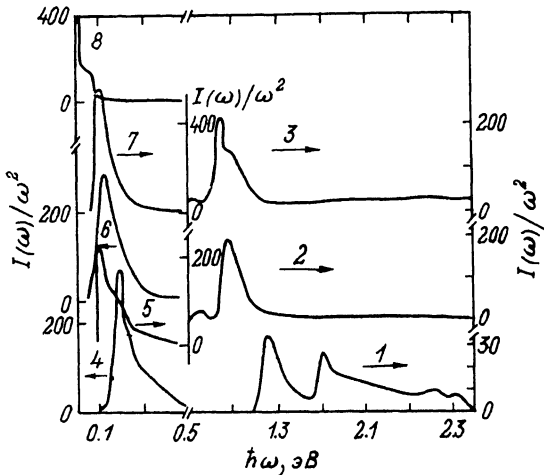


Рис. 4. Парциальные вклады валентной  $pf$ -зоны (1—3) и  $f$ -полосы (4—8) в межзонную плотность состояний.

переходов электронов удалось идентифицировать и согласовать спектральные особенности и особенности межзонной плотности состояний в диапазоне 0.5—2 эВ. В низкоэнергетической области ( $\hbar\omega < 0.2$  эВ) существенны возбуждения из сильнолокализованной  $f$ -полосы. Тем не менее, исходя из строения энергетических зон, нельзя полностью исключить и возможность вклада других механизмов (например, не прямых переходов).

Авторы благодарны И. А. Смирнову за постоянный интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] Steglich F. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. N 3. P. 225—232.
- [2] Travaglini G., Wachter P. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 2. P. 893—898.
- [3] Gasgnier M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 114. P. 11—71.
- [4] Suga S. // Physica Scripta. 1987. V. 17. P. 228—239.

- [5] Глурджидзе Л. Н., Дадияни Т. О., Джабуа З. У., Плавинский Т. Л., Гигинеишвили А. В., Докадзе Э. В., Санадзе В. В., Филькенштейн А. Д., Ефремова Н. И. // Материалы 4-го семинара СССР—ФРГ (Сухуми, 1987 г.). Тбилиси, 1988. С. 167—172.
- [6] Самсонов Г. В., Абдусаламова М. Н., Шокиров Х., Прякина С. А. // Изв. АН СССР, неорганич. матер. 1974. Т. 10. № 11. С. 1951—1954.
- [7] Дадияни Т. О., Докадзе Э. В., Джабуа З. У., Лочошвили Т. С., Глурджидзе Л. Н., Санадзе В. В. // Сообщения АН ГССР. 1989. Т. 134. № 2. С. 365—367.
- [8] Блувштейн И. М., Власов С. В., Нижникова Г. П., Фарберович О. В. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 2791-В88. 41 с.
- [9] Farberovich O. V., Nizhnikova G. P., Vlasov S. V., Domashevskaya E. P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 211. N 1. P. 241—253.
- [10] Фарберович О. В., Нижникова Г. П., Власов С. В., Домашевская Э. П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 554—556.
- [11] Кикоин К. А., Нижникова Г. П., Фарберович О. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 803—812.
- [12] Власов С. В., Куркина Л. И., Нижникова Г. П., Степанова Е. В., Фарберович О. В. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 4125—В88. 3 с.

Грузинский технический университет  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
29 апреля 1991 г.  
В окончательной редакции  
28 октября 1991 г.