

УДК 539.2:538.915

©1994

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА SmSb

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

Впервые самосогласованным линейным методом присоединенных плоских волн рассчитаны энергетическая зонная структура и плотности состояний моноантимонида самария. Показано существенное влияние спин-орбитального взаимодействия на положение экстремумов зон относительно уровня Ферми. Обсуждаются спектры оптических параметров, полученные на основе как расчета, так и прямого изменения прозрачности и отражения пленок SmSb.

Физические свойства пниктидов редкоземельных элементов (РЗЭ) все еще мало изучены [1-3]. Однако среди неотличающихся многочисленностью работ по расчету энергетической зонной структуры соединений РЗЭ в последнее время существенно возрос удельный вес исследований электронного спектра пниктидов [4-6]. Это, очевидно, во многом определяется отходом от первоначальной, упрощенной оценки пниктидов РЗЭ как класса металлов, кристаллическая решетка которых формируется трехвалентными редкоземельными ионами (совместно с элементами V группы). Многие неординарные свойства этих материалов оказались связаны с промежуточной валентностью редкоземельного иона [2,3,5-7]. Высказываются предположения и о формировании тяжелофермионных систем [2,3,8,9].

Ранее [5] мы представили результаты расчета энергетического спектра, межзонной плотности состояний, оптических свойств TmSb с промежуточной валентностью ( $2.7 \pm 0.1$ ) иона тулия. В данной работе впервые исследуются электронные свойства моноантимонида самария. Результаты рентгеновской абсорбционной спектроскопии свидетельствуют о валентности Sm, близкой к целочисленной ( $3.0$  с точностью до  $0.1$ ).

Методика расчета аналогична [5] — используется самосогласованный линейный метод присоединенных плоских волн в формализме функционала локальной электронной плоскости [10]. На основе скалярно-релятивистского приближения [11] принимаются во внимание соответствующие поправки. После получения самосогласованного кристаллического потенциала учитывается и спин-орбитальное взаимодействие (СОВ).

Зонная структура моноантимонида самария с постоянной решетки  $6.27 \text{ \AA}$  [12] представлена на рис. 1. В расчет включены валентные электроны  $4f^6 6s^2$  (Sm) и  $5s^2 5p^3$  (Sb) оболочек. Остальные электроны отнесе-

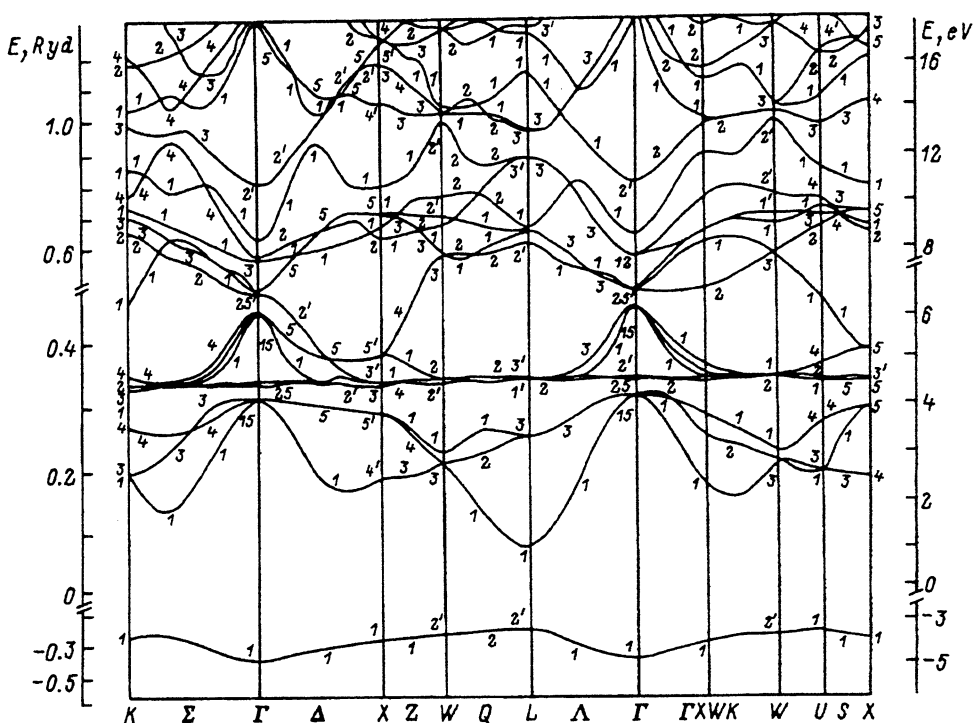


Рис. 1. Энергетическая зонная структура SmSb.

ны в остов, состояния которого пересчитывались на каждой итерации. Сведения о радиусах  $m-t$  сфер, определенных по точке пересечения потенциалов атомоподобных областей на нулевой итерации, и о параметрах линейаризации, выбранных вблизи центров соответствующих зон, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры расчета энергетической зонной структуры SmSb ( $a = 6.27 \text{ \AA}$  [12])

|    | $R_{m-t}$ ,<br>at, u | $E_l$ , Ryd |      |      |      |     |
|----|----------------------|-------------|------|------|------|-----|
|    |                      | $l$         |      |      |      |     |
|    |                      | 0           | 1    | 2    | 3    | 4   |
| Sm | 2.990                | 0.65        | 1.1  | 0.50 | 0.48 | 1.3 |
| Sb | 2.934                | -0.30       | 0.30 | 1.3  | 1.3  | 1.3 |

Для достижения самосогласования (которое проводилось на электронной плотности в схеме среднего арифметического с параметром самосогласования  $\alpha = 0.05$ ) было сделано 75 итераций в энергетическом интервале  $-0.4 \div 0.7$  Ryd, в сетке из 19 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Затем полученный самосогласованный потенциал использовался для зонного расчета в 89 точках в интервале энергий  $-0.5 \div 1.3$  Ryd около  $m-t$  нуля. Значения энергии были стабилизированы с точностью  $\sim 10^{-3}$  Ryd.

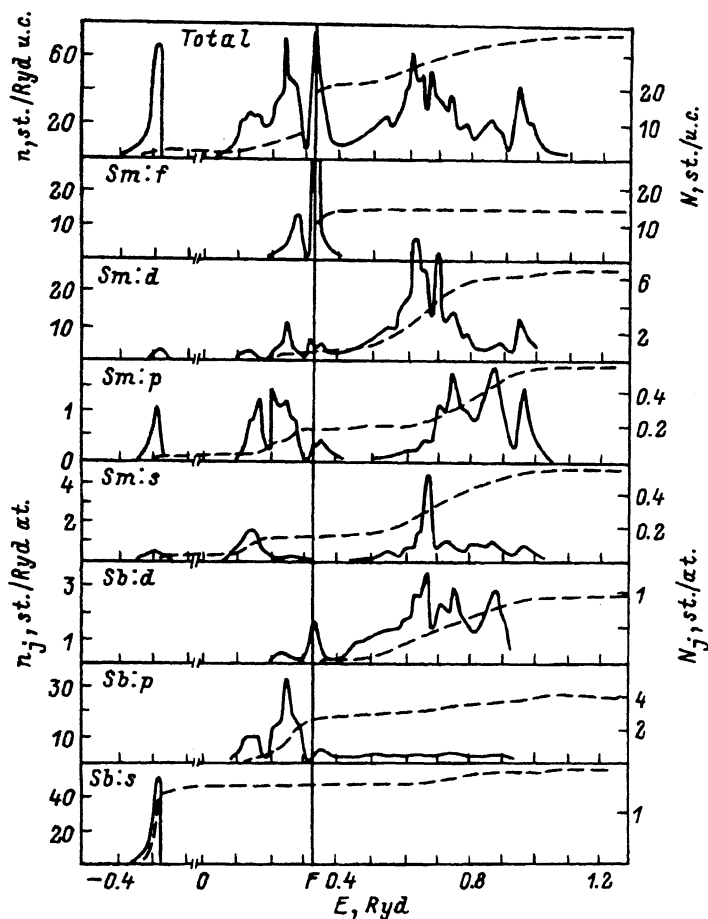


Рис. 2. Парциальные, интегральные и полная плотности состояний (без учета СОВ).

На рис. 2 приведены полная, парциальные и соответствующие им интегральные плотности состояний, вычисления которых проводились комбинированным тетраэдрическим методом [13] с использованием квадратичной интерполяции собственных значений энергий. Сведения о плотности состояний на уровне Ферми (без учета СОВ) и распределении зарядов валентных электронов по  $m-t$  сферам самария и сурьмы приведены в табл. 2. Видно, что из двух  $6s$  электронов атомов Sm в  $m-t$  сфере остается лишь 0.34 электрона, которые распределены по  $s$  и  $p$  состояниям; 0.41  $5s$  и 0.52  $6p$  электронов сурьмы также оказываются вне области  $m-t$  сфер. Некоторая часть этих электронов переходит в  $d$ - и  $f$ -подобные состояния.

В сравнении с халькогенидами РЗЭ [11,14] зонная структура их пниктидов значительно сложнее. Это связано с непрямым перекрытием абсолютных экстремумов зон (максимуму валентной зоны соответствует состояние  $\Gamma_{15}$ , минимуму зоны проводимости —  $X_3$ ) и с имеющим основополагающее значение перекрытием волновых функций  $f$ -электронов

Плотности состояний на уровне Ферми  $n_j^i(F)$  (ст./Ryd at.) и заряды валентных электронов  $Q_j^i$  в  $m-t$  сферах самария и сурьмы

|          |    | <i>s</i> | <i>p</i> | <i>d</i> | <i>f</i> | Электроны     |        |          |           |
|----------|----|----------|----------|----------|----------|---------------|--------|----------|-----------|
|          |    |          |          |          |          | между-атомные | полные | остовные | валентные |
| <i>n</i> | Sm | 0.34     | 0.30     | 3.31     | 1662.8   | 27.5          | 1699.9 |          |           |
|          | Sb | 0.10     | 1.93     | 2.63     | 1.27     | —''—          | —''—   |          |           |
| <i>Q</i> | Sm | 0.16     | 0.18     | 0.70     | 5.44     | 2.39          | 13     | 54       | 6.48      |
|          | Sb | 1.59     | 2.48     | 0.05     | 0.01     | —''—          | —''—   | 46       | 4.13      |

катиона и  $p$ -электронов аниона. Перекрытие приводит к существенной гибридизации состояний вблизи уровня Ферми, оказывает влияние на энергетическое положение, ширину и дисперсию зон. В качестве примера можно указать на уширение и дисперсию части  $f$  полосы в окрестностях центра зоны Бриллюэна, обусловленной гибридизацией и взаимным отторжением  $\Gamma_{15}$  состояний  $p$ -электронов сурьмы и  $f$ -электронов самария. Дисперсия столь значительна, что позволяет формально, наряду с гибридизированной  $p-f$  валентной зоной (шириной  $\Delta E_{pf} = 3.245$  eV), в окрестностях точки  $\Gamma$  отдельно от  $f$ -полосы ( $\Delta E_f = 0.155$  eV) рассматривать еще одну — верхнюю гибридизированную  $f-p$  зону ( $\Delta E_{fp} = 1.578$  eV). Наинизшая валентная зона шириной 1.349 eV образована  $s$ -электронами сурьмы.

В табл. 3 для некоторых точек и осей высокой симметрии оценены относительные вклады  $f, d(\text{Sm})$  и  $p(\text{Sb})$  состояний в формирование валентных зон. От зоны проводимости присутствует только наинизшая  $\Gamma-\Delta-X$  ветвь. Указано их энергетическое положение (без уче-

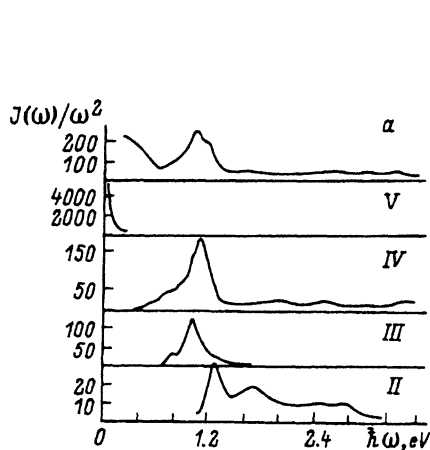


Рис. 3. Межзонная (оптическая) плотность состояний ( $a$ ) и частичные вклады различных II, III, IV( $pf$ ) и V( $f$ ) валентных зон.

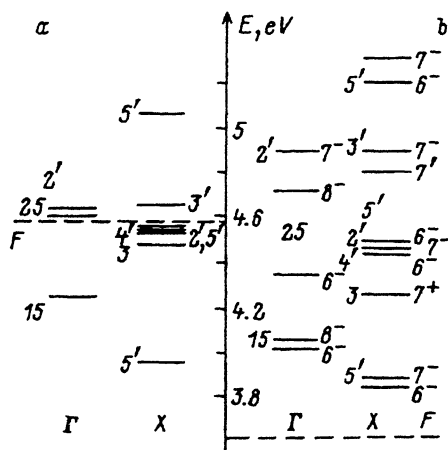


Рис. 4. Схема расположения энергетических состояний в окрестностях уровня Ферми для точек  $\Gamma$  и  $X$  зоны Бриллюэна ( $a$  — без,  $b$  — с учетом СОВ).

Относительный вклад  $f$ ,  $d(\text{Sm})$  и  $p(\text{Sb})$  состояний в формирование зон вблизи уровня Ферми ( $E_F = 4.580 \text{ eV}$ ) для некоторых точек и осей высокой симметрии

| Зона                     | $E - E_F, \text{эВ}$ | $p$  | $f$  | $d$ | Зона                                     | $p$  | $f$  | $d$  |
|--------------------------|----------------------|------|------|-----|------------------------------------------|------|------|------|
| $\Gamma_{15}$            | -0.33                | 0.18 | 0.82 |     | $\Delta_1$                               | 0.55 | 0.21 | 0.24 |
| $\Gamma_{25}, \Gamma'_2$ | 0.03, 0.06           |      | 1.0  |     | $\Delta_5$                               | 0.28 | 0.60 | 0.12 |
| $\Gamma_{15}$            | 1.58                 | 0.68 | 0.32 |     | $\Delta_2, \Delta_5, \Delta'_2$          |      | 1.0  |      |
| $\Gamma'_{15}$           | 1.87                 |      |      | 1.  | $\Delta_1$                               | 0.07 | 0.81 | 0.12 |
|                          |                      |      |      |     | $\Delta_5$                               | 0.32 | 0.49 | 0.19 |
| $X'_4$                   | -2.12                | 1.0  |      |     | $\Delta'_2$                              |      | 0.3  | 0.7  |
| $X'_5$                   | -0.62                | 0.4  | 0.6  |     |                                          |      |      |      |
| $X_3$                    | -0.09                |      |      | 1.  | $\lambda_1$                              | 0.53 | 0.24 | 0.23 |
| $X'_4, X'_2, X'_5, X'_3$ | -0.03 $\div$ 0.08    |      | 1.0  |     | $\lambda_3$                              | 0.41 | 0.34 | 0.25 |
| $X'_5$                   | 0.58                 | 0.11 | 0.89 |     | $\lambda_3, \lambda_2, \lambda_1$        |      | 0.93 | 0.07 |
|                          |                      |      |      |     | $\lambda_1$                              | 1.0  | 0.84 | 0.06 |
| $L_1$                    | -3.58                | 0.69 |      | .31 | $\lambda_3$                              | 0.14 | 0.68 | 0.18 |
| $L_3$                    | -1.22                | 0.59 |      | .41 |                                          |      |      |      |
| $L'_1, L'_3, L'_2, L'_3$ | -0.05 $\div$ 0.04    |      | 1.0  |     | $\Sigma_1$                               | 0.54 | 0.21 | 0.24 |
|                          |                      |      |      |     | $\Sigma_4$                               | 0.45 | 0.28 | 0.27 |
| $K_1$                    | -2.06                | 0.66 | 0.04 | .3  | $\Sigma_3$                               | 0.43 | 0.34 | 0.23 |
| $K_3$                    | -1.96                | 0.75 |      | .25 | $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_4, \Sigma_3$ |      | 0.91 | 0.09 |
| $K_4$                    | -0.87                | 0.54 | 0.22 | .24 | $\Sigma_1$                               | 0.06 | 0.82 | 0.12 |
| $K_1$                    | -0.09                |      | 0.88 | .12 | $\Sigma_3$                               | 0.09 | 0.74 | 0.17 |
| $K_3, K_1, K_4$          | -0.05 $\div$ 0.02    |      | 0.91 | .09 | $\Sigma_4$                               | 0.13 | 0.71 | 0.16 |

та СОВ) по отношению проходящему через  $f$ -полосу уровню Ферми ( $E_F = 4.580 \text{ eV}$ ). Из этой таблицы следует, что существенна не только  $f$ - $p$  гибридизация, но и примесь  $d$ -состояний для многих точек. Примечательно, что абсолютный минимум зоны проводимости  $X_3$  оказался под  $f$ -полосой (и уровнем Ферми).

На основе зонного строения были рассчитаны (рис. 3) межзонная (оптическая) плотность состояний, парциальные вклады различных валентных зон. Хотя аналогично  $\text{TmSb}$  [5] основные возбуждения по-прежнему приходится на ближнюю ИК-область, отсутствует характерный для  $\text{TmSb}$  ряд максимумов в интервале энергий 0.5–0.1 eV [5]. Это связано с тем, что в отличие от  $\text{SmSb}$  в монокристалле тулия практически по всей зоне Бриллюэна большинство  $f$ -состояний располагается ниже уровня Ферми.

Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к существенным изменениям зонного спектра  $\text{SmSb}$ . Схематически на рис. 4 это продемонстрировано для некоторых состояний в точках  $\Gamma$  и  $X$ . Естественно, имеют место расщепление ( $\Delta \approx 0.1 \div 0.5 \text{ eV}$ ) вырожденных состояний, энергетическое смещение зон. Многократно увеличивается ширина  $f$ -полосы (0.57 eV вместо 0.03 eV в точке  $\Gamma$ ; 0.46 eV взамен 0.11 eV в точке  $X$ ). Однако наиболее важным представляется понижение почти

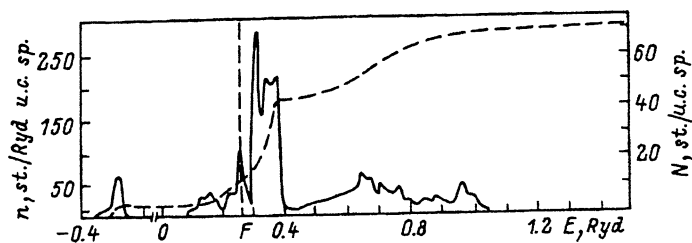


Рис. 5. Полная и интегральная плотности состояний с учетом СОВ.

на 1 eV уровня Ферми ( $E_F = 3.622$  eV). В результате над ним оказывается не только вся  $f$ -полоса, но и часть состояний  $pf$  валентной зоны. Следовательно, свойства именно этой гибридинзированной зоны станут основополагающими для большинства кинетических процессов [15] и будут определять характер возможных оптических переходов электронов. Теперь зазор (типа псевдощели) величиной  $\sim 0.55$  eV разделяет два (заселенный и пустой) острых максимума плотности состояний (рис. 5). С этим значением энергии хорошо согласуется (рис. 6) энергетическое положение основной структуры отражения (0.47 eV), максимума мнимой части диэлектрической проницаемости (0.7 eV). Отражение и прозрачность измерялись [16] на хорошо сформированных (вплоть до текстурированного монокристалла) пленках [12]. На рис. 6 приведены и некоторые результаты расчета спектральных зависимостей оптических параметров. Качественно спектры хорошо соответствуют друг другу; длинноволновое смещение же структур в измеренных зависимостях по отношению к рассчитанным следует, исходя из вышеизложенного, приписать значительному влиянию СОВ (расчет основывался на зонной структуре, полученной без учета СОВ).

Энергетическое положение максимумов в теоретическом спектре  $\epsilon_2$ , возможная идентификация этих структур на основе прямых переходов электронов между ближайшими максимумами плотности состояний  $pf-f(fp)$  приведены в табл. 4. Следует отметить, что после учета СОВ непосредственно у уровня Ферми оказался полностью заполненным максимум валентной зоны  $Q_1$ , расположенный на оси относительно низкой симметрии ( $L-W$ ). Вероятность перехода электронов из этой характеризующейся уже значительной  $pd$  гибридинзацией (0.60 $p$ , 0.34 $d$ , 0.06 $f$  состояний) зоны в  $f$ -полосу может оказаться существенной.

Таблица 4

Энергетическое положение и идентификация максимумов теоретического спектра  $\epsilon_2$  (без СОВ)

|         |     | $E_i, \text{eV}$      |                        |                       |                       |                       |                       |                        |               |
|---------|-----|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|
|         |     | 0.7                   | 0.8                    | 1.0                   | 1.1                   | 1.3                   | 1.7                   | 2.5                    | 2.7           |
| Переход |     | $\Sigma_4 - \Sigma_1$ | $\Sigma_3 - \Sigma_1$  | $\Sigma_3 - \Sigma_1$ |                       | $\Sigma_1 - \Sigma_1$ | $\Delta_1 - \Delta_5$ |                        |               |
|         | ход |                       | $\Delta_5 - \Delta'_2$ | $\Delta_5 - \Delta_5$ | $\Sigma_4 - \Sigma_3$ | $\Delta_1 - \Delta_1$ | $\Sigma_1 - \Sigma_4$ | $\Delta_1 - \Delta'_2$ | $X'_4 - X'_5$ |

По-прежнему актуальным остается вопрос о возможной ответственности состояний экситонного типа [17] за своеобразие оптических спек-

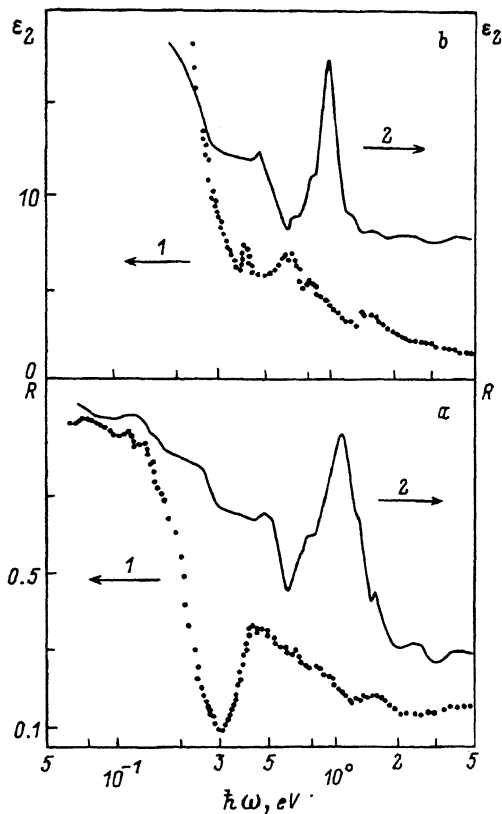


Рис. 6. Спектры отражения (а) и мнимой части диэлектрической проницаемости (b).

1 — эксперимент, 2 — теория.

тров пниктидов РЗЭ. Одним из аргументов данного подхода является малая ширина структур. Действительно, и в SmSb основная полоса отражения (как в измеренном, так и в рассчитанном спектрах) имеет полуширину около 0.4 eV. Характер рассматриваемого материала не позволяет судить о роли фононов, примесей, непрямых междузонных переходов электронов в наблюдаемые спектральные закономерности. В то же время можно отметить вклад плазмонов с характеристической энергией 0.39 eV в дисперсию оптических постоянных. Это экспериментально обосновывается пересечением нуля (с положительным наклоном) зависимостью  $\epsilon_1(\omega)$  и четким максимумом в спектре функции потерь.

Авторы благодарны Н.Н.Ефремовой и Л.Д.Финкельштейн за аттестацию валентного состояния Sm, И.А.Смирнову и К.А.Кикоину за интерес к работе.

#### Список литературы

- [1] Gasgnier M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 114. P. 11-71.
- [2] Ochiai A., Suzuki T., Kasuya T. // J. Phys. Soc. Japan. 1990. V. 59. N 11. P. 4129-4141.
- [3] Monnier R., Degiorgi L., Delley B. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 1. P. 573-581.

- [4] Degiorgi L., Basca W., Wachter P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 1A. P. 530-539.
- [5] Герешидзе К.Р., Нижникова Г.П., Фарберович О.В., Гигинеишвили А.В., Плавинский Т.Л., Глурджидзе Л.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 231-237.
- [6] De S.K., Chatterjee S. // J. Phys. C. 1988. V. 21. N 17. P. 3261-3272.
- [7] Глурджидзе Л.Н., Джоджуа Н.О., Ломоури И.Г. // Сообщ. АН Грузии. 1991. Т. 141. № 1. С. 85-88.
- [8] Nakamura O., Kwon Y.S., Ochiai A., Takeda T., Suzuki T., Kasuya T. // Phys. B. 1990. V. 163. N 1/3. P. 638-640.
- [9] Monnier R., Degiorgi L., Delley B., Koerling D.D. // Ibid. P. 110-112.
- [10] Блувштейн И.М., Власов С.В., Нижникова Г.П., Фарберович О.В. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 2791-B88. 41 с.
- [11] Farberovich O.V., Nizhnikova G.P., Vlasov S.V., Domashevskaya E.P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 121. N 1. P. 241-253.
- [12] Джабуа З.У., Дадзани Т.О., Глурджидзе Л.Н., Докадзе Э.В., Санадзе В.В. // Сообщ. АН Грузии. 1987. Т. 127. № 3. С. 605-607.
- [13] Резер Б.И., Шайкина О.И. // Деп. в ВИНТИ. 1982. № 777-82. 42 с.
- [14] Farberovich O.V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V. 104. N 1. P. 365-374.
- [15] Глурджидзе Л.Н., Дадзани Т.О., Джабуа З.У., Докадзе Э.В., Тактакишвили М.С., Санадзе В.В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2860-2862.
- [16] Глурджидзе Л.Н., Плавинский Т.Н., Дадзани Т.О., Джабуа З.У., Санадзе В.В. // Сообщ. АН Грузии. 1987. Т. 126. № 3. С. 525-528.
- [17] Kwon Y.S., Takeshige M., Suzuki T., Kasuya T. // Phys. B. 1990. V. 163. N 1/3. P. 328-330.

Грузинский технический университет  
Тбилиси

Поступило в Редакцию  
23 марта 1993 г.  
В окончательной редакции  
22 ноября 1993 г.