

УДК 539.2:537.8

© 1993

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ

Н. И. Масюкова, О. В. Фарберович

Представлены результаты расчета электронной структуры и электрофизических свойств (парамагнитной восприимчивости и удельной электронной теплоемкости) полупроводниковой и металлической фаз моносульфида самария. Показано, что температурные зависимости данных характеристик определяются тонкой структурой плотности состояний.

В последнее время пристальное внимание как теоретиков, так и экспериментаторов привлекают уникальные термодинамические свойства (электрическое сопротивление, термоэдс, парамагнитная восприимчивость и электронная теплоемкость) соединений с переменной валентностью (СПВ). Неоднократно предпринимались попытки определить электронную структуру и плотность состояний $g(E)$ данных соединений, что могло бы помочь изучению механизмов фазовых переходов в них, а также природу аномалий электрофизических свойств. Публикации, появившиеся в последнее время в литературе, носят довольно противоречивый характер. Во многих работах, посвященных SmB_6 , SmS под давлением, TmSe [¹⁻³] и др., при расчетах электронных зонных структур получены псевдощели в плотности состояний порядка мэВ, а уровень Ферми при этом расположен внутри щели. Именно псевдощели считают ответственными за появление зарядовых флуктуаций и фазовых переходов в СПВ [⁴]. В других работах [^{5, 6}] для SmS получены «классические» зонные структуры металла и полупроводника с узкой запрещенной зоной.

Данная работа представляет собой продолжение цикла исследований [^{5, 6}], посвященных расчету из первых принципов зонной структуры моносульфида самария в полупроводниковой и металлической модификациях, а также его электрофизических характеристик (парамагнитной восприимчивости и удельной электронной теплоемкости) на основе данных об электронном строении данного вещества.

1. Расчеты электронной зонной структуры SmS

Электронные зонные структуры обеих модификаций SmS получены самосогласованно в формализме функционала локальной плотности линейным методом присоединенных плоских волн (ЛППВ) [⁷]. Для расчета использовались те же исходные данные, что и в ранних несамосогласованных полурелятивистских расчетах [^{5, 6}]. При проведении самосогласования уравнения Дирака решались в скалярно-релятивистском приближении (СРП), что позволило учесть основные релятивистские эффекты: зависимость массы от скорости, поправку Дарвина и другие члены, влияющие на положение энергетических уровней по сравнению с нерелятивистским случаем. В расчет были включены $3s^2 3p^4$ оболочки серы и $4f^{5.5} 5d^{0.5} 6s^2$ оболочки самария. Остальные электроны отнесены в остов, состояния

Таблица 1

Параметры расчета электронной зонной структуры SmS

Параметры	SmS-полупроводник	SmS-металл
Постоянная решетки, Å	5.97	5.7
ат. ед.	11.282	10.771
Радиус MT-сфер для атома Sm, ат. ед.	2.981	2.838
Радиус MT-сфер для атома S, ат. ед.	2.660	2.548
Число электронов в MT-сфере Sm	60.402	60.312
Число электронов в MT-сфере S	15.322	15.204
Число электронов в промежуточной области	2.277	2.485

которого пересчитывались на каждой итерации. Применение переходного состояния для атома Sm с электронной конфигурацией $4f^{6.5}5d^{0.5}$ оправдано в связи с обнаруженной в SmS межконфигурационной флуктуацией валентности. Переходное состояние в нашем случае имеет среднюю от «смешанной» ($4f^6 + 4f^5 5d^1$) конфигурации. Вычисления проводились в 89 точках неприводимой части зоны Бриллюэна в интервале энергий от -0.7 до 1.5 Ry — с точностью 0.001 Ry. Реальный кристаллический потенциал заменялся «muffin-tin» (MT) потенциалом. Радиусы MT-сфер определялись по точке пересечения потенциалов атомоподобных областей на нулевой итерации. Самосогласование методом ЛППВ осуществлялось по электронной плотности в схеме среднего арифметического с параметром самосогласования 0.95, т. е. на каждой итерации к «старой» электронной плотности подмешивалось 5% «новой».

В табл. 1 приведены основные параметры расчета.

Зонные структуры SmS, полученные в полурелятивистском расчете, представлены на рис. 1, 2. Из этих рисунков и в соответствии с результатами работ [5, 6] видно, что валентная зона состоит из двух полос: нижней, генетически связанной с электронами s -типа, и верхней, образованной p -электронами. На небольшом расстоянии от вершин p -зон расположены узкие f -полосы. Некоторые параметры зонных структур SmS приведены в табл. 2.

Основное отличие зонной структуры металлической фазы SmS от полупроводниковой состоит в уширении всех зон (за исключением f -зоны) и подъеме их вверх по шкале энергий. Подъем всех состояний при переходе полупроводник—металл происходит неравномерно. Внутри f -полосы более всего поднимается состояние Γ'_2 (на 0.474 эВ), в результате чего оно ложится между Γ_{25} и Γ_{15} . Ширина f -зоны уменьшается за счет подъема состояния X_3 на 0.682 эВ. Наблюдается перераспределение состояний и в d -зоне. Уровень Γ_1 поднимается на 2.971 эВ, в то время как Γ'_{25} — лишь на 0.886 эВ, вследствие чего Γ_1 оказывается лежащим над Γ_{25} и Γ_{12} .

В отличие от результатов [5, 6], где в полупроводниковом SmS получалась узкая щель между f -состояниями и дном зоны проводимости, в настоящей работе и для полупроводниковой, и для металлической модификаций наблюдается гибридизация f - и d -полос в направлении Γ — X . Это означает, что зоны Δ'_2 ($\Gamma'_{25} \Delta'_2 X'_2$) и Δ_5 ($\Gamma_{15} \Delta_5 X_5$) образованы одновременно f - и d -орбиталями.

Расхождение полученных нами результатов с результатами [5, 6] объясняется тем, что в последних использовались несамосогласованные зонные расчеты.

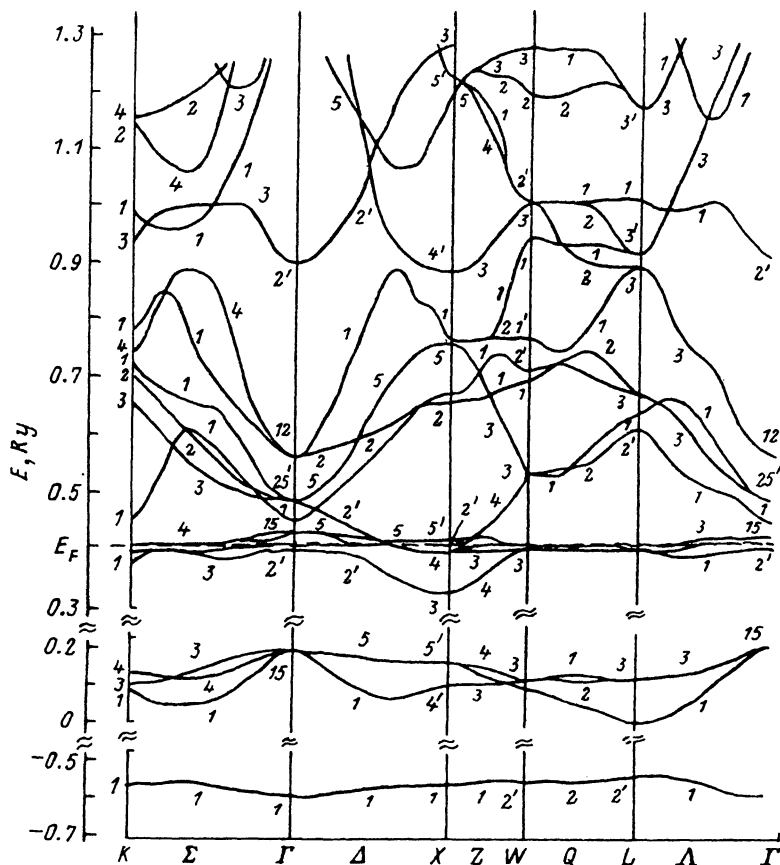


Рис. 1. Зонная структура SmS в полупроводниковой фазе.

Таблица 2
Основные параметры (эВ) зонной структуры SmS

Параметры	SmS-полупроводник	SmS-металл
Ширина <i>S</i> -зоны	0.678	0.712
Ширина <i>p</i> -зоны	2.529	3.514
Ширина <i>f</i> -зоны (в точке X)	1.273	0.686
Зазор между <i>f</i> - и <i>p</i> -зонами	1.924	1.440
Зазор между <i>p</i> - и <i>d</i> -зонами		
$\Gamma_{15} - X_2'$	3.033	1.941
Зазор между <i>f</i> - и <i>d</i> -зонами		
$X_3^{(f)} - X_2^{(d)}$	1.109	0.501
$\Gamma_{23}^{(f)} - X_2^{(d)}$	0.044	0.072
$\Gamma_2^{(f)} - X_2^{(d)}$	0.133	0.262
$\Gamma_{23}^{(f)} - \Gamma_1^{(f)}$	0.263	0.301
$\Gamma_2^{(f)} - \Gamma_1^{(f)}$	0.440	0.086
$\Gamma_2^{(f)} - \Gamma_{23}^{(f)}$	0.177	-0.195

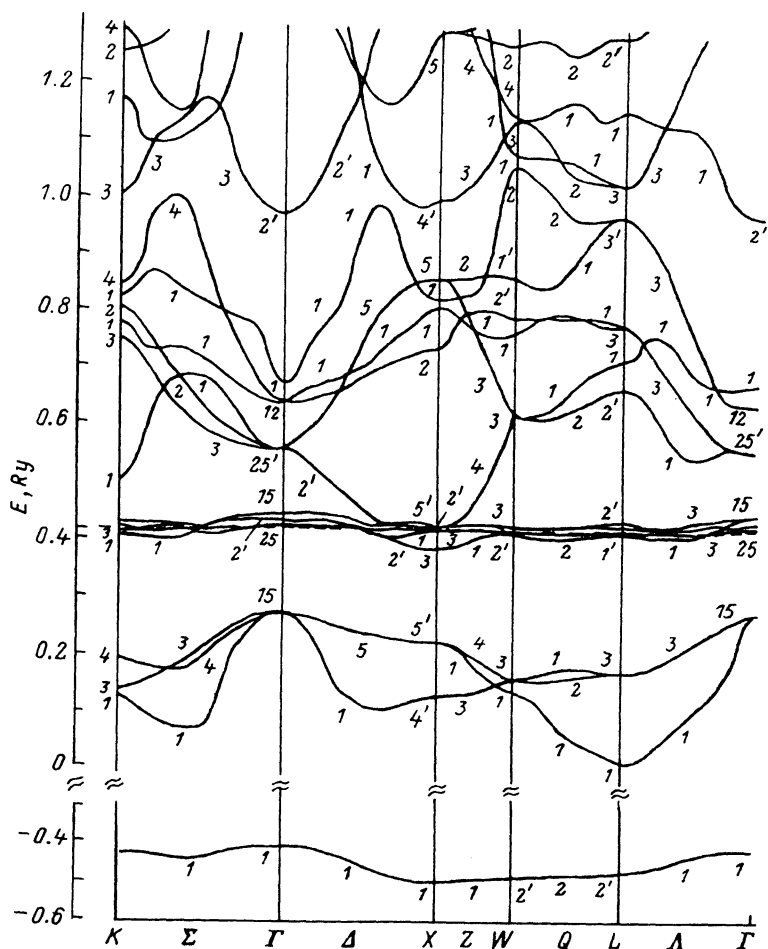


Рис. 2. Зонная структура SmS в металлической фазе.

После получения самосогласованного кристаллического потенциала в расчет включалось спин-орбитальное (СО) взаимодействие, под влиянием которого более всего расщепляются f -состояния Sm. Ширина f -зоны в точке X увеличивается с 1.273 до 3.856 эВ и с 0.686 до 0.914 эВ, p -полоса валентной зоны расщепляется на 0.534 и 0.062 эВ соответственно для полупроводниковой и металлической фаз. d -подобные состояния расщепляются незначительно (менее чем на 0.1 эВ). В табл. 3 приведены некоторые собственные значения энергии в точках Γ и X зоны Бриллюэна без учета и с учетом СО взаимодействия.

По результатам полностью релятивистских зонных расчетов комбинированным методом тетраэдров с использованием квадратичной интерполяции собственных значений энергии построены функции плотности состояний $g(E)$ SmS.

Наличие трех резких пиков $g(E)$ полупроводниковой фазы SmS (рис. 3) объясняется расщеплением f -состояний SmS вследствие СО взаимодействия (пики соответствуют состояниям Γ_{25} , Γ'_2 , Γ_{15}). Между пиками, соответствующими f -подобным состояниям Γ'_2 и Γ_{25} , находится узкая псевдощель шириной 0.02 Ry, уровень Ферми ($E = 0.4115$ Ry) расположен внутри этой щели.

Металлическая фаза SmS дает лишь два пика плотности состояний (рис. 4), что является следствием более сильной в направлении Γ -X гибридизации $4f$ -

Собственные значения энергии в точках Γ , X зоны Бриллюэна, полученные без учета и с учетом СО взаимодействия (Ry)

Состояние	SmS-полупроводник		SmS-металл	
	СРП-ЛППВ	СО-ЛППВ	СРП-ЛППВ	СО-ЛППВ
Γ_1	-0.6008	-0.6008	-0.4113	-0.4111
Γ_{15}	0.1913	0.1862	0.2770	0.2703
		0.1920		0.2765
		0.1952		0.2818
X_1	-0.5746	-0.5745	-0.5066	-0.5059
X_3	0.1649	0.1603	0.2263	0.2217
		0.1694		0.2320

орбиталей и $5d$, $3d$ -орбиталями самария (пики соответствуют состояниям Γ_{25} и $\Gamma'_2 + \Gamma_{15}$). Как и в полупроводниковом SmS, имеется псевдощель в $g(E)$ шириной $\approx 0.02 Ry$. На существование псевдощели в металлической фазе SmS указывают и экспериментальные данные: обе фазы имеют полупроводниковый тип электросопротивления, т. е. с понижением температуры значения сопротивления возрастают.

Расчеты электронных структур обеих модификаций моносulfида самария позволяют сделать следующий вывод: в плотностях состояний полупроводникового и металлического SmS имеются псевдощели, значения функции $g(E)$ в которых в несколько раз меньше, чем в соседних гигантских f -пиках. Уровни Ферми располагаются внутри данных псевдощелей.

2. Электрофизические свойства SmS

Полученные зависимости $g(E)$ могут быть использованы для расчета электрофизических характеристик рассматриваемого соединения.

Вообще физические свойства металлов определяются поведением электронов в тонком температурном слое вблизи поверхности Ферми. С математической

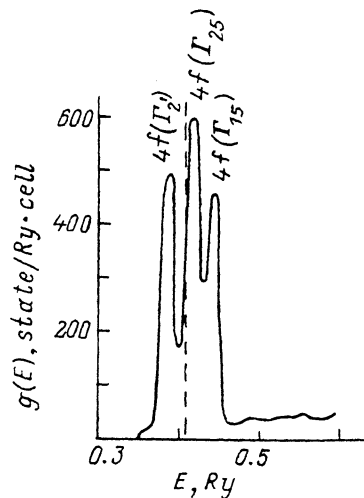
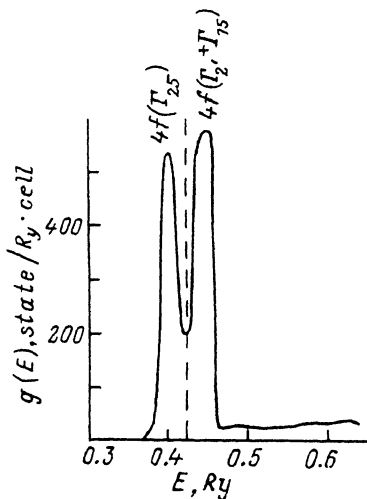


Рис. 3. Функция плотности состояний SmS в полупроводниковой фазе.

$g(E_F) = 476.927 \text{ state / Ry} \cdot \text{cell}$, $E_F = 0.4115 Ry$.

Рис. 4 Функция плотности состояний SmS в металлической фазе.

$g(E_F) = 180.782 \text{ state / Ry} \cdot \text{cell}$, $E_F = 0.4237 Ry$.

точки зрения это означает, что они представляют собой интегралы вида

$$I = - \int g(E) \frac{\partial}{\partial E} f(E - \zeta) dE,$$

где ζ — химпотенциал, $f(E - \zeta)$ — функция Ферми, $g(E)$ — функция плотности состояний.

Стандартное представление производной от функции Ферми в виде δ -функции плюс поправки, пропорциональной T^2 , применимо лишь в том случае, когда подынтегральное выражение является гладкой функцией и ряд Маклорена для нее вблизи E_F быстро сходится. Наличие излома плотности состояний в некоторой точке E_0 приводит к тому, что $g'(E)$ и все высшие производные становятся слишком большими вблизи E_F , и в этом случае разложение в ряд по T/E_F неприменимо.

В $[8-10]$ для расчета парамагнитной восприимчивости χ и электронной теплоемкости C переходных металлов предложена методика учета тонкой структуры плотности состояний, основанная на аппроксимации расчетной кривой $g(E)$ ломаной линией с изломами и скачками производных в экстремальных точках.

Существование псевдощели в полупроводниковой фазе SmS позволяет распространить предложенную методику не только на металлическую, но и на полупроводниковую модификацию данного соединения.

Парамагнитная восприимчивость χ и удельная электронная теплоемкость C рассчитывались в интервале температур от 2 до 200 К. Это наложило ограничения на рассмотрение парциальных вкладов всех особенностей плотности состояний в температурные зависимости этих характеристик. Так как вклад дает лишь экстремум $g(E)$, расстояние от которого до уровня Ферми порядка kT , мы остановились на рассмотрении ближайших к E_F особенностей $g(E)$. В полупроводниковой фазе SmS излом $g(E)$ расположен всего на расстоянии $2mRy$ от уровня Ферми, в металлической — $7mRy$. Аппроксимируя функции плотности состояний на гладких участках кубическими сплайнами и рассчитав скачки производных в экстремальных точках, с помощью выражений, предложенных авторами $[8-10]$, мы получили температурные зависимости парамагнитной восприимчивости и удельной электронной теплоемкости обеих модификаций моносульфида самария.

На рис. 5 представлены результаты расчета $\chi(T)$ и экспериментальные данные, полученные в $[11]$. С ростом температуры значения парамагнитной восприимчивости убывают по закону, близкому к линейному, но более сильному, чем паулиевская восприимчивость. Абсолютные значения $\chi(T)$ полупроводниковой фазы SmS больше, чем металлической. С точки зрения зонной структуры это объясняется тем, что полупроводниковая модификация SmS имеет большее значение плотности состояний по сравнению с металлической.

Напротив, удельная электронная теплоемкость возрастает с увеличением температуры. В точном соответствии с экспериментальными данными $[12]$ значения электронной теплоемкости металлической модификации SmS больше, чем полупроводниковой. Небольшие отклонения экспериментальной кривой $C(T)$ вблизи 3 К связаны, по-видимому, с примесями (такие эффекты часто наблюдаются в редкоземельных металлах и их соединениях) (рис. 6).

Использование довольно грубой модели плотности состояний дает хорошее согласие рассчитанных характеристик $\chi(T)$ и $C(T)$ с экспериментальными данными без привлечения механизма спиновых флуктуаций и размытия электронного спектра вследствие взаимодействия электронов с фононами и примесями. Это позволяет сделать вывод о существенном влиянии особенностей $g(E)$ на температурные зависимости парамагнитной восприимчивости и удельной электронной теплоемкости редкоземельного соединения SmS. Нельзя утверждать, что другие

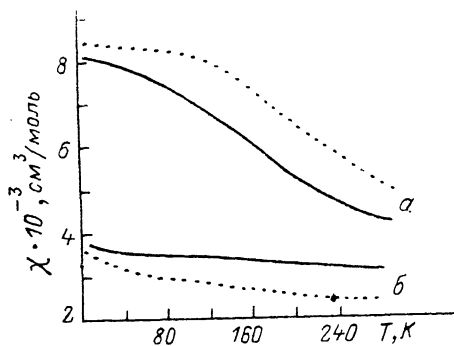


Рис. 5. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости SmS.

Сплошная линия — результаты расчета, пунктирная — экспериментальные данные [11]. а — полупроводник, б — металл.

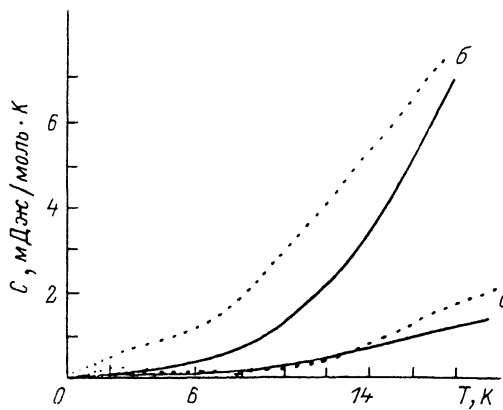


Рис. 6. Температурная зависимость электронной теплоемкости SmS.

Сплошная линия — результаты расчета, пунктирная — экспериментальные данные [12]. а — полупроводник, б — металл.

факторы не влияют на поведение $\chi(T)$ и $C(T)$, однако важность учета тонкой структуры плотности состояний представляется очевидной.

Список литературы

- [1] Адамян В. Е., Голубков А. В., Логинов Г. М. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 301—304.
- [2] Travaglini G., Wachter P. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 893—897.
- [3] Lopez-Aguila F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 19. P. L735—L739.
- [4] Buegman I., Barth H. J., Biedermann H., Luzik-Bhada M., Riegel D. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 492.
- [5] Farberovich O. V. // Phys. Status Solidi (b). 1981. V. 104. P. 365—370.
- [6] Фарберович О. В. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 11. С. 3434—3440.
- [7] Блувштейн И. М., Власов С. В., Нижникова Г. П., Фарберович О. В. // Деп. в ВИНТИ. 1988. № 2791-В88. 41 с.
- [8] Ирхин Ю. П., Носкова Л. М., Розенфельд Е. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 787—794.
- [9] Раевская Л. Т., Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П. // ФММ. 1988. Т. 66. № 1. С. 73—79.
- [10] Розенфельд Е. В., Ирхин Ю. П. // ФММ. 1984. Т. 57. № 5. С. 837—851.
- [11] Bader S. D., Phillips N. E., McWhan D. B. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 4686—4690.
- [12] Maple M. B., Wohlleben D. // Phys. Rev. Lett. 1971. V. 27. P. 511—517.

Воронежский
государственный университет

Поступило в Редакцию
14 августа 1992 г.