

В.З. Слободян, О.В. Слободян

Магнітна сприйнятливість ґратки і особливості хімічного зв'язку в кристалах $A^1B^3C_2^6$

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
58012 Чернівці, Україна, E-mail: oksana.v.s@mail.ru

Проведені дослідження залежності ґраткової магнітної сприйнятливості від природи атомів і ступеня іонності в тетраедричних кристалах $A^1B^3C_2^6$. Одержані вирази для ґраткової магнітної сприйнятливості і ступеня іонності потрійних сполук в наближенні структури сфалерита, у яких характеристики сполуки виражаються через характеристики компонентів утворюючих ці сполуки. Проведений розрахунок характеристик компонентів на основі наявних літературних даних в добре вивчених бінарних сполуках із структурою сфалерита. Це дозволило, у свою чергу, теоретично розрахувати ґраткову магнітну сприйнятливості і параметри, що характеризують хімічний зв'язок у мало вивчених потрійних сполуках, без залучення яких-небудь експериментальних даних для цих сполук.

Ключові слова: магнітна сприйнятливості, хімічний зв'язок, електронна структура.

Стаття постуила до редакції 10.03.2006; прийнята до друку 15.09.2006.

Дослідження магнітної сприйнятливості кристалів, яка практично не залежить від механізмів розсіювання, дають важливу інформацію про електронну структуру і особливості хімічного зв'язку в діамантних сполуках [1-5]. Як показали експериментальні дослідження багатьох напівпровідникових сполук, при звичайних температурах ґраткова складова магнітної сприйнятливості є найбільш значущою і звичайно складає більше 90% від загальної сприйнятливості діамантних кристалів.

Сучасна теорія діаманетизму кристалів спирається на квантовомеханічну теорію молекул розроблену Ван-Флеком. Для атомної магнітної сприйнятливості слабо взаємодіючих частинок багатоатомної системи Ван-Флеком [6] одержано наступний вираз:

$$\chi_a = -\frac{N_a e^2}{6m c^2} \sum_{i=1}^z \langle \varphi_i | r_i^2 | \varphi_i \rangle + \chi_p, \quad (1)$$

де N_a – число Авагадро, φ_i – хвильові функції електронів невзаємопов'язаних атомів, χ_p – додатня складова (парамагнетизм Ван-Флека) магнітної сприйнятливості, яка враховує зміну хвильових функцій електронів при взаємодії атомів між собою. Для діамантоподібних кристалів перший доданок виразу (1) (діаманетизм Ланжевена) в силу значно слабшої зміни хвильових функцій електронів остову, порівняно із хвильовими функціями валентних

електронів при утворенні міжатомних хімічних зв'язків, можна розбити на два доданки χ_0 і χ_1 [1]. Тоді магнітну сприйнятливості ґратки можна записати у вигляді:

$$\chi_{\Gamma} = \chi_a + \chi_p = \chi_0 + \chi_1 + \chi_p \quad (2)$$

де χ_0 і χ_1 – діамантна сприйнятливості відповідно електронів повністю заповнених внутрішніх оболонки і валентних електронів. Слід зазначити, що розділення діамантного χ_1 і парамагнітного χ_p внесків валентних електронів в магнітну сприйнятливості бінарних кристалів не є однозначним. Оскільки залежить від вибору початку системи координат [7-8].

У роботах [9,10], досліджувалася магнітна сприйнятливості ґратки, міра іонності і електронна структура напівпровідників із структурою сфалерита в рамках методу кристалічних функцій компонентів [11,12]. Кристалічні функції компонентів $\varphi_v^a(r)$ і $\varphi_v^b(r)$ для кристала з двома атомами (сорти А і В) в примітивному базисі виражаються через власні функції основного $\varphi_v^+(r)$ і збудженого $\varphi_v^-(r)$ станів гамільтоніана кристала для валентних електронів в наближенні не взаємодіючих остовів [12] таким чином:

$$\varphi_v^{\pm}(r) = \left(\frac{1}{2}(1 \mp \alpha) \right)^{1/2} \varphi_v^a(r) \pm \left(\frac{1}{2}(1 \pm \alpha) \right)^{1/2} \varphi_v^b(r). \quad (3)$$

З теоретико-групового і квантовомеханічного аналізу [13] власних функцій гамільтоніана \hat{H} для кристала, що містить два атоми в примітивному базисі та еквівалентності всіх sp^3 гібридних зв'язків між сусідніми атомами при наявності центра інверсії (структура діаманта) витікає, що:

$$E_0 = \langle \varphi_v^+ | \hat{H} | \varphi_v^+ \rangle; \quad \langle \varphi_v^+ | \hat{H} | \varphi_v^- \rangle = 0, \quad (4)$$

$$\chi_\Gamma = L \langle \varphi_v^+ | r^2 | \varphi_v^+ \rangle + \chi_0; \quad \langle \varphi_v^+ | r^2 | \varphi_v^- \rangle = 0; \quad (5)$$

$$\langle \varphi_v^+ | \varphi_v^+ \rangle = 1; \quad \langle \varphi_v^+ | \varphi_v^- \rangle = 0, \quad (6)$$

де E_0 – енергія основного стану валентних електронів, L – коефіцієнт пропорційності, дійсний вигляд якого можна знайти по аналогії з (1). Будемо вважати, що вираз (5) лишається приблизно справедливим і для інших діамантоподібних кристалів (структура сфалериту і халькопіриту). З урахуванням (3), вираз (5) можна переписати у наступному вигляді:

$$\chi_\Gamma = L \langle \varphi_v^+ | r^2 | \varphi_v^+ \rangle + \chi_0 = \frac{1}{2}(1-\alpha)\chi^a + \frac{1}{2}(1+\alpha)\chi^b + (1-\alpha^2)^{1/2}\chi^{ab} + \chi_0; \quad (7)$$

$$0 = L \langle \varphi_v^- | r^2 | \varphi_v^+ \rangle = \frac{1}{2}(1-\alpha^2)^{1/2}\chi^a - \frac{1}{2}(1-\alpha^2)^{1/2}\chi^b + \frac{1}{2}(1+\alpha)\chi^{ab} - \frac{1}{2}(1-\alpha)\chi^{ab}; \quad (8)$$

$$\chi^a = L \langle \varphi_v^a | r^2 | \varphi_v^a \rangle, \quad \chi^b = L \langle \varphi_v^b | r^2 | \varphi_v^b \rangle, \quad \chi^{ab} = L \langle \varphi_v^a | r^2 | \varphi_v^b \rangle.$$

З виразу (8) легко знайти χ^{ab} :

$$\chi^{ab} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{(1-\alpha^2)^{1/2}}{\alpha} \cdot (\chi^a - \chi^b). \quad (9)$$

Підставляючи (9) в (7) одержимо в основному наближенні наступний вираз для магнітної сприйнятливості кристалічної ґратки:

$$\chi_A = \frac{\chi^a + \chi^b}{2} + \frac{\chi^b - \chi^a}{2\alpha} + \frac{\chi_0^a + \chi_0^b}{2}, \quad (10)$$

яке з урахуванням (2) зручно переписати у вигляді:

$$\chi_1 = \frac{1}{2}(\chi^a + \chi^b); \quad (11)$$

$$\chi_p = \frac{1}{2\alpha}(\chi^b - \chi^a); \quad (12)$$

$$\chi_0 = \frac{1}{2}(\chi_0^a + \chi_0^b); \quad (13)$$

де χ_0^a і χ_0^b – діамагнітна сприйнятливість остовів відповідно для атомів сорту А і В, чисельні значення яких приведені в [4, 16].

Вираз (11) нагадує правило Полінга для ковалентних радіусів в тетраедричних кристалах:

$$d_{ab} = r_k^a + r_k^b = -\frac{1}{2} \cdot (d_k^a + d_k^b). \quad (14)$$

Тому величини χ^a і χ^b можна розрахувати по методиці аналогічній добре відомому методу розрахунку ковалентних радіусів Полінга [16].

Оскільки відхилення від правила Полінга (14) не перевищують 1% для бінарних сполук і 3% для потрійних тетраедричних кристалів, то початок системи координат в сполуках зручно розмістити в точці дотику ковалентних радіусів. В цьому випадку величини $\chi^{a,b}$ можна вважати у першому наближенні однаковими для одного і того ж компоненту в різних сполуках.

Як видно з (10-13), приведені вирази дозволяють зв'язати між собою магнітну сприйнятливість сполуки і компонентів, які його утворюють. Крім того, ці вирази дозволяють незалежним способом розділити магнітну сприйнятливість сполуки на діа- і парамагнітну складові, якщо відомі магнітні сприйнятливості валентних електронів для компонентів і міра іонності α .

Магнітна сприйнятливість валентних електронів компонентів розраховується з виразів (10-13), з використанням експериментальних значень

Таблиця 1

Магнітна сприйнятливість і складові ґраткової магнітної сприйнятливості (у 10^{-6} см³/моль) для бінарних сполук із структурою сфалерита

AB	α	$-\chi^a$	$-\chi^b$	$-\chi_0$	$-\chi_1$	χ_p	$-\chi_\Gamma$ теор.	$-\chi_\Gamma$ експ.
AlAs	0,187	87,1	65,05	11	76,08	58,96	28,12	29
AlSb	0,109	87,1	74,70	19	80,90	56,88	43,02	42
GaAs	0,319	108,4	65,05	14	86,73	67,95	32,78	33,3
GaSb	0,246	108,4	74,70	22	91,55	68,50	45,05	38,4
InAs	0,402	112,4	65,05	25	88,73	58,89	54,83	55,3
InSb	0,310	112,4	74,70	33	93,55	60,81	65,74	65,9
ZnS	0,531	107,0	52,97	11	79,99	50,88	40,11	40,4
ZnSe	0,575	107,0	58,34	15	82,67	42,31	55,36	55,6
ZnTe	0,458	107,0	70,96	22	88,98	39,35	71,64	70,8
CdS	0,684	139,8	52,97	23	96,39	63,47	55,91	55,6
CdSe	0,741	139,8	58,34	27	99,07	54,97	71,10	70,9
CdTe	0,618	139,8	70,96	34	105,38	55,70	83,68	84,4

граткової магнітної сприйнятливості сполук A^3B^5 і A^2B^6 , які приведені [2,14], міру іонності α з роботи [12], діаманітну сприйнятливість остовів χ_0 з робіт [4,16], а також одне значення χ_d або χ_p для одного з найбільш добре вивчених сполук, з урахуванням вибору початку системи координат. Результати розрахунків приведені в табл. 1. З табл. 1 видно, що магнітна сприйнятливість валентних електронів збільшується по модулю із зростанням ковалентного радіусу компонентів, що добре підтверджується існуючими поглядами на залежність діаманітної сприйнятливості від “геометричних розмірів” атомів. З цієї ж причини спостерігається збільшення по модулю діаманітної складової в сполуках при збільшенні їх сумарної атомної ваги.

Необхідно відзначити, що з системи рівнянь (10), записаної для різних комбінацій ізовалентних сполук, невідомі χ^a і χ^b можна знайти лише з точністю до постійного множника, який зручно записати в наступному вигляді:

$$\chi^a = A_a + B_a * S; \tag{15}$$

$$\chi^b = A_b + B_b * S; \tag{16}$$

Підставимо (15,16) в (10) і, враховуючи, що граткова магнітна сприйнятливість не залежить від довільно вибраного множника S, прирівнюємо множник при S до нуля. В результаті одержимо:

$$\alpha = \frac{B_a - B_b}{B_a + B_b} \tag{17}$$

З (10,17) видно, що граткову магнітну сприйнятливість можна виразити тільки через одні

характеристики компонентів, які утворюють сполуки. Оскільки число багатокомпонентних сполук значно перевищує число компонентів, з яких вони утворюються, то розрахувавши характеристики компонентів з експериментальних даних для невеликого числа добре вивчених бінарних сполук, можна розрахувати граткову магнітну

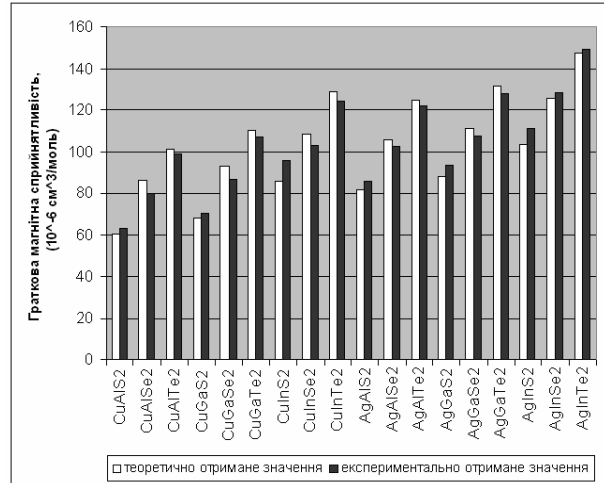


Рис. 1. Графічне зображення теоретичних та експериментальних значень граткової магнітної сприйнятливості для кристалів типу $A^1B^3C^6$.

сприйнятливості потрійних і інших багатокомпонентних сполук.

Для потрійних сполук ABC_2 із структурою

Таблиця 2

Теоретичні і експериментальні значення граткової магнітної сприйнятливості (у $10^{-6} \text{см}^3/\text{моль}$), а також міра іонності, розрахована як за даними про зонну структуру, так і за даними про потенціал іонності C_i для компонентів в тетраедричних кристалах

$A^1B^3C^6$	$E_s^- - \text{eV}$	$\alpha_1(\text{E})$	$\alpha_2(\text{C})$	$\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$	$-\chi_0$	$-\chi_{\Gamma}$ (теор.)	$-\chi_{\Gamma}$ (експ.)	$\frac{\Delta\chi}{\chi}$
CuGaS ₂	2,53	0,616	0,631	2,38%	20	68,21	70,3	2,97%
CuGaSe ₂	1,76	0,661	0,682	3,08%	30	92,92	86,8	7,05%
CuGaTe ₂	1,27	0,545	0,564	3,37%	42	110,37	106,8	3,34%
CuInS ₂	1,55	0,698	0,659	5,92%	31	85,49	95,8	10,76%
CuInSe ₂	1,22	0,722	0,707	2,12%	41	108,69	102,6	5,94%
CuInTe ₂	1,10	0,578	0,595	2,86%	53	128,73	124,4	3,48%
AgGaS ₂	2,88	0,635	0,661	3,93%	33	87,78	93,5	6,12%
AgGaSe ₂	1,79	0,799	0,709	1,27%	43	110,94	107,4	3,30%
AgGaTe ₂	1,37	0,587	0,598	1,84%	55	131,22	128	2,52%
AgInS ₂	-	-	0,684	-	44	103,53	111	6,73%
AgInSe ₂	1,33	0,756	0,729	3,70%	54	125,5	128,4	2,26%
AgInTe ₂	1,21	0,617	0,624	1,12%	66	147,78	149,3	1,02%
CuAlS ₂	3,13	0,531	0,588	9,69%	17	60,03	63,1	4,87%
CuAlSe ₂	1,32	0,630	0,644	2,17%	27	86,42	80	8,03%
CuAlTe ₂	1,25	0,481	0,515	6,60%	39	101,49	98,6	2,93%
AgAlS ₂	-	-	0,625	-	30	81,4	85,6	4,85%
AgAlSe ₂	1,02	0,695	0,677	2,68%	40	105,63	102,5	3,05%
AgAlTe ₂	0,95	0,546	0,557	1,97%	52	124,77	122	2,27%

сфалерита катіонна підґратка складається з атомів сорту А і В, а аніонна з атомів сорту С. Тому вирази (11-13, 17), записані для сполук АВ можна переписати для потрійних сполук АВС₂, якщо зробити відповідно заміну:

$$\begin{aligned} & \text{AB} \rightarrow \text{ABC}_2 \\ & \text{A} \rightarrow (\text{A}+\text{B}), \quad \text{B} \rightarrow 2\text{C} \\ & \chi^a \rightarrow (\chi^a + \chi^b), \quad \chi^b \rightarrow 2\chi^c, \quad (18) \\ & \text{B}_a \rightarrow (\text{B}_a + \text{B}_b), \quad \text{B}_b \rightarrow 2\text{B}_c. \end{aligned}$$

з урахуванням (18) вирази (11-13, 17) матимуть наступний вигляд:

$$\chi_l = \frac{1}{4}(2\chi^c + \chi^a + \chi^b); \quad (19)$$

$$\chi_p = \frac{1}{4}(2\chi^c - \chi^a - \chi^b); \quad (20)$$

$$\chi_0 = \frac{1}{4}(2\chi^c + \chi^a + \chi^b); \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{\text{B}_a + \text{B}_b - 2\text{B}_c}{\text{B}_a + \text{B}_b + 2\text{B}_c}. \quad (22)$$

З умови рівності по модулю ефективних зарядів катіонної і аніонної підґраток в сполуках АВС₂ витікає, що:

$$2\alpha = \alpha_{ac} + \alpha_{bc}, \quad (23)$$

де α_{ac} і α_{bc} - міра іонності відповідно хімічних зв'язків А-С і В-С в сполуках АВС₂.

Використовуючи (22, 23) одержимо:

$$\alpha_{ac} = \frac{2(\text{B}_a - \text{B}_c)}{\text{B}_a + \text{B}_b + 2\text{B}_c} \quad (24)$$

$$\alpha_{bc} = \frac{2(\text{B}_b - \text{B}_c)}{\text{B}_a + \text{B}_b + 2\text{B}_c}. \quad (25)$$

Отже, міра іонності окремих хімічних зв'язків в сполуках визначається через характеристики компонентів сполуки.

Рівняння (2, 19-23) можна використовувати для незалежного розрахунку міри іонності і магнітної сприйнятливості в потрійних сполуках А¹В³С₂⁶, аналогічно до розрахунку бінарних сполук, використовуючи значення χ^b , χ^c і В_b, В_c, розраховані для відповідних бінарних сполук. Результати розрахунків приведені в табл.2. В таблиці також приведені експериментальні значення ґраткової магнітної сприйнятливості в А¹В³С₂⁶ з роботи [4]. Як видно, середня відносна похибка

$\Delta\chi/\chi=4,5\%$.

Результати розрахунків міри іонності в А¹В³С₂⁶ по формулі (22) приведені в табл. 2. В таблиці також приведені результати розрахунків міри іонності, одержані на основі експериментальних даних про ширину забороненої зони у цих кристалах. При розрахунку використовувалися вирази з роботи [17], які для потрійних напівпровідників А¹В³С₂⁶ мають наступний вигляд:

$$E_i^\pm = \frac{1}{4}(\varepsilon_i^a + \varepsilon_i^b + 2\varepsilon_i^c) \pm \frac{1}{4\alpha}(2\varepsilon_i^c - \varepsilon_i^a - \varepsilon_i^b), \quad (26)$$

де $i=s,p$; E_s^- - енергія дна зони провідності в точці Г зони Бріллюена; E_p^+ - усереднене енергетичне положення трьох валентних підзон в точці Г, які в кристалі розщеплюються із-за спин-орбітальної взаємодії (а також кристалічним полем, якщо симетрія кристала нижче за кубічну). Як видно з табл. 2, середня відносна похибка $\Delta\alpha/\alpha = 3,4\%$.

На рис. 1. представлено теоретично та експериментально одержані величини магнітної сприйнятливості для кристалів типу А¹В³С₂⁶.

Вище отримані результати дозволяють провести незалежні розрахунки магнітної сприйнятливості і міри іонності окремих хімічних зв'язків в багатокомпонентних тетраедричних сполуках. У одержаних в наближенні, методу кристалічних функцій компонентів, рівняннях (10-13, 17) і (19-23) для розрахунку ґраткової магнітної сприйнятливості і міри іонності α , відповідно бінарних і потрійних тетраедричних кристалів, характеристики сполук виражаються тільки через відповідні характеристики компонентів сполуки. Тому розраховані з експериментальних даних для добре вивчених сполук, характеристики компонентів, дають можливість розрахувати відповідні властивості в мало вивчених багатокомпонентних тетраедричних сполуках, без залучення яких-небудь додаткових експериментальних даних для цих сполук.

Слободян В.З. - кандидат фізико-математичних наук, завідувач лабораторії;

Слободян О.В. - асистент, здобувач наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

- [1] R.M. White. *Phys. Rev.* **B10**(3426), (1974).
- [2] W.A. Harrison, S. Ciraci. *Phys. Rev.* **B10**(1516), (1974).
- [3] D.J. Chadi, R.M. White, W.A. Harrison. *Phys. Rev. Lett.* **35**(1372), (1975).
- [4] M.E. Lines, J.M.J. Waszczak. *Appl. Phys.* **48**(1395), (1975).
- [5] N.N. Sirota, Ts.Z. Vitkina. *Crystal und Technik.* **14**(107), (1979).
- [6] J.H. Van Vleck. *London: Oxford Univ. Press.* **384**, (1932).
- [7] Р.М. Уайт. *Квантовая теория магнетизма.* М., Мир, (1972).
- [8] N.N. Sirota, Ts.Z. Vitkina. *Crystal und Technik.* **13** (799), (1978).
- [9] В.З. Слободян, Н.П. Гавалешко. *Вторая Всесоюзная научно-техническая конференция Материаловедения халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников. Тезисы докладов.* **2.** с.181. Черновцы, (1986).

- [10] В.З. Слободян, Н.П. Гавалешко. *V Всесоюзная конференция "Тройных полупроводников и их применение". Тезисы докладов.* **2**. с. 81. Кишинев. (1988).
- [11] В.З. Слободян, Н.П. Гавалешко. *Український фізичний журнал.* **30**(270), (1985).
- [12] В.З. Слободян, Н.П. Гавалешко. *Український фізичний журнал.* **36**(61), (1991).
- [13] В.В. Балашов, В.К. Долинов. *Курс квантовой механики.* М., Изд-во Моск. Ун-та, 280 с. (1982).
- [14] Н.Н. Берченко, В.Е. Кревс, В.Г. Средин. *Полупроводниковые растворы и их применение: Справочные Таблицы.* М., Воениздат, (1982).
- [15] В.З. Слободян, Н.П. Гавалешко. *Укр.физ.журн.* **29**(1550), (1984).
- [16] У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи.* М., Мир, (1983).
- [17] В.З. Слободян, Е.И. Радевич, Н.П. Гавалешко. *ФТП.* **25**(919), (1991).
- [18] В.З. Слободян, В.В. Шлемкевич, Н.П. Гавалешко. *ФТТ.* **38**(950), (1996).

V.Z. Slobodyan, O.V. Slobodyan

Magnetic Lattice Susceptibility and Peculiarities of Chemical Bond in Crystals $A^1B^3C_2^6$

Chernivtsi University, 54012, Ukraine, Chernivtsi

The dependences of the magnetic lattice susceptibility on the nature of the chemical bond and tetrahedral constants of atoms were obtained in the model of crystal function components. From the above dependences a tetrahedral constants magnetic lattice susceptibility and ionic measure of binary and ternary compounds are calculated.