

О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА As С ДАВЛЕНИЕМ ДО 120 кбар

Ю.А.Поспелов, Г.С.Грачев

Проведен расчет изменений электронного спектра (ЭС) As под действием давления. Величина перекрытия валентной зоны и зоны проводимости изменяется немонотонно, с минимумом при $p \sim 40$ кбар. Проведено сравнение с экспериментом и обсуждено влияние давления на ЭС всех полуметаллов группы Vi .

Известно, что полуметаллы группы Vi (Vi , Sb , As) при давлении $p = 1$ бар обладают изоструктурными кристаллическими решетками (точечная группа D_{3d}) и под влиянием гидростатического давления их решетки приближаются к кубическим, так что ромбоэдрическая деформация решеток уменьшается. В работе [1] на основе малости этой ромбоэдрической деформации решеток группы Vi была предпринята попытка построить модель ЭС этих полуметаллов. Этот подход оказался удачным для Vi , но для Sb и As , обладающими большими концентрациями носителей заряда, он не привел к адекватной опыту картине ЭС. В работе [2] полуметаллический характер ЭС кристаллов группы Vi обосновывался качественными кристалло-химическими соображениями, а в работе [3] было предсказано идентичное поведение их ЭС под действием гидростатического давления.

Но после работы [4] стало ясно, что связь ЭС этих полуметаллов с их кристаллическими решетками гораздо сложнее. В [4] было показано, что изменения ЭС полуметаллов группы Vi под действием гидростатического давления (до давлений $p \sim 30$ кбар) не отмечаются ожидаемым "параллелизмом", именно, концентрация носителей заряда, $N(p)$, в Vi и As уменьшается с давлением, а в Sb – увеличивается.

В данной работе с использованием разработанных ранее вычислительных методов [5] были проведены расчеты изменения величины перекрытия валентной зоны и зоны проводимости для As $\Delta(p)$, $\Delta = \max_k \{E_5(k)\} - \min_k \{E_6(k)\}$ под действием гидростатического-давления до 120 кбар.

Расчеты проведены в схеме псевдопотенциалов Фаликова – Лин [6]. После того, как вычислительные методы [5] были успешно применены к расчетам ЭС Sb [7], было естественным поставить задачу расчета изменения под действием давления и ЭС As . Тем более, что в недавней работе [8] был обнаружен весьма любопытный факт немонотонного изменения под давлением концентрации носителей заряда в As .

Решетку типа Vi (см. рис.1) можно определить, задав три числа: ребро ромбоэдра a , угол между основными векторами решетки a и параметр s , так что расстояние между двумя атомами в элементарной ячейке вдоль оси C_3 (CC' на рис.1) составляет $2s$ -ую часть ($s < 0,25$) пространственной диагонали ромбоэдра. Для расстояний до ближайшего со-

седа R_1 и до следующего по близости R_2 получим

$$R_1 = (2a/\sqrt{3}) [\sin^2 \alpha/2 + (3S - 1/2)^2 (1 + 2 \cos \alpha)]^{1/2}, \quad (1)$$

$$R_2 = (2a/\sqrt{3}) [\sin^2 \alpha/2 + (3s - 1)^2 (1 + 2 \cos \alpha)]^{1/2}. \quad (2)$$

При $s = 0,25$ $R_1 = R_2$. As сохраняет ромбоэдрическую структуру до давлений $p \sim 140$ кбар. В расчетах мы использовали данные Мак-Вана [9] о параметрах a и α при различных величинах объемной сжимаемости $\Delta V/V$; данные Бриджмена [10] о связи $\Delta V/V$ с p для As и рентгенографические данные [11] о начальном (до $p \sim 3$ кбар) изменении с давлением параметра s .

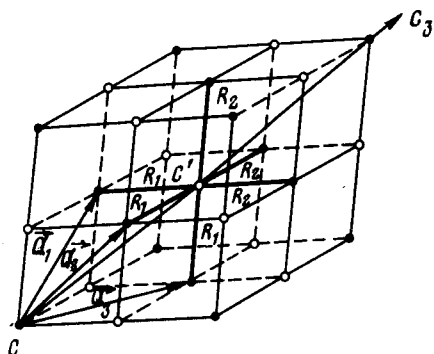


Рис.1

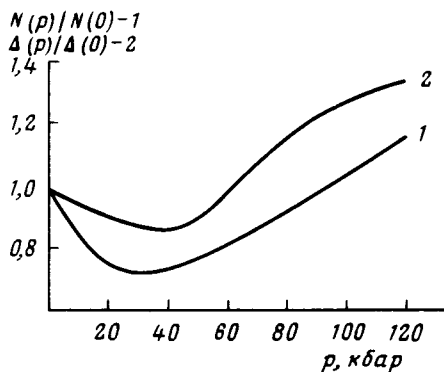


Рис.2

Параметры псевдопотенциала были взяты по [6] и считались постоянными, кроме масштабного параметра A_1 , который изменялся, в духе [6], так, чтобы его произведение на атомный объем оставалось неизменным. При $p = 1$ бар и $T = 4,2$ К значения параметров были равны (везде в статье используется атомная система единиц):

$$A_1 = 0,0883, \quad A_2 = 2,68, \quad A_3 = 2,53, \quad A_4 = 3,4.$$

На рис.2 изображены рассчитанная нами для As зависимость $\Delta(p)/\Delta(0)$, а также полученная в [8] зависимость $N(p)/N(0)$. Главный результат сравнения кривых в том, что обе они с минимумом. Ординаты кривых, естественно, не совпадают, ибо N не прямо пропорциональна Δ и определяется не только величиной перекрытия. То, что абсциссы минимумов не совпадают, по-видимому, связано с неточной информацией об изменении a , α и s с давлением. Данные по a и α в [9] приведены с большим разбросом; еще большая ошибка, вероятно, связана с принятой в расчетах линейной по [11] зависимостью $s = s(p)$. Как показали наши расчеты ЭС Sb [12] линейную зависимость s от p в случае Sb можно использовать до давления $p \sim 30$ кбар, а при дальнейшем приближении к фазовому переходу в Sb ($p \sim 70$ кбар) расчет ее ЭС становится весьма чувствительным к небольшим вариациям параметров решетки. Именно неточным значениям s для As при $p > 70$ кбар, по-видимому, обязано и появление "колена" на расчетной зависимости $\Delta(p)/\Delta(0)$.

Какая может быть физическая причина немонотонности зависимости $\Delta = \Delta(p)$? Как было отмечено в [12], в As аномально изменяется с давлением величина R_1 : расстояние между ближайшими соседями в As увеличивается с давлением. Оно увеличивается как за счет увеличения угла α , так и увеличения s (рис.1). И это увеличение происходит до давления $p \sim 40$ кбар. На зависимости $\alpha = \alpha(\Delta V/V)$ в [9] в области $\Delta V/V \sim (0,05 \div 0,06)$, что соответствует давлению $p \sim (30 \div 40)$ кбар, явно видно "колено", после чего скорость увеличения угла α с давлением уменьшается, что и приводит к прекращению роста R_1 с давлением. Во многих работах при обсуждении различного изменения ЭС полуметаллов группы Vi с гидростатическим давлением высказывались соображения о возможной корреляции этих изменений с изменениями с давлением параметра s (который определяется по более трудно измеряемой в экспериментах интенсивности рентгеновских линий). Именно эти соображения, по словам авторов, и стимулировали измерения [11] зависимостей $s = s(p)$ для группы Vi. Но оказалось, что для всей группы начальное изменение параметра s с давлением одинаково, он увеличивается под действием гидростатического давления. В [8] высказывается предположение о возможной необычной зависимости $s = s(p)$ для As при больших давлениях, которая и может приводить к немонотонной зависимости $N = N(p)$. Но, очевидно, существенны изменения параметров решеток в комплексе. Это и приводит к росту расстояния между ближайшими атомами в решетке As под действием гидростатического давления (до $p \sim 40$ кбар). Характер же изменения $R_1 = R_1(p)$, физически ясно, гораздо существеннее для изменения свойств кристалла с давлением, нежели зависимость $s = s(p)$ ¹⁾.

	p , кбар	T , К	R_1 , ат. ед.	R_2 , ат. ед.
As	10^{-3}	78	4,7559	5,8580
	10^{-3}	4,2	4,7562	5,8508
	10	4,2	4,7733	5,7033
Sb	10^{-3}	78	5,4876	6,3201
	10^{-3}	4,2	5,4854	6,3178
	10	4,2	5,4690	6,2240
Bi	10^{-3}	78	5,7871	6,6424
	10^{-3}	4,2	5,7881	6,6378
	10	4,2	5,7962	6,4880

¹⁾Разумеется, речь идет об изменении параметров не возле структурных переходов.

Любопытно, что и для Vi (хотя сравнение его ЭС с ЭС As и Sb и затемняется большим спин-орбитальным взаимодействием) расстояние R_1 увеличивается под действием гидростатического давления. В таблице приведены рассчитанные по (1) и (2) зависимости $R_1(p)$ и $R_2(p)$ с использованием данных [11] и [13], а также изменения R_1 и R_2 в температурном интервале $78 \div 4,2$ К, в котором имеются наиболее точные измерения параметров решетки для всей группы полуметаллов типа Vi [13].

Итак, видна непосредственная связь между зависимостями $R_1 = R_1(p)$ для кристаллических решеток полуметаллов группы Vi и характером изменения их ЭС под действием давления. И наиболее явно она проявляется на зависимости от давления ЭС As , приводя к немонотонным кривым на рис.2. Причем после $p \sim 40$ кбар, по-видимому, никаких новых областей носителей заряда в As не возникает (о чем предположительно сказано в [8]), но само изменение объемов "пакетов" носителей заряда в As с давлением происходит немонотонно. При $p \lesssim 40$ кбар эти объемы, аналогично случаю Vi , уменьшаются с давлением; при $p \gtrsim 40$ кбар они, аналогично случаю Sb , увеличиваются с давлением.

Московский
институт управления
им. Серго Орджоникидзе

Поступила в редакцию
6 ноября 1980 г.
После переработки
12 декабря 1980 г.

Литература

- [1] А.А.Абрикосов, Л.А.Фальковский. ЖЭТФ, **43**, 1089, 1962.
- [2] М.Н.Сохен, Л.М.Фаликов, S.Golin. IBM, J. Res. Devel., **8**, 215, 1964.
- [3] L.M.Falicov. Proc. of the First Intern. Conf. on the Phys. of Solids at High Pressure, Arisona USA, 1965.
- [4] Н.Б.Брандт, Н.Я.Минина, Ю.А.Поспелов. ЖЭТФ, **55**, 1656, 1968.
- [5] Ю.А.Поспелов. Письма в ЖЭТФ, **29**, 215, 1979; XXI Всес. Совещ. по физике низких темп., Харьков, тезисы, часть III, стр. 235, 1980.
- [6] L.M.Falicov, P.J.Lin. Phys. Rev., **141**, 562, 1966; P.J.Lin, L.M.Falicov. Phys. Rev., **142**, 441, 1966.
- [7] Ю.А.Поспелов. ФНТ, **6**, 158, 1980; Phys. Stat. Sol. (b), **99**, 173, 1980.
- [8] А.В.Рахманина. ФТТ, **22**, 688, 1980.
- [9] D.B.McWhan. Sci, **176**, 751, 1972.
- [10] P.W.Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., **76**, 55, 1948.
- [11] В.Моросин, Т.Е.Ширбер. Solid State Comm., **10**, 249, 1972.
- [12] Ю.А.Поспелов. ЖФХ, LIV, 425, 1980.
- [13] D.Schiferl, C.S.Barret. J. Appl. Cryst, **2**, 30, 1969.