

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В TlFeSe_2

Ф.М. Гашимаев, Г.С. Оруджев, З.А. Джангиров

Соединение TlFeSe_2 кристаллизуется в цепочечной структуре с моноклинной базоцентрированной решеткой. Согласно [1], монокристаллы TlFeSe_2 легко расщеляются на тончайшие монокристаллические волокна, выдерживающие изгиб на 180° , и являются ярко выраженными представителями цепочечных квазиодномерных кристаллов. В то же время сочетание полупроводниковых и магнитных свойств делает их чрезвычайно интересными объектами физических исследований. Авторы [2-4] показали из анализа мессбауэровских спектров и магнитной восприимчивости, что TlFeSe_2 проявляет суперпарамагнитные свойства. Температурная зависимость магнитной части теплоемкости типична для квазиодномерного магнетика [4]. На ковалентный характер связи атомов железа и селена в цепочках указывают заниженные значения величины сверхтонкого поля на ядрах железа и изомерных сдвигов.

Кристаллическая структура TlFeSe_2 подробно исследована в [5]. Тетраэдры $[\text{FeSe}_4]$ соединены в линейные цепи, в центре которых находятся ионы железа. Обменное взаимодействие вдоль цепи происходит по цепочке $\text{Fe} - \text{Se} - \text{Fe}$, а в направлениях, перпендикулярных цепи тетраэдров, осуществляется по ряду атомов $\text{Fe} - \text{Se} - \text{Tl} - \text{Se} - \text{Fe}$. Межатомные расстояния в тетраэдре $[\text{FeSe}_4]$ между атомами Fe и Se лежат в области 2.35 \AA , что близко к сумме их ковалентных радиусов

$$r_{\text{Fe}}^{\text{КОВ}} + r_{\text{Se}}^{\text{КОВ}} = 1.26 \text{ \AA} + 1.16 \text{ \AA} = 2.42 \text{ \AA}$$

и свидетельствует о ковалентном характере связи между этими атомами. Расстояние между атомами Fe в цепочках составляет $2.74 - 2.75 \text{ \AA}$ и всего на 9% больше, чем в кристалле Fe. Поэтому можно ожидать, что взаимодействие между атомами Fe является сильным.

Ниже приведены параметры решетки и координаты атомов

$$a = 11.973 \text{ \AA}, \quad b = 5.49 \text{ \AA}, \quad c = 7.1105 \text{ \AA}, \quad \beta = 118.165^\circ,$$

$$\text{Tl}(0.1752, 0, 0.6214), \quad \text{Se}(1)(0.5357, 0, 0.2899),$$

$$\text{Se}(2)(0.1783, 0, 0.0907), \quad \text{Fe}(0, 0, 0.2493, 0).$$

В элементарной ячейке содержатся две формульные единицы TlFeSe_2 , координаты остальных атомов находятся при помощи операции инверсии. Кристалл centrosymmetric с симморфной пространственной группой $C_{2h}^3(C_{2/m})$.

Здесь приведены результаты расчета распределения заряда валентных электронов для соединения TlFeSe_2 в парамагнитной фазе. Для расчета использованы псевдоволновые функции метода псевдопотенциала.

Предварительно был проведен расчет зонной структуры TlFeSe_2 по схеме работы [6]. Псевдопотенциалы Tl и Se брались такими же, как и в [6], а для Fe использован модельный псевдопотенциал из работы [7]. В разложении волновой функции использовалось около 200 плоских волн, что обеспечивало сходимости уровней в окрестности ширины запрещенной зоны с точностью порядка 0.2 эВ. Из расчета следует, что TlFeSe_2 является полупроводниковым соединением с шириной запрещенной зоны 1.6 ~ эВ.

Зарядовая плотность рассчитывалась по формуле

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_j \alpha_j |\Psi_{nk_j(\mathbf{r})}|^2,$$

где α_j — весовые множители специальных точек зоны Бриллюэна, $\Psi_{nk_j(\mathbf{r})}$ — волновые функции электронов валентной зоны. Специальные точки k_j для зоны Бриллюэна базоцентрированной моноклинной решетки определены нами по схеме, предложенной в [8].

Собственные функции и собственные значения находились в следующих точках зоны Бриллюэна:

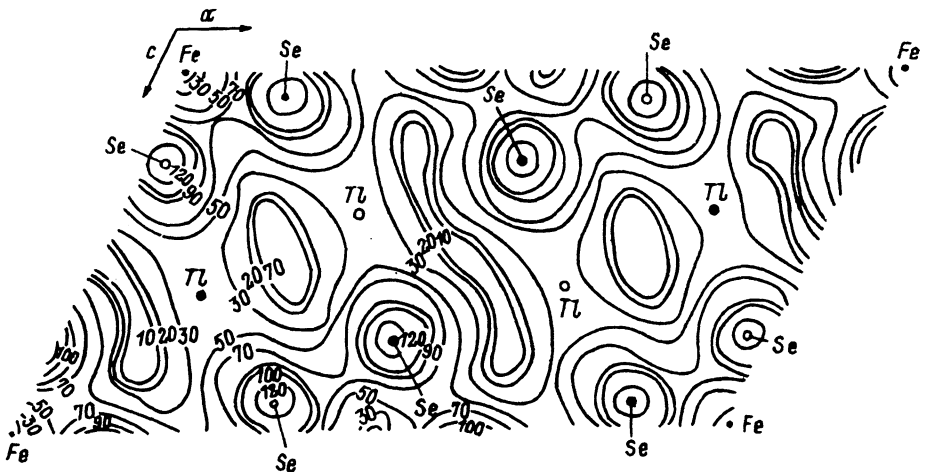
$$\mathbf{k}_1 = (0, 0, 0), \quad \mathbf{k}_2 = (0, 0, \frac{1}{2}), \quad \mathbf{k}_3 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0),$$

$$\mathbf{k}_4 = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \text{ с весом } \alpha = \frac{1}{8},$$

$$\mathbf{k}_5 = (0, \frac{1}{2}, 0), \quad \mathbf{k}_6 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \text{ с весом } \alpha = \frac{1}{4},$$

координаты точек приведены в единицах $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, где

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi(\frac{1}{a}, -\frac{1}{b}, \frac{1}{a} \text{ctg}\beta),$$



Распределение валентных электронов TlFeSe_2 на плоскости симметрии (010), проходящей через атомы железа.

Слои атомов Te и Se с $u_{\text{моноклин}} = 0$ (темные точки) и $u_{\text{моноклин}} = \frac{1}{2}$ (светлые точки).

$$b_2 = 2\pi\left(\frac{1}{a}, \frac{1}{b}, -\frac{1}{a}\operatorname{ctg}\beta\right),$$

$$b_3 = 2\pi\left(0, 0, \frac{1}{c}\operatorname{cosec}\beta\right)$$

— базисные векторы обратной решетки.

На рисунке показано распределение заряда всех валентных электронов на плоскости симметрии (010), проходящей через атомы железа. Видно, что максимум плотности заряда находится вблизи Se, что неудивительно ввиду основного вклада Se в общее число валентных электронов. Тем не менее следы от ковалентных мостиков Fe — Se прослеживаются, в то время как между атомами Ti вдоль направления (100), а также под углом $\sim 60^\circ$ к этому направлению плотность заряда минимальна. В связи с этим нами был проведен расчет распределения плотности заряда также на плоскостях, проходящих через эти направления и перпендикулярных плоскости (010).

Расчет показал, что на этих плоскостях плотность заряда в 3–4 раза меньше, чем максимум плотности заряда на плоскости, изображенной на рисунке. По-видимому, можно сделать заключение о том, что это плоскости легкого скола, благодаря которым и образуются тончайшие волоски, упомянутые в [1]. Эти плоскости проходят между атомами Ti. Поэтому результаты расчета согласуются с утверждением о квазиодномерном характере структуры соединения TiFeSe_2 , высказанным в [2].

Список литературы

- [1] Гусейнов С.Г., Гусейнов Г.Д., Султанов Г.Д., Кязимов С.Б., Абдинбеков С.С. // Препринт № 442 Ин-та физики АН Азерб. Республики. Баку, 1992. 61 с.
- [2] Султанов Г.Д., Чечерский В.Д., Мирзабабаев Р.М., Ибрагимов С.Г., Гусейнов Г.Д. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 875–877.
- [3] Султанов Г.Д., Мирзабабаев Р.М., Ибрагимов С.Г., Шукюрюв А., Касумов М.Т. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2138–2140.
- [4] Алджанов М.А., Мамедов З.Н. // Тез. докл. V Всес. конф. «Тройные полупроводники и их применение». Кишинев, 1987. Ч. I. С. 117.
- [5] Klepp K., Boller H. // Monatshefte fur chemie. 1979. Bd 110. S. 1045–1055.
- [6] Гашимзаде Ф.М., Оруджев Г.С. // ФТП. 1981. Т. 15. № 7. С. 1311–1315.
- [7] Жовтанецкий М.И., Гурский З.А., Дутчак Я.И., Якибчук П.Н. // Укр. физ. журн. 1981. Т. 26. № 12. С. 2048–2050.
- [8] Эварестов Р.А., Смирнов В.П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л., 1987. С. 375.

Азербайджанское Национальное
Аэрокосмическое Агентство
Баку

Поступило в Редакцию
10 марта 1993г.
