

растает от $Q_0 = -0.73$ ($\gamma = 0.82$) до $Q_0 = -1.64$. Попытка расчетов при $\gamma > 1.4$ в стандартной версии ЛМТО—ПАС оказалась безрезультатной ввиду появления так называемых «теневых» зон. В ПАС пространство кристалла полностью перекрывается атомными сферами, поэтому весь электронный заряд целиком распределяется между АС анионов и катионов. Тогда в процессе переноса заряда от катиона к аниону, который принудительно создается увеличением γ , возрастает притягивающий (для электрона на анионе) потенциал ближайших соседей аниона, а собственный потенциал анионной АС становится недостаточно, чтобы связать десятый электрон на кислороде. Это приводит к неустойчивости процесса самосогласования из-за непрерывной осцилляции электронной плотности между анионом и катионом.

Таким образом, при близком к «ионному» соотношению радиусов АС ($\gamma = 1.4$) хорошо воспроизводится структура ВЗ MgO, но распределение заряда между АС не соответствует ни ковалентной (Mg^+O^-), ни чисто ионной ($Mg^{2+}O^{2-}$) зарядовым конфигурациям ионов, что соответствует теоретическим моделям [2, 10]. Учитывая специфику ПАС, можно заключить, что описанные здесь результаты соответствуют экспериментальным данным [7], где десятый электрон аниона в MgO предполагается равномерно распределенным по элементарной ячейке, т. е. в использованном нами ПАС он поделен между АС магния и кислорода. Дополнительным доводом в пользу правильности полученного в данной работе распределения электронной плотности в основном состоянии MgO может служить рассчитанная нами величина модуля упругости $B = 16.6$ дин/см² ($\gamma = 1.4$), которая лучше согласуется с экспериментальным значением $B = 16.8$ дин/см², чем $B = 17.1$ дин/см², вычисленная в [8].

Л и т е р а т у р а

- [1] Yamashita J., Kojima M. J. Phys. Sol. Jap., 1952, vol. 7, N 3, p. 261—263.
- [2] Pendry J. B. J. Phys. C. Sol. St. Phys., 1977, vol. 10, N 6, p. 809—824.
- [3] Abarenkov I. V., Antonova I. M. Phys. St. Sol. (b), 1979, vol. 93, p. 315—323.
- [4] Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига: Зинатне, 1983. 287 с.
- [5] Andersen O. K. In: The Electronic Structure of complex systems / Ed. P. Pharican, W. M. Temmerman. N. Y.: Plenum Press, 1984.
- [6] Perdew J. P., Levy M. Phys. Rev. Lett., 1983, vol. 51, N 20, p. 1884—1887.
- [7] Vidal-Valat B. G., Vidal J. P., Kuhki-Suonio K. Acta Cryst., 1978, vol. A34, p. 596—602.
- [8] Taurian O. E., Sprinborg M., Christensen N. E. Sol. St. Commun., 1985, vol. 55, N 4, p. 351—355.
- [9] Kowalchuk S. P., McFeely F. R., Ley L. et al. Sol. St. Commun., 1977, vol. 23, N 23, p. 161—165.
- [10] Fujii S., Kodama A., Mizuno Yu. J. Phys. Soc. Jap., 1986, vol. 55, N 5, p. 1703—1708.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило в Редакцию
26 февраля 1988 г.

УДК 534.2 : 539.2

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

АКУСТОЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЕ $LiNbO_3-VO_2$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ

Б. Б. Воронов, А. И. Коробов

Известно, что перестройка энергетического спектра электронов при температурном фазовом переходе полупроводник—металл (ФППМ) влияет на физические свойства группы окислов ванадия. Электрические и оптиче-

ские свойства данной группы материалов исследованы достаточно широко [1], однако их акустические свойства практически не изучались.

Аномалии температурных зависимостей упругих свойств монокристалла VO_2 при ФППМ ($T_{\text{пер}}=140$ К), обусловленные наличием термодинамически неравновесных зародышей новой фазы в области перехода, обнаружены в [2]. Особенности ФППМ в тонких пленках VO_2 (размытие и температурный гистерезис) проявляются в соответствующем характере зависимостей поглощения и скорости поверхностных акустических волн

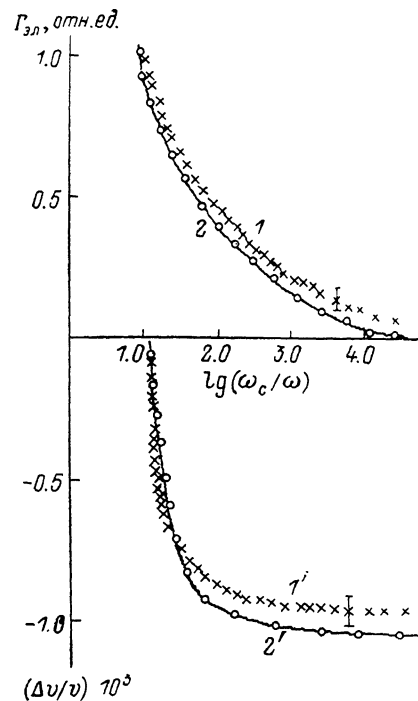


Рис. 1. Зависимость коэффициента акустоэлектронного поглощения $\Gamma_{эл}$ и относительного изменения скорости $\Delta v/v$ ПАВ от $\lg(\omega_c/\omega)$. 1, 1' — эксперимент; 2, 2' — расчет [3].

(ПАВ) в слоистой структуре $\text{LiNbO}_3-\text{VO}_2$ от температуры в области $t_{\text{пер}}=67$ °С [3, 4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния изменения электронных свойств пленки двуокиси ванадия при ФППМ на акусто-

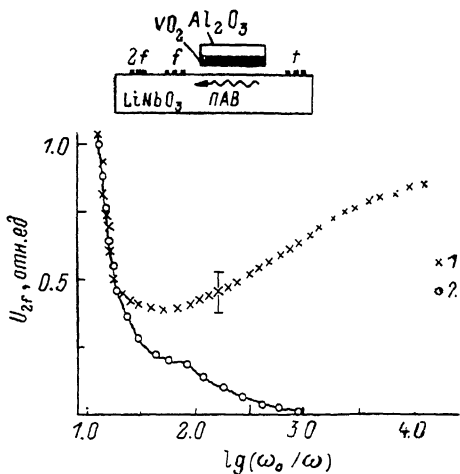


Рис. 2. Зависимость амплитуды второй акустической гармоники U_{2f} ПАВ от $\lg(\omega_c/\omega)$. 1 — эксперимент, 2 — расчет [3]. На вставке — слоистая структура $\text{LiNbO}_3-\text{VO}_2$.

электронное поглощение, скорость и акустическую нелинейность ПАВ в слоистой структуре $\text{LiNbO}_3-\text{VO}_2$ в диапазоне температур $t=20\div 80$ °С. В такой системе электрическое поле ПАВ, распространяющейся по подложке из ниобата лития, взаимодействует с электронами проводимости в приповерхностном слое VO_2 без акустического контакта между пленкой и подложкой. Акустическая нелинейность поверхностной волны исследовалась спектральным методом — по эффективности генерации второй акустической гармоники U_{2f} ПАВ в слоистой структуре. Для исключения влияния температурных изменений, связанных с подложкой, на параметры ПАВ предварительно были проведены контрольные измерения без пленки VO_2 .

Пленка VO_2 толщиной $d=1$ мкм, напыленная на сапфировую подложку, механически прижималась к линии задержки YZ -среза кристалла ниобата лития между нанесенными на нее излучающим и приемным встречно-штыревыми электроакустическими преобразователями (ВШП) с резонансной частотой $f=30$ МГц. Для приема сигнала второй гармоники ПАВ использовались ВШП с частотой $2f=60$ МГц. Зависимости коэффициента акустоэлектронного поглощения $\Gamma_{эл}$, относительного изменения скорости $\Delta v/v$ и U_{2f} имели ярко выраженный гистерезисный характер и коррелировали с зависимостью сопротивления $R(t)$ пленки VO_2 , которое

измерялось одновременно. Параметры гистерезиса во всех случаях совпадают: петля образуется в точке $t_{\text{пер}} = 67^\circ\text{C}$, ширина петли $\Delta t \approx 5^\circ$. Это позволило сделать вывод о прямой связи между поведением измеренных величин и происходящим в пленке двуокиси ванадия ФППМ.

Изменение сопротивления VO_2 в исследуемом диапазоне температур $R(t) = 1.5 \text{ МОм} \div 2.0 \text{ кОм}$ связано с увеличением концентрации свободных носителей n , при этом в ходе ФППМ подвижность практически не меняется ($\mu \approx 0.1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [4]). Радиус экранирования Дебая r_D , характеризующий в данном случае глубину проникновения электрических полей ПАВ в пленку, по оценкам, составляет $r_D \sim 10^{-8} \text{ м} \ll d$. Это позволяет использовать для анализа свойств структуры $\text{LiNbO}_3 - \text{VO}_2$ релаксационную теорию [5] акустоэлектронного взаимодействия в приближении полубесконечных слоев. Для удобства расчетов температурные зависимости параметров ПАВ были представлены как функции безразмерного параметра $\lg(\omega_c/\omega)$ ($\omega_c = \sigma(n)/\epsilon\epsilon_0$, $\sigma(n)$, $\epsilon\epsilon_0$ — максвелловская частота релаксации носителей, проводимость и диэлектрическая проницаемость VO_2 соответственно), который изменялся в пределах $1.2 \leq \text{Cg}(\omega_c/\omega) \leq 4.3$. Данные эксперимента были пронормированы на расчетные значения при $\lg(\omega_c/\omega) = 1.2$ ($t = 20^\circ\text{C}$).

Как видно из рис. 1, эксперимент в случае $\Gamma_{\text{н}}$, $\Delta v/v$ вполне удовлетворительно описывается теорией [5], что согласуется с данными [4]. Однако расчетная зависимость U_{2f} испытывает значительное расхождение с экспериментальными данными в области $\lg(\omega_c/\omega) \geq 2.0$ ($t \geq 65^\circ\text{C}$). Такое расхождение можно объяснить, если наряду с концентрационным механизмом нелинейности [5] учесть нелинейные эффекты, связанные с особенностями ФППМ в исследуемом материале (сосуществование областей старой и новой фаз в пленке VO_2 в процессе перехода). Наличие при $t > t_{\text{пер}}$ доменов полупроводниковой фазы, закрепленных на дефектах поверхности, может послужить причиной появления слоя $\sim r_D$ с меньшей (по сравнению с объемом, занятым металлической фазой) концентрацией носителей.

В квазистатическом ($\omega_c \gg \omega$) приближении с учетом сильного изгиба энергетических зон VO_2 в обедненном слое поверхностный потенциал φ_s представим в виде разложения по нормальной к поверхности компоненте электрической индукции D_n : $\varphi_s = AD_n + \frac{G}{n} D_n + \dots$ (зонный механизм акустоэлектронной нелинейности) [6, 7]. Наличие сильных механических напряжений, возникающих на границах раздела старой и новой фаз [1], через потенциал-деформационное взаимодействие также может оказывать влияние на величину изгиба зон у поверхности пленки VO_2 .

С учетом зонного механизма нелинейности мощность генерируемой второй гармоники ПАВ пропорциональна $P_{2f} \sim U_{2f}^2 \sim (G/n)^2$. В области $2 < \lg(\omega_c/\omega) < 4$, соответствующей ФППМ, амплитуда U_{2f} увеличивается в ~ 2 раза (рис. 2), что соответствует [6]

$$G(t > t_{\text{пер}})/G(t < t_{\text{пер}}) \sim 10^2, \quad \varphi_s(t \sim t_{\text{пер}}) \approx 5, \quad n_s = n \exp(-\varphi_s) \sim 10^{-2} n$$

(потенциал φ_s выражается в единицах $q/(k_B T)$ по отношению к потенциалу объема образца; q — заряд электрона; k_B — постоянная Больцмана; n_s — поверхностная концентрация носителей, соответствующая старой полупроводниковой фазе).

Проведенные оценки влияния эффекта изгиба зон на величины поглощения и изменения скорости ПАВ [7] удовлетворительно описывают расхождение экспериментальных и расчетных данных (рис. 1).

Приведенные рассуждения позволяют сделать вывод, что исследование нелинейных акустоэлектронных свойств структуры $\text{LiNbO}_3 - \text{VO}_2$ дает новую информацию о динамике электронных процессов в пленке в ходе ФППМ.

В заключение авторы выражают свою признательность Л. А. Славутскому за обсуждение результатов работы, а также В. Г. Можаяву за полезные дискуссии.

- [1] Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Чудновский Ф. А. Фазовый переход металл—полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
 [2] Андрианов Г. О., Дричко И. Л. Материалы XI Всес. конф. по акустоэлектронике и квантовой акустике. Душанбе, 1981, ч. II, с. 228—229.
 [3] Боборыкина Е. Н., Васильев Б. П., Чудновский Ф. А. Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, № 23, с. 1436—1440.
 [4] Боборыкина Е. Н. Автореф. канд. дис. Л., 1987.
 [5] Можжаев В. Г., Солодов И. Ю. Акустич. журн., 1980, т. 26, № 3, с. 433—439.
 [6] Вьон В. А. Акустич. журн., 1985, т. 31, № 6, с. 792—795.
 [7] Вьон В. А., Левин М. Д. ФТТ, 1981, т. 23, № 3, с. 838—845.

Московский государственный
 университет им. М. В. Ломоносова
 Москва

Поступило в Редакцию
 13 ноября 1987 г.
 В окончательной редакции
 5 марта 1988 г.

УДК 541.57

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
 Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ВАЛЕНТНОСТЬ ИТТЕРБИЯ В YbC_2 и YbN

В. П. Жуков, Н. И. Медведева, Г. Г. Михайлов, В. А. Губанов

Известно, что для дикарбидов РЗЭ характерна валентность атомов РЗЭ, равная +3 [1]. Исключением является YbC_2 , где иттербий проявляет аномальную валентность +2. В других соединениях иттербия (нитриды, оксиды, полуторные карбиды и т. д.) также в основном проявляется валентность $\text{Yb} + 3$. Причины аномальной валентности Yb в YbC_2 неизвестны, так как какие-либо прямые экспериментальные сведения (рентгеноэмиссионные, фотоэлектронные и т. д.) или расчетные данные по электронной зонной структуре YbC_2 отсутствуют, и имеющиеся представления об электронной структуре дикарбидов основаны на результатах изучения электрических и магнитных свойств, на исследовании продуктов гидrolитического разложения и на других косвенных данных [2]. В связи с этим мы выполнили исследование зонной структуры YbC методом ЛМТО в ортогонализированном базисе [3, 4]. Для выяснения физических причин аномальной валентности изучался также нитрид иттербия, в котором иттербий имеет валентность +3. Детали расчетов в целом соответствуют расчетам соединений скандия [5], монокарбида и дикарбида иттрия [6]. В данном случае, поскольку имеются многочисленные экспериментальные и расчетные сведения о том, что $4f$ -состояния в соединениях тяжелых РЗЭ являются локализованными [7], $4f$ -состояния Yb были отнесены к жесткому остову, т. е. валентными состояниями считались $2s$ -, $2p$ -состояния углерода или азота и $5d$ -, $6s$ -, $6p$ -состояния иттербия. Разные валентные состояния иттербия в подобном приближении легко моделируются путем отнесения к остовным $4f$ -состояниям разного количества электронов: 13 электронов в случае Yb^{3+} и 14 электронов в случае Yb^{2+} . Относительная стабильность разных валентных состояний определялась путем полностью неэмпирического расчета энергии сцепления кристалла. В случае соединений переходных d -элементов энергия сцепления в приближении замороженного остова вычисляется сравнительно просто [8]

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{coh}}^{\text{val}} - \sum_A E_A^{\text{val}}. \quad (4)$$

Здесь первый член представляет валентную энергию элементарной ячейки кристалла, а второй — валентную энергию атомов, соответствующих