

риментальный факт практической взаимокompенсации окта- и тетраэдров в  $\Theta_F$  для ИФГ в видимой и ближней УФ-области с уменьшением на порядок суммарной величины  $\Theta_F$  по сравнению с величинами каждого из вкладов. На рис. 2 представлена также мнимая часть  $g_z(\omega)$  (определяющая магнитный круговой дихроизм) в ИФГ.

Был рассчитан также полевой вклад в  $g$  для ИФГ. При расчете использованы теоретические значения эффективных параметров типа орбитального фактора Ланде для состояний с ПЗ в окта- и тетракомплексах [3]. Несмотря на то что мы ограничились простейшим вариантом расчета, учитывающим только вклад разрешенных окта и тетрапереходов с ПЗ, расчетные значения  $\Theta_F/H$  при  $\lambda=0.7$  мкм ( $-10$  град·см $^{-1}$ ·Тл $^{-1}$ ) и  $\lambda=1.1$  мкм ( $-2.4$  град·см $^{-1}$ ·Тл $^{-1}$ ) хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными  $-12.4$  [8] и  $-2.5$  град·см $^{-1}$ ·Тл $^{-1}$  [9].

Результаты расчетов убедительно свидетельствуют о том, что определяющий вклад в циркулярную магнитооптику ФГ вносят переходы с ПЗ анион—катион в комплексах на основе Fe $^{3+}$ -ионов, учет которых позволяет объяснить практически все особенности в спектрах циркулярных магнитооптических эффектов ФГ в широком диапазоне частот. Принимаемая во внимание проведенный с аналогичных позиций в [1] анализ циркулярной магнитооптики ортоферритов (где, помимо отмеченных выше взаимодействий, важную роль играют обменно-релятивистские взаимодействия), представляется оправданным распространить этот вывод на весь класс ферритов в целом.

#### Список литературы

- [1] Ганьшина Е. А., Зенков А. В., Коцник С. В., Кринчик Г. С., Москвин А. С., Трифонов А. Ю. // Деп. в ВИНТИ. 1990. № 788-В90.
- [2] Лихтенштейн А. И., Москвин А. С., Губанов В. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 12. С. 3596—3605.
- [3] Зенков А. В., Москвин А. С., Юрьева Э. И., Губанов В. А. // Деп. в ВИНТИ. 1990. № 2349-В90.
- [4] Писарев Р. В. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 4. С. 1421—1427.
- [5] Kahn F. J., Pershan P. S., Remeika J. P. // Phys. Rev. 1969. V. 186. N 3. P. 891—918.
- [6] Wittekoek S., Popma T. J. A., Robertson J. M., Bongers P. F. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 7. P. 2777—2788.
- [7] Звездин А. К., Котов В. А. Магнитооптика тонких пленок. М., 1988. 192 с.
- [8] Харченко Н. Ф., Белый Л. И., Тутакина О. П. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 9. С. 2819—2821.
- [9] Берденникова Е. В., Писарев Р. В. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 81—87.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
2 апреля 1990 г.

## ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА ДИСУЛЬФИДА ЛАНТАНА

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

Дисульфиды редкоземельных элементов являются новым классом слоистых соединений, свойства которых в последнее время интенсивно исследуются [1—3]. Из всего ряда РЗЭ только первые члены (La, Ce, Pr, Nd) образуют дисульфиды строго стехиометрического состава. Такие составы реализуются в двух полиморфных модификациях. Их кристаллическая структура известна [4, 5]. Низкотемпературная моноклинная  $\alpha$ -фаза дисульфидов РЗЭ имеет число формульных единиц на элементарную ячейку

$Z=4$ , тогда как для высокотемпературной ромбической  $\beta$ -фазы  $Z=8$  [4, 5]. Из-за сложности элементарной ячейки какие-либо расчеты зонной структуры дисульфидов РЗЭ ранее не проводились. Между тем знание электронной структуры дисульфидов совершенно необходимо в качестве базиса для понимания их электронных свойств, поэтому мы выполнили

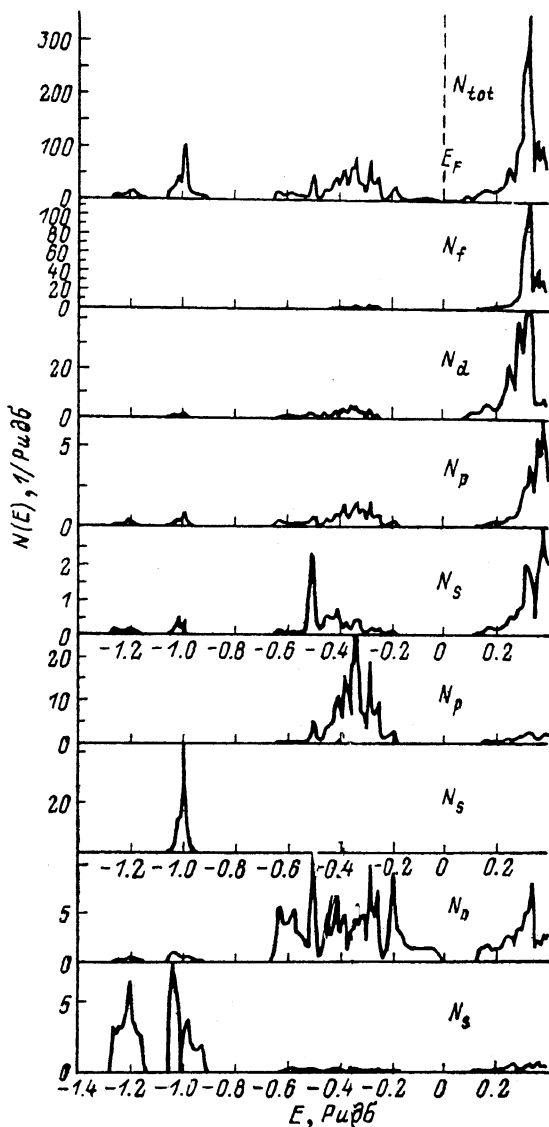


Рис. 1. Полная  $N_{tot}$  и парциальные плотности состояний для  $\text{LaS}_2$ .

расчет электронной структуры дисульфида лантана  $\alpha\text{-LaS}_2$  линейным методом «muffin-tin» орбиталей (ЛИМТО).

Основным элементом кристаллической структуры  $\alpha$ - и  $\beta\text{-LaS}_2$  являются так называемые слои Флао, образованные плотноупакованными пирамидами из атомов РЗЭ с почти квадратными основаниями, в центре которых расположены атомы серы  $S_1$  [6]. Между слоями Флао расположены слои, образованные димерами атомов серы  $S_2$ . С целью ускорения расчетов мы пренебрегли отклонениями формы основания пирамидок Флао от квадратной, а также считали, что все димеры серы  $S_2$  параллельны друг другу. Последнее обстоятельство вносит в расчеты погрешность, которую предполагается проконтролировать в дальнейших вычислениях. Однако при

этом элементарная ячейка упрощается: она становится тетрагональной и имеет  $Z=2$ . Размеры элементарной ячейки были заимствованы из [7]:  $a=b=4.03$ ,  $c=8.0$  Å, расстояние между атомами серы в димерах  $R(S-S)=2.1$  Å, толщина слоя Флао равна  $3.6$  Å. Расчеты выполнялись методом ЛМТО в ортогональном базисе [8]; детали расчетов описаны в наших предыдущих статьях по дикарбидам РЗЭ [9].

Основные результаты расчетов приведены на рис. 1, 2. Из довольно сложного набора дисперсионных кривых выделено и пронумеровано 13 кривых, наиболее важных для понимания электронной структуры и химической связи в  $LaS_2$ . Состояния, описываемые дисперсионными кри-

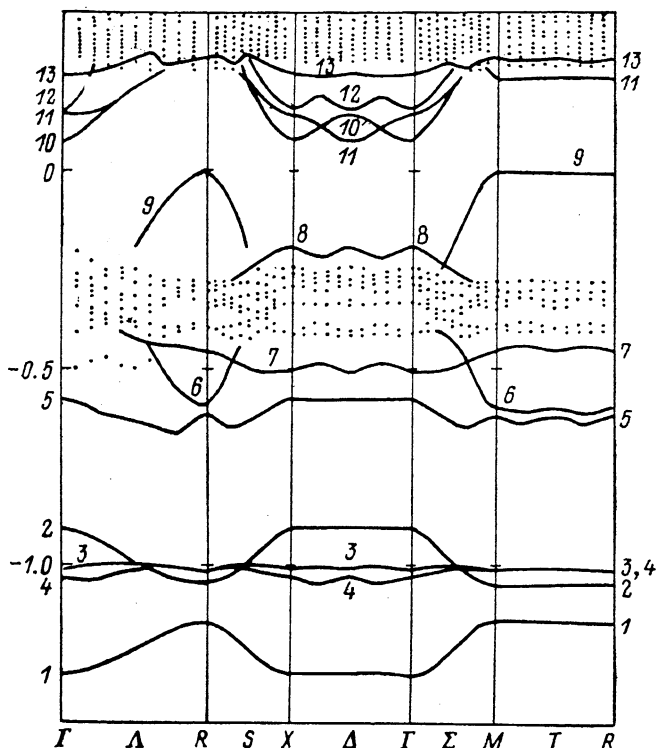


Рис. 2. Дисперсионные кривые вдоль главных направлений в зоне Бриллюэна  $LaS_2$ .

выми 1, 2, образованы почти на 100 %  $2s$ -орбиталями атомов  $S_2$  димеров серы. Кривая 2 является зеркальным отражением кривой 1 относительно линии с  $E = -1.1$  Ридб; очевидно, что состояния кривой 1 образованы связывающими комбинациями  $2s$ -орбиталей атомов серы  $S_2$ , а кривой 2 — аналогичными антисвязывающими комбинациями. Состояния кривой 1 формируют наиболее низкоэнергетическую часть спектра валентных состояний с  $E \sim -1.2$  Ридб (рис. 2). Состояния кривой 2 накладываются на шкале энергии на состояния кривых 3, 4, которые в свою очередь образованы в основном из  $2s$ -орбиталей атомов серы  $S_1$ , входящих в слой Флао. В результате этого наложения формируется следующая полоса энергетического спектра при  $E \sim -1.0$  Ридб. Для более высокоэнергетических состояний также весьма важным является образование связывающих и антисвязывающих относительно  $S-S$  взаимодействий комбинаций  $2p$ -орбиталей атомов серы  $S_2$ .

Следующей по энергии оказывается дисперсионная кривая 5, состояния которой образованы  $\alpha$ -связывающими комбинациями  $2p$ -орбиталей атомов  $S_2$ , направленных параллельно слоям Флао. Атомные  $2p$ -орбитали димеров серы, образующие  $\pi$ -связи в димерах, можно разбить на орбитали  $p_{\parallel}^{\pm}$ , параллельные слоям Флао, и орбитали  $p_{\perp}^{\pm}$ , перпендикулярные этим слоям. Следующей по энергии является дисперсионная кривая 6, соответ-

связующая состояниям, образованным связывающими относительно  $S$ — $S$  взаимодействия комбинациями атомных орбиталей  $p_{\pi}^{\parallel}$ . Антисвязывающими партнерами этих состояний являются состояния кривой 9, которая является почти строгим зеркальным отражением состояний 6 относительно  $E = -0.2$  Ридб. В отличие от состояний кривых 6 и 9 состояния 7 и 8 характеризуются заметными примесями  $p$ - и  $d$ -состояний атомов лантана и образованы, очевидно, связывающими (7) и антисвязывающими комбинациями атомных орбиталей  $p_{\pi}^{\pm}$ . В интервале энергий от  $-0.43$  до  $-0.25$  Ридб расположены состояния, образованные в результате гибридизации  $2p$ -орбиталей атомов серы  $S_1$  (в слоях Флао) с  $5d$ - и  $6s$ -,  $6p$ -орбиталями атомов лантана (точки на рис. 2).

Потолок валентной зоны, который совпадает с уровнем Ферми  $E_F$ , соответствует точке  $M$  зоны Бриллюэна и имеет энергию  $E = -0.0039$  Ридб. Однако состояния вблизи  $E_F$  в направлении  $M$ — $R$  зоны Бриллюэна имеют весьма слабую дисперсию. Кроме того, энергия дисперсионной кривой 9 в точке  $R$  ( $E = -0.0087$  Ридб) также весьма близка к уровню Ферми. Поэтому с учетом ограниченной точности расчетов методом ЛМТО следует считать, что истинная точка в зоне Бриллюэна, соответствующая уровню Ферми, в данных расчетах не определена. Аналогично невозможно точно определить точку в зоне Бриллюэна, соответствующую дну зоны проводимости, так как на кривых 10 и 11 имеются три точки вблизи дна зоны проводимости, имеющие практически одинаковую энергию:  $E(\Gamma) = 0.0700$ ,  $E(X) = 0.0704$ ,  $E((x-\Gamma)/2) = 0.0700$  Ридб. Тем не менее очевидно, что при любых вариантах выбора  $E_F$  и для зоны проводимости запрещенная щель шириной  $0.07$  Ридб  $= 0.95$  эВ соответствует непрямым переходам ( $\Gamma \rightarrow R$  или  $R \rightarrow X$  или  $M \rightarrow \Gamma$ ). Расчетное значение ширины запрещенной щели находится в разумном соответствии с аналогичной величиной  $E_g = 1.61$  эВ, полученной в [1] для  $NdS_2$  (для  $LaS_2$  подобные данные в литературе отсутствуют).

Состояния вблизи дна зоны проводимости, описываемые дисперсионными кривыми 10 и 11, образованы преимущественно  $5d$ -орбиталями атомов лантана, однако имеются и заметные примеси  $4f$ -орбиталей, достигающие 30%. Состояния кривой 12 образованы уже преимущественно  $4f$ -орбиталями, вклады  $5d$ -орбиталей несколько меньше.

Наиболее важной из дисперсионных кривых зоны проводимости является кривая 13. Соответствующие ей зонные состояния образованы на 60—80% из  $p_{\sigma}$ -орбиталей димеров серы и примесей  $5dLa$  орбиталей. Таким образом, состояния зоны 13 являются антисвязывающими партнерами  $p_{\sigma}$ -связывающих состояний зоны 5, гибридизованными с атомными состояниями  $5dLa$  по причине близости их энергий. Видно, что интервал между  $p_{\sigma}$ -связывающими и  $p_{\sigma}$ -антисвязывающими состояниями  $E = 0.8$  Ридб весьма велик, что свидетельствует о наличии прочной ковалентной связи в димерах  $S_2^{2-}$ . Именно наличием этой связи можно объяснить полупроводниковые свойства  $LaS_2$ . Из шести валентных электронов двух трехвалентных атомов  $La$  примитивной ячейки четыре электрона передаются на два атома серы в слоях Флао, а два — на состояния димера  $S_2^{2-}$ . С учетом собственных электронов атомов димера имеется всего 10 валентных электронов, которые заполняют последовательно состояния димера  $p_{\sigma}$  (связ.),  $p_{\pi}^{\parallel}$  (связ.),  $p_{\pi}^{\pm}$  (связ.),  $p_{\pi}^{\pm}$  (антисвяз.),  $p_{\pi}^{\parallel}$  (антисвяз.). Поскольку состояния  $p_{\sigma}$  (антисвяз.) «вытолкнуты» в сторону высоких энергий, то все состояния валентной зоны оказываются полностью занятыми, что и объясняет появление на уровне Ферми полупроводниковой щели.

Авторы выносят благодарность за полезные дискуссии Б. А. Колесову и З. Л. Аккерману.

После написания статьи в ИНХ СО АН СССР проведены измерения спектров пропускания на тонких образцах (10—15 мкм) и оценены значения  $E_g$ . Эти величины для  $LaS_2$  и  $NdS_2$  лежат в области 2—2.5 эВ (прямые переходы) и  $\sim 1.8$  эВ (непрямые переходы).

- [1] Шилкина Т. Ю., Горбунова Л. Г., Васильева И. Г. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1987. Т. 23. № 7. С. 1103—1106.
- [2] Тагаев А. Б., Наумов В. Н., Березовский Г. А. и др. // Препринт 89-11. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1989. 43 с.
- [3] Соболев Е. В., Колесов Б. А., Васильева И. Г., Федоров Е. В. // Тез. докл. XIX Всес. съезда по спектроскопии. Томск, 1983. Ч. IV. С. 34.
- [4] Janagisawa J., Kume S. // Mat. Res. Bull. 1973. V. 8. N 9. P. 1241—1245.
- [5] Benazeth S., Guittard M., Flahaut J. // J. Sol. St. Chem. 1981. V. 37. N 1. P. 44—48.
- [6] Flahaut J. // Ann. Chim. 1976. V. 1. N 1. P. 27—38.
- [7] Борисов С. В., Подберезовская Н. В., Кожемяк Н. В. и др. // Тез. докл. II Всес. совещ. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л., 1979. С. 69—70.
- [8] Andersen O. K. // The electronic structure of complex systems. N. Y.: Plenum Press, 1984. P. 11.
- [9] Zhukov V. P., Medvedeva N. I., Novikov D. L., Gubanov V. A. // Phys. St. Sol. 1988. V. 149. N 1. P. 175—186.

Институт химии УрО АН СССР  
Свердловск  
Институт неорганической химии  
СО АН СССР  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
16 апреля 1990 г.

УДК 537.311 : 548.0.53

© Физика твердого тела, том, 32, № 12, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 12, 1990

## УЧАСТИЕ ВАКАНСИЙ В ОБРАЗОВАНИИ ФАЗЫ В КРИСТАЛЛАХ KCl

Л. И. Алексеева, Л. П. Смольская

Вопрос о фазообразовании в ЦГК приобретает в последнее время новое осмысление в связи с тем, что с примесными фазами связано существование светорассеивающих центров (СРЦ) в кристаллах, применяющихся в качестве оптических материалов для ИК лазеров [1, 2].

Объектами исследования в данной работе являлись кристаллы KCl с различной концентрацией кислородсодержащих примесей (КСП). Высокое содержание ионов гидроксила в KCl, сопровождающееся ростом концентрации СРЦ, приводит к увеличению коэффициента поглощения при 10.6 мкм излучения CO<sub>2</sub> лазера [2]. Оптические и электрические свойства данных кристаллов подробно изучены в работах [3, 4]. Показано, что введение ионов гидроксила сопровождается понижением ионной проводимости кристаллов KCl в исследуемом интервале температур 300—700 К вследствие образования и выпадения в осадок соединений типа MeO, Me(OH)<sub>2</sub>. Здесь эти исследования продолжены.

Наиболее интересный эффект наблюдается на температурной зависимости ионной проводимости кристаллов KCl с высоким содержанием гидроксила (рис. 1, кривая 2), который проявляется в появлении в диапазоне температур 350—450 К почти горизонтального участка с аномально низким значением наклона  $\lg \sigma = f(1/T)$ , лежащим в пределах 0.1—0.2 эВ. Данный эффект характерен и для другой анионной примеси SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (рис. 1, кривая 3). Термодинамический анализ зависимости ионной проводимости, представленный ниже, показывает резкое уменьшение концентрации катионных вакансий в этом диапазоне температур.

Чтобы проследить за изменением концентрации сверхравновесных вакансий в структурно-чувствительной области температур, целесообразно использовать в качестве начала отсчета термодинамическую составляющую ионной проводимости, поскольку понятие «чистый кристалл», относительно которого проводятся сравнения, весьма условно. Используя теоретиче-