

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

На правах рукопису

ЯВОРСЬКИЙ Богдан Юрійович

УДК 538.915

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, ПОВЕРХНЯ ФЕРМІ ТА
ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІЦИДІВ
ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Спеціальність 01.04.07. - фізика твердого тіла

Автореферат

Дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Київ - 1996



00740218 (M)

офіс НАН України

АВ 34.22

| | |
|--------------------|--|
| Науковий керівник: | доктор фізико-математичних наук професор Антонов В.М. |
| Офіційні опоненти: | доктор фізико-математичних наук професор Кудрявцев Ю.М. кандидат фізико-математичних наук старший науковий співробітник ІПМ НАН України Лісенко А.О. |
| Ведуча організація | ФТІНТ НАН України м.Харків |

Захист дисертації відбудеться "17" квітня 1996 р. о "14" год.
на засіданні спеціалізованої ради Д 01.75.02 при Інституті металофізики
НАН України за адресою: 252142 Київ, бульв.Вернадського, 36

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотечі ІМФ НАН України.
Відгуки на автореферат у двох примірниках, завірених печаткою установи,
прохання надсилати за вказаною адресою.

Автореферат розосланий "15" березня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради Д 01.75.02

кандидат фізико-математичних наук

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України
Мадатова

Мадатова Е.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми. Розробка та застосування матеріалів на основі силіцидів перехідних металів є одним з найбільш перспективних напрямків сучасної техніки і технології. На протязі останніх років дані сполуки були предметом інтенсивного експериментального та теоретичного вивчення. На основі проведених досліджень на теперішній час розроблено фізичну концепцію, що дозволяє якісно пояснити електронні властивості даного класу сполук в єдиному підході. Однак багато питань поки що залишаються невирішеними або ж потребують більш детального вивчення. Окрім того, для подальшого застосування даних сполук в електроніці та приладобудуванні, необхідні виміри та прогнозування їх кількісних характеристик. У зв'язку з цим експериментальне та теоретичне вивчення властивостей силіцидів перехідних металів дотепер є актуальною задачею.

Як відомо, багато фізичних властивостей кристалів визначаються поведінкою електронної підсистеми. Головну роль у визначенні більшості електронних і транспортних властивостей металів відіграють стани, які розташовані у невеликому енергетичному інтервалі поблизу рівня Фермі. У зв'язку з цим велике значення має експериментальне вивчення металічних твердих тіл із застосуванням ефекту де Гааза- ван Альфена, циклотронного резонансу та інших методів, що дозволяють визначати топологічні особливості та кількісні характеристики поверхні Фермі. Однозначна інтерпретація результатів даних експериментів можлива лише на основі зонної теорії твердих тіл.

Завдяки паралельному розвитку методів зонної теорії та вдосконаленню обчислювальної техніки головним теоретичним підходом до вивчення фізичних властивостей кристалів на теперішній час є сформульовані розрахунки енергетичної зонної структури із перших принципів. Головну роль за останні два десятиріччя набули лінійні методи зонного розрахунку, що дозволяють з будь-якою необхідною

точністю та з мінімальними витратами машинного часу провести обчислення закону дисперсії електронів в кристалі. Найбільшу популярність завоював метод лінійних muffin-tin орбіталей, що є найбільш швидким та надійним серед сучасних методів, і окрім того дозволяє надати ясну фізичну інтерпретацію отриманим результатам. Оскільки на теперішній час є можливість провести обчислення енергетичної зонної структури для складних багатоатомних кристалічних сполук, одне з головних завдань обчислювальної фізики полягає у визначенні кількісних характеристик твердих тіл, що дають змогу безпосереднього зіставлення з результатами різноманітних експериментів. Зокрема актуальною є розробка алгоритму для розрахунку орієнтаційної залежності екстремальних перерізів та циклотронних мас електронів на поверхні Фермі.

Серед багатьох методів вивчення твердих тіл особливе місце займають дослідження оптичних властивостей. Висока роздільовальна здатність експериментальних установок дозволяє отримувати інформацію про структуру валентної зони в широкому енергетичному діапазоні. Для пояснення особливостей вимірянних спектрів необхідним є аналіз парціальних внесків міжзонних переходів на основі самоузгодженого розрахунку зонної структури в широкому інтервалі енергій. Теоретичні розрахунки оптичних функцій кристалів, що дозволяють пояснити анізотропію вимірянних властивостей та допускають на кількісному рівні провести зіставлення з результатами експерименту, передбачають коректне урахування матричного елемента міжзонних переходів. В деяких випадках дані розрахунки дозволяють не тільки пояснити, а й прогнозувати результати експерименту.

Мета роботи полягає в розробці алгоритму розрахунку орієнтаційної залежності екстремальних перерізів та циклотронних мас електронів на поверхні Фермі для металічних твердих тіл із довільною ґраткою; теоретичному дослідженні енергетичної зонної структури, повної та парціальних густин станів силіцидів перехідних металів; встановленні взаємозв'язку зонної структури даних сполук із

топологічними особливостями та кількісними характеристиками поверхні Фермі; теоретичному дослідженні оптичних властивостей силіцидів перехідних металів та поясненні особливостей спектральної залежності оптичних функцій на основі аналізу парціальних внесків міжзонних переходів.

Наукова новизна. В роботі вперше розроблено метод, що дозволяє на підставі даних про зонну структуру провести розрахунок орієнтаційної залежності екстремальних перерізів та циклотронних мас електронів на поверхні Фермі для металічних твердих тіл із довільною кристалічною ґраткою. На основі самоузгодженого розрахунку енергетичної зонної структури побудовано модель поверхні Фермі Pd_2Si , що дозволила пояснити результати експерименту по ефекту де Гааза-ван Альфена в даній сполуці. Вперше проведено теоретичний розрахунок спектральної залежності діелектричної проникності, оптичної провідності, коефіцієнту відбиття для дісиліцидів ванадію, ніобію і танталу, а також досліджено топологічні особливості та кількісні характеристики поверхні Фермі цих сполук. Теоретично досліджено особливості спектру характеристичних втрат та інших оптичних функцій для двох кристалічних модифікацій дісиліциду молібдена.

Наукова і практична цінність. Проведені в роботі теоретичні дослідження поверхні Фермі Pd_2Si і MoSi_2 дозволили на кількісному рівні пояснити результати експериментів по ефекту де Гааза-ван Альфена у цих сполуках та зробити прогноз відповідних результатів для дісиліцидів ванадію, ніобію і танталу. Теоретичне дослідження оптичних властивостей дозволило пояснити механізми формування особливостей вимірянних спектрів Pd_2Si , NbSi_2 та MoSi_2 в тетрагональній кристалічній фазі C11_b , а також може служити прогнозом результатів відповідних експериментів для VSi_2 , TaSi_2 і MoSi_2 з гексагональною структурою C40 .

Розроблена методика розрахунку характеристик поверхні Фермі на основі лінійної інтерполяції закону дисперсії електронів у рамках методу тетраєдрів може

бути використана для теоретичного вивчення транспортних явищ в металічних твердих тілах.

На захист вноситься:

1. Гілку експериментально вимірної орієнтаційної залежності частот де Гааза-ван Альфена у сполучі Pd_2Si , яка існує для всіх напрямків магнітного поля в інтервалі частот де Гааза-ван Альфена від 1200 Т до 1500 Т, зумовлено екстремальними електронними орбітами, що розташовані на замкнутому електронному листі поверхні Фермі Pd_2Si , який виникає в результаті перетину рівня Фермі 38-ю енергетичною зоною

2. Наявність порогу поглинання на спектральній залежності уявної частини діелектричної проникності для сполуки $MoSi_2$ в тетрагональній кристалічній фазі в інтервалі енергій фотонів від 0 до 0.4 еВ для поляризації світла уздовж вісі четвертого порядку зумовлено виродженням уздовж зазначеної вісі пари енергетичних зон з номерами 7 і 8, які зумовлюють міжзонні переходи в інфрачервоній області спектру.

3. Енергетичний розподіл повної густини станів VSi_2 у незаповненій частині валентної зони суттєво відрізняється від аналогічних розподілів у $NbSi_2$ і $TaSi_2$ наявністю енергетичної щільності поблизу 1 еВ та глибокого мінімуму в області 2.5 еВ відносно рівня Фермі, і окрім того в інтервалі між зазначеними особливостями густина станів у VSi_2 має більше абсолютне значення. Це в значній мірі визначається більш високим ступенем локалізації 3d- хвильових функцій V у порівнянні з 4d- і 5d- функціями Nb і Ta, а також відмінністю у значеннях сталої ґратки. Зазначена різниця у густині станів є причиною суттєвої відмінності спектральної залежності оптичної провідності VSi_2 в інтервалі енергій фотонів від 4 до 6 еВ від аналогічних залежностей в $NbSi_2$ і $TaSi_2$.

Апробація роботи

Матеріали дисертації доповідалися і обговорювалися на:

1. International Conference on the physics of transition metals (Darmstadt, Germany, July 1992)

2. International Conference on electronic structure and properties of transition metals and alloys (Shallerhau, Germany, March 1993)

3. 5-th International Conference on electron spectroscopy ICES-5 (Київ, липень 1993)

4. Спільний українсько-французький семінар із статистичної фізики і теорії конденсованих систем (Львів, лютий 1993)

5. Робота виконувалась в рамках загальноєвропейського проекту, який включає 10 лабораторій з 5 країн, контракт номер ERB CHRХСТ 93-0318 "Physical properties of bulk single crystals and thin films of metal silicides" і доповідалась на щорічних конференціях в рамках даного проекту:

жовтень 1993 р. м.Гренобль (Франція)

травень 1994 р. м.Модена (Італія)

березень 1995 р. м. Дрезден (Німеччина)

Роботу також виконано в рамках програми Сороса, грант номер U42000-U422000

"Ab initio calculations of electronic structure, Fermi surface, optical and magneto-optical properties, ultraviolet photoelectron and soft X-ray emission spectra of some transition metal compounds"

Структура і обсяг роботи

Дисертація складається з вступу, трьох глав і закінчення, містить 55 малюнків, 6 таблиць, список літератури з 80 назв, усього- 134 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обґрунтовується актуальність теми, визначено ціль і задачі, що підлягають вирішенню в дисертації, виділено основні результати, отримані в ході дослідження, їх новизну і практичну цінність.

В першій главі викладено теоретичні та методичні основи проведених в роботі розрахунків.

В першому розділі наведено необхідні відомості із зонної теорії твердих тіл. Коротко представлені сучасні підходи до обчислення енергетичного спектру та власних функцій електронів у кристалах. Викладено методіку розрахунку енергетичної зонної структури із застосуванням методу лінійних muffin-tin орбіталей (ЛМТО). Обговорено основи побудови самоузгодженого кристалічного потенціалу в рамках теорії функціоналу густини (ТФГ) [1] з використанням наближення локальної густини (НЛГ) [2] із застосуванням до методу ЛМТО.

У другому розділі викладено методіку розрахунку оптичних властивостей кристалів у рамках підходу самоузгодженого поля. Лінійний відгук системи на зовнішнє електромагнітне поле визначається комплексною діелектричною проникністю (ДП). В кристалічних твердих тілах ДП являє собою симетричний тензор другого рангу:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \hat{\epsilon}_1(\omega) + i\hat{\epsilon}_2(\omega) \quad (1)$$

Шляхом належного вибору вісей координат $\hat{\epsilon}$ зводиться до діагонального вигляду і визначається трьома головними значеннями: ϵ^{vv} , $v=x,y,z$. Дійсна та уявна частини ДП пов'язані співвідношенням Крамерса-Кроніга:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2)$$

Символ P в (2) означає, що мається на увазі головне значення інтегралу. Експериментально вимірюванні оптичні властивості кристалів, такі як оптична провідність $\sigma(\omega)$, коефіцієнт відбиття $R(\omega)$ та функція характеристичних втрат швидких електронів виражаються через ДП. Внесок міжзонних переходів в уявну частину ДП визначається через одноелектронні хвильові функції $|k, j\rangle$ та одноелектронні енергії $E(k)$ основного стану:

$$\varepsilon_2^{vv}|_{\text{inter}} = \frac{32\pi^2}{\omega^2} \sum_{j \neq j'}^{\text{unoc}} \sum_{j'}^{\text{occ}} \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} |P_{jj'}^v(\vec{k})|^2 \delta(E_j(\vec{k}) - E_{j'}(\vec{k}) - \omega) \quad (3)$$

де $P_{jj'}^v$ - v -я компонента матричного елемента дипольного переходу. Підсумування по j і j' в (3) проводиться відповідно по вільних та зайнятих валентних станах. Внутризонний внесок в дійсну частину ДП у наближенні ідеального кристалу виражається формулою Друде:

$$\varepsilon_1^{vv}(\omega)|_{\text{intra}} = 1 - \frac{(\omega_p^{vv})^2}{\omega^2} \quad (4)$$

де ω_p^{vv} - плазмова частота. Наведено основні формули для розрахунку матричного елемента міжзонного переходу в рамках методу ЛМТО.

Третій розділ містить огляд основних експериментальних і теоретичних методів дослідження топологічних особливостей та кількісних характеристик поверхні Фермі (ПФ) металічних твердих тіл. У великій кількості експериментальних методів досліджуваний зразок піддається впливу змінного або постійного магнітного поля. Дозволені стани електронів у k -просторі за наявності зовнішнього магнітного поля \vec{H} розташовано на трубках Ландау. Рух електронів відбувається по орбітах, що являють собою перерізи трубок Ландау у площинах перпендикулярних до \vec{H} . Форма електронних орбіт визначається законом дисперсії $E(\vec{k})$. Площі перерізів трубок Ландау визначаються умовою квантування магнітного потоку:

$$S_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{2\pi\hbar}{c} \quad (5)$$

де $n = |\vec{H}|$, n - довільне ціле число і c - швидкість світла. Багато фізичних властивостей металічних твердих тіл за наявності змінного магнітного поля стають осцилюючими функціями із постійним періодом по $1/H$. Концепція трубок Ландау дозволяє пояснити зазначені явища. Визначальний внесок у вимірюванні величини

дається групами "ефективних" електронів, розташованих на екстремальних перерізах ПФ у площинах, перпендикулярних до \vec{H} . Максимум осциляцій спостерігається для тих значень магнітного поля, для яких послідовні трубки Ландау проходять через один з екстремальних перерізів ПФ. Частота магнітних осциляцій виражається наступним виразом:

$$F = \left(\frac{c}{2\pi} \right) S \quad (6)$$

де S - площа екстремального перерізу. Найбільш відомим із зазначених властивостей є ефект де Газа-ван Альфена (дГВА). В експериментах по ефекту дГВА вимірюється осцилююча частина магнітної сприйнятливості зразка у змінному магнітному полі. Серед теоретичних підходів до вивчення ПФ на теперішній час головне практичне значення набули методи, в яких обчислення рівня Фермі та побудова ПФ проводиться на основі результатів самоузгодженого розрахунку енергетичного спектру електронів в кристалах "із перших принципів". В даній роботі для обчислення екстремальних перерізів, швидкостей, циклотронних мас та інших характеристик ПФ було використано лінійну інтерполяційну схему, відому як метод тетраєдрів [3]. В цьому методі розрахунок енергетичного спектру проводиться на визначеній множині опорних точок, які є вершинами тетраєдрів, що заповнюють незвідну частину зони Бриллюена (ЗБ). У середині кожного тетраєдру проводиться лінійна інтерполяція закону дисперсії $E(\vec{k})$. Оскільки зонний розрахунок проводиться в k -точках, розташованих у незвідній частині ЗБ, безпосереднє застосування методу обмежується лише цією областю зворотнього простору. Для того, щоб узагальнити підхід на випадок замкнених електронних орбіт, що охоплюють більші ділянки k -простору, необхідно взяти до уваги симетрійні властивості ПФ, тобто інваріантність відносно групи симетрії зворотної ґратки кристалу. Будь якому

вектору \bar{k} зворотнього простору можна поставити у відповідність еквівалентний вектор \bar{k}_{IBZ} із незвідної частини ЗБ:

$$\bar{k} = \hat{G}\bar{k}_{IBZ} + \bar{T} \quad (7)$$

де \hat{G} - один з операторів точечної групи кристалу, а \bar{T} - вектор трансляції зворотньої ґратки. Простір зворотньої ґратки можна представити, як послідовність незвідних сегментів еквівалентних тому, в якому було проведено розрахунок закону дисперсії. Для визначеності назвемо його першим сегментом, а будь-який інший будемо позначати за допомогою тією операції симетрії $\{\hat{G}, \bar{T}\}$, яка пов'язує його з першим. Розглянемо множину k -точок, які являють собою розташовану в сегменті $\{\hat{G}, \bar{T}\}$ ділянку замкненого перерізу ПФ площиною, що проходить на відстані d від початку координат і нормальною до одиничного вектора \bar{a} . Для того, щоб отримати множину еквівалентних точок в першому сегменті, необхідно провести переріз ПФ площиною із параметрами:

$$\bar{a}^G = \hat{G}^{-1}\bar{a}, \quad d^G = d - \bar{T}\bar{a} \quad (8)$$

В роботі запропоновано і застосовано алгоритм пошуку незвідних сегментів, що містять фрагменти обраного перерізу. Він оснований на тому, що початкові та кінцеві точки ділянок перерізу розташовані на гранях незвідної частини ЗБ, що дозволяє однозначно визначити операцію симетрії $\{\hat{G}_i, \bar{T}_i\}$, яка переводить i -ту ділянку перерізу у перший незвідний сегмент. Процес повторюється до тих пір, доки на деякому кроці $N_G \leq N_{\max}$ не буде отримано:

$$\{\hat{G}_1, \bar{T}_1\} \otimes \{\hat{G}_2, \bar{T}_2\} \otimes \dots \otimes \{\hat{G}_{N_G}, \bar{T}_{N_G}\} = \{\hat{E}, 0\} \quad (9)$$

де \otimes - означає операцію групового множення і $\{\hat{E}, 0\}$ - тотожню операцію групи. У випадку $N > N_{\max}$ орбіта вважалася відкритою. Значення N_{\max} обиралося у кожному конкретному випадку в залежності від розмірів та форми ПФ. В розділі наведено формули, що дозволяють обчислити площі замкнених орбіт, нормальних похідних,

які необхідні для визначення екстремальних перерізів, а також циклотронних мас m_c , згідно із виразом:

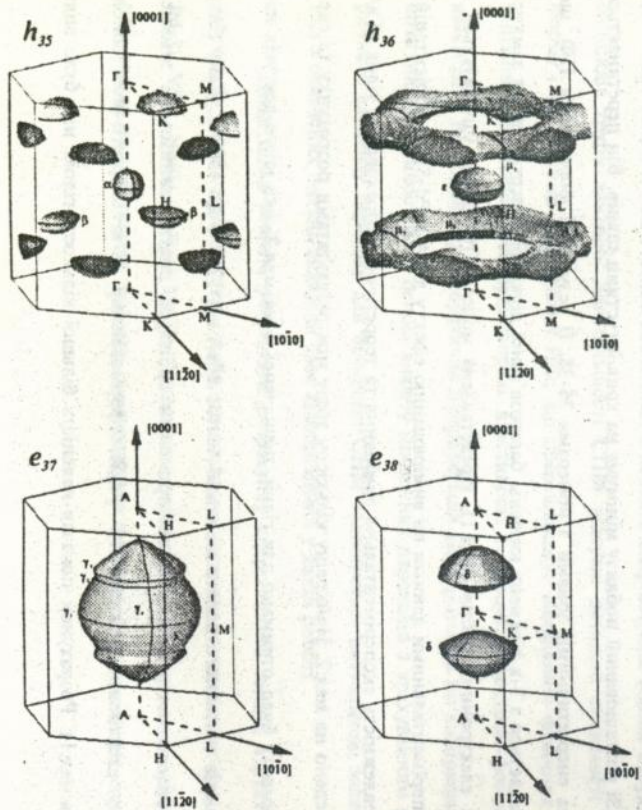
$$m_c = \frac{1}{\pi} \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{E}} \right|_{E=E_F} \quad (10)$$

Друга глава являє собою огляд експериментальних і теоретичних робіт, присвячених вивченню енергетичної зонної структури, спектральних, оптичних, транспортних та інших властивостей силіцидів перехідних металів (СПМ). Проведені на теперішній час дослідження показали, що центральну роль у визначенні структурної стабільності СПМ відіграють d -стани перехідного металу, частково гібридизовані з p -станами Si. Змінювання фізичних властивостей в ряду СПМ головним чином зумовлено різним ступенем заповнення зазначених станів. Інтенсивні експериментальні і теоретичні дослідження, проведені за останні роки, дозволили виявити загальні особливості електронної будови, пояснити процеси формування хімічного зв'язку та кристалічної структури для багатьох СПМ. У той же час цілий ряд питань залишається недостатньо вивченим і потребує більш детального розгляду. Зокрема недостатньо вивченими є аспекти енергетичної зонної структури силіцидів групи ванадію. Для більшості СПМ відсутні детальні свідомості про форму і топологічні особливості ПФ, що перешкоджає виявленню фізичних механізмів, які визначають транспортні властивості і процеси електрон-фононної взаємодії у цих сполуках. Теоретична інтерпретація експериментів по вимірюванню оптичних властивостей на основі аналізу міжзонних переходів з урахуванням матричного елемента переходу для більшості СПМ залишається актуальною задачею. Ряд з означених питань знайшли своє відображення у даній роботі.

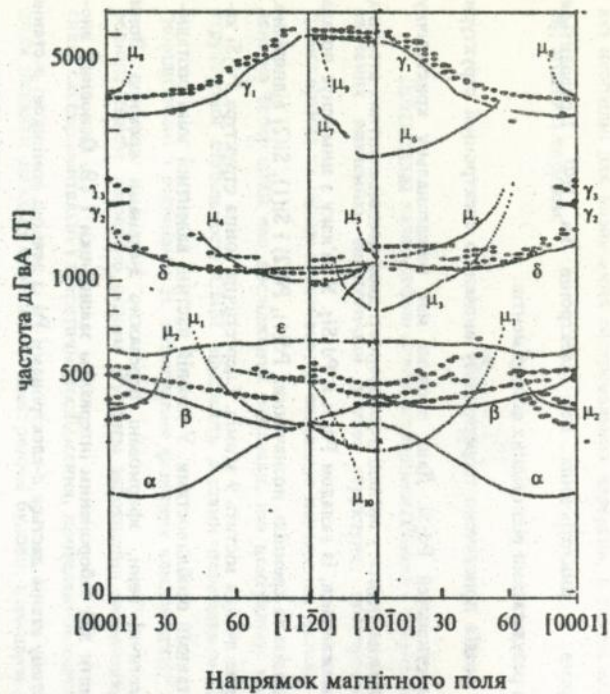
Третя глава містить результати розрахунку енергетичної зонної структури, повних та парціальних густин станів, спектральної залежності оптичних функцій Pd_2Si , VSi_2 , NbSi_2 , TaSi_2 і MoSi_2 . Також наведені моделі ПФ зазначених сполук, побудовані по результатах зонного розрахунку та орієнтаційні залежності екстре-

мальних перерізів і циклотронних мас електронів на ПФ. Проводиться співставлення з результатами відповідних експериментів.

Перший розділ присвячено теоретичному вивченню електронної структури та фізичних властивостей Pd_2Si . Дана сполука має гексагональну кристалічну структуру, яку можна уявити у вигляді послідовності двох нееквівалентних атомних шарів, що перемежаються, із складом Pd_3Si і Pd_3Si_2 . У зв'язку з цим існує по два сорта атомів паладію та кремнію, позначених $\text{Pd}(1)$, $\text{Pd}(2)$ і $\text{Si}(1)$, $\text{Si}(2)$ відповідно. Усього елементарна ячейка містить 9 атомів. Енергетична зонна структура Pd_2Si характеризується такими особливостями. У нижній частині валентної зони розташовані три енергетичні зони, зформовані переважно s -станами кремнію. Вони відділені від решти зон забороненим інтервалом завширшки 1 еВ. Основний внесок у повну густину станів дається d -електронами Pd із деякою домішкою p -станів Si . Енергетичні розподіли парціальних густин станів для атомів $\text{Pd}(1)$, $\text{Pd}(2)$, а також для $\text{Si}(1)$, $\text{Si}(2)$, значно відрізняються між собою, що зумовлено різним характером атомного оточення для двох нееквівалентних атомних шарів. Рівень Фермі Pd_2Si розташований поблизу мінімуму на кривій густини станів. Він перетинається 4-ма енергетичними зонами з номерами 35-38. В результаті формується ПФ, що складається з 3-х діркових кишень, багатозв'язної діркової поверхні та 2-х замкнених електронних листів (мал.1). Представлена модель ПФ добре узгоджується з експериментальними даними по вимірюванню ефекту дГвА в Pd_2Si [4]. Орієнтаційну залежність експериментально виміряних та теоретично розрахованих гілок дГвА наведено на мал.2. Найкращу кількісну згоду між результатами розрахунку та експерименту було отримано для гілки, позначеної δ на мал.2, яка існує для усіх напрямків магнітного поля в діапазоні частот дГвА від 1200 Т до 1500 Т. Дану гілку зумовлено екстремальними електронними орбітами, розташованими на замкнутому електронному листі ПФ Pd_2Si , зформованому 38-ю енергетичною зоною (див. мал.1). Розрахунок показав наявність більшої кількості гілок, ніж було вияв



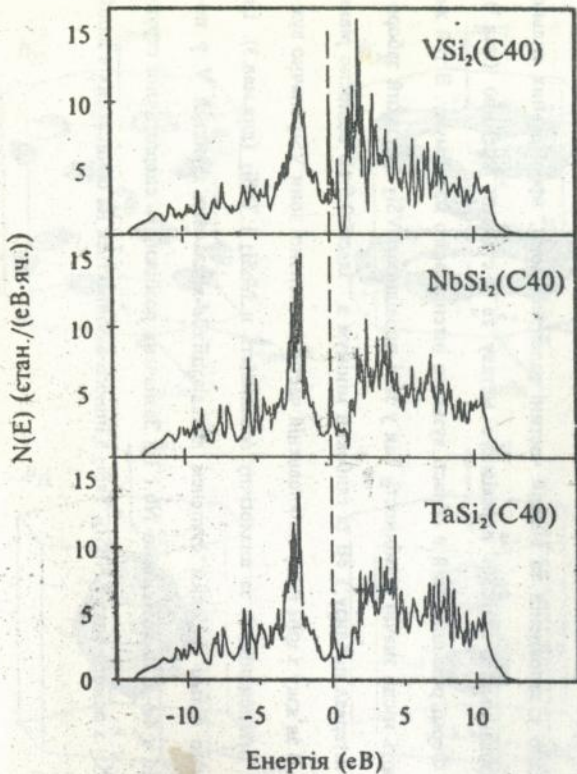
Мал.1. Поверхня Фермі Pd₃Si.



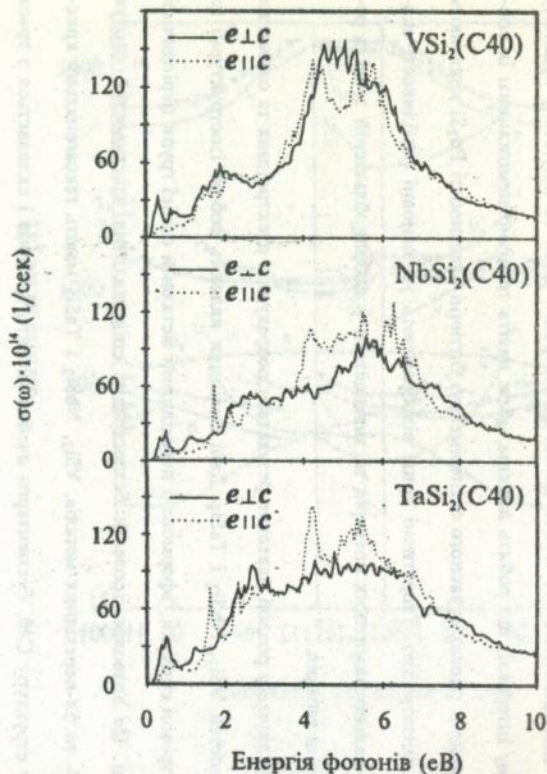
Мал.2. Орієнтаційна залежність екстремальних перерізів ПФ Pd₃Si. Експеримент (•••••), розрахунок (—•—•—).

лено при вимірах ефекту дГвА. Ймовірно це пов'язано з тим, що орбіти, які не виявлено експериментально, мають великі циклотронні маси та існують у вузькому кутовому інтервалі, що робить важким, абож навіть технічно неможливим їх спостереження в умовах сучасного експерименту. Оптичні властивості Pd_2Si виявляють сильну анізотропію. Теоретичні криві відображають усі основні особливості експериментально виміряних спектрів та знаходяться у добрій кількісній згоді з результатами вимірів.

У другому розділі наведено результати розрахунків електронних та оптичних властивостей VSi_2 , NbSi_2 і TaSi_2 . Дані силіциди являють собою ізоструктурні та ізоелектронні сполуки, зформовані перехідними металами однієї групи періодичної системи. Це дозволяє провести безпосереднє співставлення властивостей сполук $3d$ -, $4d$ - та $5d$ -перехідних металів. VSi_2 , NbSi_2 і TaSi_2 мають гексагональну кристалічну структуру $C40$. Елементарна ячейка містить 9 атомів і складається з трьох еквівалентних атомних шарів, повернутих відносно один одного на 60° , кожен з яких містить одну формульну одиницю MSi_2 ($M=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$). Енергетична структура VSi_2 , NbSi_2 і TaSi_2 має ряд спільних особливостей. На кривій густини станів для усіх трьох силіцидів присутні два широкі інтенсивних піка, розташованих відповідно у заповненій та вільній частині валентної зони, зформованих сильно гібридизованими d -станами перехідного металу та p -станами кремнію (мал.3). Рівень Фермі розташований в області вузького інтенсивного максимуму. В той же час мають місце значні відмінності. Так у зоні провідності VSi_2 є вузький заборонений інтервал поблизу 1 eV та глибокий мінімум в області 2.5 eV відносно рівня Фермі. В зв'язку з цим пік у незаповненій частині валентної зони VSi_2 значно вужчий та інтенсивніший за аналогічну особливість в NbSi_2 і TaSi_2 (див.мал.3). Це зумовлено більш високим ступенем локалізації $3d$ -хвильових функцій V у порівнянні з $4d$ - і $5d$ -функціями Nb і Ta. Зазначена розбіжність енергетичної структури VSi_2 з одного боку і NbSi_2 , TaSi_2 з іншого відбивається на обчислених в даній



Мал.3. Повні густини станів VSi_2 , NbSi_2 і TaSi_2 .

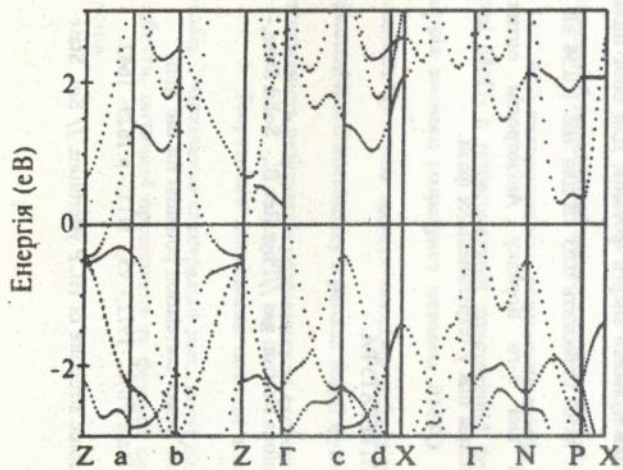


Мал.4. Оптична провідність VSi_2 , NbSi_2 і TaSi_2 .

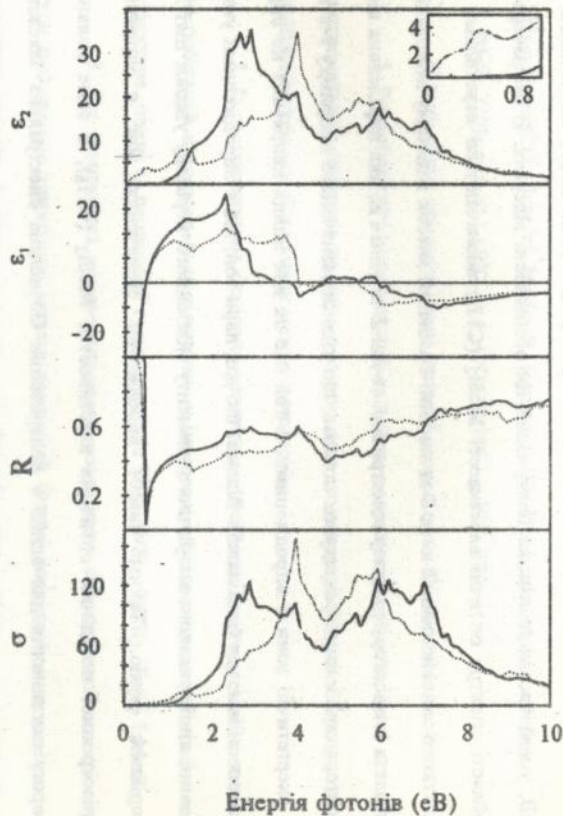
роботі електронних та оптичних властивостях цих сполук та підтверджується експериментальними даними. На мал.4 показано результати розрахунку спектральної залежності оптичної провідності VSi_2 , $NbSi_2$ і $TaSi_2$. Характерною рисою наведених залежностей є наявність області інтенсивного поглинання для енергій фотонів від 4eВ до 6 eВ. В даному інтервалі оптичні властивості усіх трьох сполук визначаються міжзонними переходами, для котрих початкові стани знаходяться в області піку в заповненій частині валентної зони, а кінцеві - в області піку в зоні провідності. Розбіжність в енергетичній структурі незаповненої частини валентної зони є причиною того, що пік у зазначеній області на кривій $\sigma(\omega)$ в VSi_2 значно вужчий та інтенсивніший за аналогічну особливість в $NbSi_2$ і $TaSi_2$. Результати обчислення оптичних функцій $NbSi_2$ добре збігаються з наявними експериментальними даними. В цьому ж розділі наведено моделі ПФ VSi_2 , $NbSi_2$ і $TaSi_2$. В усіх трьох сполуках ПФ формується трьома енергетичними зонами. 19-а і 21-а зони формують замкнені відповідно дірковий та електронний листи. В результаті перетину рівня Фермі 20-ю енергетичною зоною для кожного з трьох силіцидів виникає багатозв'язна поверхня дуже складної форми. Наведено також результати розрахунку орієнтаційної залежності екстремальних перерізів та циклотронних мас електронів на ПФ VSi_2 , $NbSi_2$ і $TaSi_2$.

Третій розділ містить результати обчислень електронної структури та оптичних властивостей $MoSi_2$. Експериментально виявлено існування двох кристалічних фаз дісиліциду молібдена, тетрагональної $C11_b$ та гексагональної $C40$. Це дозволяє дослідити вплив структурних ефектів на електронні властивості силіцидів перехідних металів на прикладі $MoSi_2$. Енергетична зонна структура $MoSi_2$ для обох кристалічних модифікацій має ряд спільних особливостей. Нижня частина валентної зони формується головним чином s -елекtrонами кремнію. На кривій густини станів присутні два піка, зформовані гібридизованими $Mo d$ та $Si p$ -станами, між якими розташований рівень Фермі. Однак у той час, як в $MoSi_2(C11_b)$ в об-

ласті між згадуваними піками знаходиться мінімум густини станів, в MoSi_2 (C40) виникає енергетична щілина. Таким чином розрахунок показує, що в гексагональній фазі C40 дісиліцид молібдену є напівпровідником з непрямою щілиною шириною забороненого інтервалу в якому складає 0.11 eV. У зв'язку з тим, що дана кристалічна фаза є метастабільною, питання про те, чи є MoSi_2 (C40) напівметалом або ж напівпровідником, до теперішнього часу залишається невирішеним з експериментальної точки зору. В тетрагональній фазі MoSi_2 рівень Фермі перетинається двома енергетичними зонами з номерами 7 і 8 (мал.5). В результаті формується ПФ, що складається з двох замкнених листів, діркового та електронного. Об'єми обох листів співпадають, і таким чином MoSi_2 (C11_b) є компенсованим металом... Побудована на основі теоретичної моделі орієнтаційна залежність екстремальних перерізів ПФ добре на якісному рівні узгоджується з даними по виміру ефекту дГВА в MoSi_2 (C11_b). Однак розраховні значення частот дГВА систематично перевищують експериментально виміряні. Найбільш вірогідною причиною зазначених розбіжностей є використання наближення локальної густини (НЛГ) при побудові кристалічного потенціалу. Відомо, що НЛГ дає помилку при самоузгодженій побудові кристалічного потенціалу за рахунок не повної компенсації самовпливу електронів в обмінно-кореляційному внеску в потенціал. Величина цієї помилки сильно залежить від ступеню локалізації електронів і має різне значення для $\text{Mo } d$ і $\text{Si } p$ -станів. Для того, щоб частково подолати цей недолік в роботі було проведено ряд розрахунків енергетичної зонної структури MoSi_2 (C11_b) із зсунутими d -станами молібдену відносно решти зон. Найкращу кількісну згоду між теоретичними і експериментально виміряними гілками частот дГВА в усьому кутовому діапазоні було отримано для $\Delta E_{\text{Mo},d} = -0.6\text{eV}$. В цьому ж розділі наведено спектральні залежності оптичних функцій дісиліциду молібдена для обох кристалічних модифікацій. Оптичні властивості MoSi_2 (C11_b) виявляють сильну анізотропію (мал.6). На обчисленій спектральній залежності уявної частини ДП



Мал.5. Енергетична зонна структура $\text{MoSi}_2(\text{C11}_b)$.



Мал.6. Спектральна залежність оптичних функцій $\text{MoSi}_2(\text{C11}_b)$ для двох поляризацій світла:
(—) ϵ_{11c} , (.....) ϵ_{1c} .

для поляризації світла уздовж вісі 4-го порядку присутній порог поглинання 0.38 eВ, у той час як для іншої поляризації ця особливість відсутня. В інфрачервоній області спектру оптичні властивості MoSi_2 ($C11_b$) визначаються переходами між частково заповненими 7-ю та 8-ю зонами. Головний внесок в даному інтервалі дає область k-простору поблизу симетричної точки Z та лінії ΓZ , яка паралельна вісі 4-го порядку. Зонний розрахунок показав, що уздовж зазначеного напрямку 7-а та 8-а енергетичні зони є виродженими, в той час як для інших напрямків це виродження знімається (див. мал.5). Відомо, що для пари зон, які є виродженими уздовж певної лінії, складова матричного елементу міжзонного переходу уздовж цієї лінії дорівнює нулю. Таким чином виродження зазначених зон є причиною анізотропної поведінки оптичних властивостей MoSi_2 ($C11_b$), а саме наявності порогу поглинання для однієї з поляризацій. Обчислена спектральна залежність коефіцієнту відбиття MoSi_2 ($C11_b$) добре узгоджується з наявними експериментальними даними. В гексагональній фазі оптичні властивості дісіліциду молібдена виявляють типову для напівпровідників поведінку. Дійсна частина ДП має скінченне граничне значення для нульової енергії фотонів. Для обох поляризацій присутній порог поглинання, який становить 0.63 eВ для $\vec{e} \parallel \vec{c}$ і 0.54 eВ для $\vec{e} \perp \vec{c}$, де \vec{c} -напрямок гвинтової вісі 3-го порядку. Анізотропія оптичних властивостей MoSi_2 ($C40$) значно менша ніж у тетрагональній фазі.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Hogenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B., - Solid State, - 1964, - v136, - N3, - p.834- 871.
2. von Barth V., Hedin L. A. A local exchange- correlation potential for the spin-polarized case // J. Phys. C.- Solid State Phys., -1972, - v5, - N13, - p.1629- 1642.
3. Jepsen O., Andersen O.K. The electronic structure of HCP ytterbium. // Sol. State

Commun., - 1970, -v.9, -N20, -p.1763-1767.

4. Haanappel E.G., Joss W, Madar R, Rouault A. De Haas- van Alphen effect in

Pd_2Si . //Physica B, -1990, -v.1, -N165&166, -p.271- 272

В закінченні сформульовані основні результати і висновки:

1. Розроблений універсальний алгоритм розрахунку орієнтаційної залежності екстремальних перерізів та циклотронних мас на поверхні Фермі з використанням лінійної інтерполяції в рамках методу тетраедрів.

2. Із застосуванням скалярно-релятивістської версії методу лінійних muffin-tin орбіталей в широкому енергетичному інтервалі обчислені самоузгоджена зонна структура, повні та парціальні густини станів Pd_2Si , VSi_2 , $NbSi_2$, $TaSi_2$ і $MoSi_2$.

3. По результатах самоузгодженого розрахунку енергетичної зонної структури побудовано теоретичні моделі поверхней Фермі досліджуваних силіцидів перехідних металів. Із застосуванням розробленої в цій роботі методіки проведено розрахунки орієнтаційної залежності екстремальних перерізів для поверхней Фермі Pd_2Si , VSi_2 , $NbSi_2$, $TaSi_2$ і $MoSi_2$. Показано, що результати експерименту по ефекту де Гааза-ван Альфена в сполуці Pd_2Si можуть бути інтерпретовані на основі отриманої теоретичної моделі поверхні Фермі.

4. З використанням результатів виміру ефекту де Гааза-ван Альфена в сполуці $MoSi_2$ в тетрагональній кристалічній фазі $C11_b$ здійснено варіювання параметрів зонного розрахунку методом ЛМТО. Показано, що зазначене варіювання дозволяє частково здолати недоліки наближення локальної густини при побудові кристалічного потенціалу в рамках теорії функціоналу густини і значно покращити узгодженість результатів розрахунку та експерименту.

5. Теоретично досліджено оптичні властивості Pd_2Si , VSi_2 , $NbSi_2$, $TaSi_2$ і $MoSi_2$. Розраховано спектральні залежності діелектричної проникності, коефіцієнту відбиття, оптичної провідності та функції характеристичних втрат швидких електронів

6. Аналіз енергетичної зонної структури дісиліциду молібдена в тетрагональній кристалічній фазі $C11_b$ виявив, що наявність порогу поглинання на спектральній залежності уявної частини діелектричної проникності в інфрачервоній області спектру для поляризації світла уздовж вісі четвертого порядку зумовлено видодженням пари енергетичних зон, які визначають міжзонні переходи в даній області, уздовж зазначеного напрямку.

7. Показано, що сполука $MoSi_2$ в гексагональній кристалічній фазі $C40$ є напівпровідником з непрямою щільною, ширина забороненого інтервалу в якому становить 0.11 eV

8. Теоретичний розрахунок спектральної залежності функції характеристик втрат швидких електронів у сполуці $MoSi_2$ в тетрагональній кристалічній фазі $C11_b$ виявив наявність плазмового піку в інфрачервоній області при енергіях фотонів 0.45 eV для поляризації світла уздовж вісі четвертого порядку на додаток до класичного плазмового піку при 19.4 eV для обох поляризацій, у той час як для гексагональної кристалічної фази $C40$ зазначена особливість в інфрачервоній області відсутня.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНО В РОБОТАХ

1. Antonov V.N., Yavorsky B.Yu., Nemoshkalenko V.V., Antonov V.I.N., Jepsen O., Andersen O.K. The Fermi surface of Pd_2Si . // Физика низких температур, -1993, -т.19, -N11, -с.1234-1239.
2. Antonov V.N., Yavorsky B.Yu., Nemoshkalenko V.V., Antonov V.I.N., Jepsen O., Andersen O.K., Haanappel E.G., Vosgerau M., Joss W., Wyder P., Madar R., Rouault A. The Fermi surface of Pd_2Si . // Phys.Rev.B., -1994, -v.49, -N24, -с.17022-17028.
3. Antonov V.N., Yavorsky B.Yu., Shpak A.P., Plotnikov N.A. The electronic structure and physical properties of $NbSi_2$. // Физика низких температур, -1994, -т.20, -N1, -с.51-58.
4. Antonov V.N., Yavorsky B.Yu., Shpak A.P., Perlov A.Ya. The electronic structure and

- properties of MoSi_2 . I. Body-centered tetragonal C11_b structure. //Физика низких температур, -1994, -т.20, -N9, -с.934-943.
5. Antonov V.N., Yavorsky B.Yu., Shpak A.P., Perlov A.Ya. The electronic structure and properties of MoSi_2 . II. Hexagonal C40 structure. //Физика низких температур, -1994, -т.20, -N9, -с.944-947.
6. Andersen O.K., Jepsen O., Antonov V.I.N., Antonov V.N., Yavorsky B.Yu., Perlov A.Ya., Shpak A.P. Fermi surface, bonding, and pseudogap in MoSi_2 . //Physica B, -1995, -v.204, -N1, -с.65-82.



444230

AB 34.223
AB 34.223