Ln4f- электроны гораздо более делокализованны, чем это традиционно предполагается. Отмечается, что РЭС является адекватным методом по определению количественных характеристик внешних An5f-, Ln4f- и Mnd- электронов переходных элементов.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 00-03-32138а и гранта ISTC № 1358.

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И РАСЧЕТ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В СЛОЖНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ TLaASSs, ТЬзР84 И TLsASS4

А.А. ЛАВРЕНТЬЕВ, В.А. ДУБЕЙКО, Б.В. ГАБРЕЛЪЯН, И.Я.НИКИФОРОВ

Сложные полупроводники Tl_3AsS_3, Tl_3PS_4 и Tl_3AsS_4 представляют класс сравнительно новых соединений с набором физических свойств, которые делают их перспективными в устройствах квантовой электроники [I]. Электронно-энергетическое строение этих соединений, исследованное нами ранее [2] экспериментально методом рентгеновской спектроскопии, существенно дополняется в настоящей работе результатами расчета локальных парциальных плотностей электронных состояний (LDOS), а также рентгеновских спектров поглощения, полученных с помощью нового кода FEFF8 [3]. Все теоретические рентгеновские спектры и LDOS рассчитывались ab initio без подгоночных параметров по рекомендуемой авторами кода FEFF8 [3] схеме: самосогласованные mt-потенциалы находились для кластеров из примерно 35 атомов, которые затем использовались в расчетах спектров поглощения и LDOS для кластеров из 87 атомов в приближении полного многократного рассеяния и, уже сверх этого кластера, в расчет добавлялись пути однократного рассеяния в максимально возможном в FEFF8 кластере до 1000 атомов. Сравнение теоретических К-спектров поглощения S и P в исследованных сульфидах с их экспериментальными аналогами показывает, что во всех случаях теоретическая кривая достаточно хорошо по энергии отображает практически все особенности экспериментальной кривой. Совпадение формы сравниваемых кривых можно признать вполне удовлетворительным для всех соединений.

Локальные парциальные плотности электронных состояний LDOS, рассчитанные здесь, сравнивались с рентгеновскими эмиссионными флуоресцентными К- и первичными $L_{2,3}$-спектра серы и фосфора. Наблюдается весьма хорошее согласие энергетического положения, а также формы теоретических и соответствующих экспериментальных кривых для всех исследованных соединений. Исключение, однако, составляет энергетическое положение глубоколежащих d-состояний металлов (например, Tl5d-состояния, энергетическое положение этих состояний определялось по литературному рентгеноэлектронному спектру для Tl_3AsSe_3 [4]) которые для всех

теоретических расчетов получились с меньшими энергиями связи примерно на 3eV по сравнению с экспериментальными данными.

По результатам настоящего теоретического и экспериментального исследования удается определить энергетическое положение электронных состояний всех компонентов в сложных полупроводниках Tl_3AsS_3, Tl_3PS_4 и Tl_3AsS_4 и получить представление об их гибридизации в валентной полосе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В Ю., Туряница И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства). - Львов, Вища школа - 1983. 181с.
2. Lavrentyev A A., Gusatinskii A.N., Nikiforov I.Ya., Popov A.P, Ilyasov V.V. / Electron energy structure of the semiconductors Tl_3AsS_2, Tl_3AsS_3, Tl_3AsS_4, Tl_3PS_4 and Tl_3TaS_4. /U.Phys.: Condens. Matter. - 1993. - 5, 9. - p. 1447-1454.
3. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure //Phys.Rev.B. 1998. - **58,** 12. - p.7565-7576.
4. Ewbank M.D,, Kowalczyk S.P., Kraut E.A., Harrison W.A. Electronic structure of Tl3AsSe3. //Phys.Rev.B. - 1981. - **24,** 2. -p.926-934.

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РЯДА ХАЛЬКОПИРИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $AgGaS_2$ - $CdGa_2S_4$ - $InPS_4$

А.А.ЛАВРЕНТЬЕВ, Б.В.ГАБРЕЛЬЯН, В.А.ДУБЕЙКО, И.Я.НИКИФОРОВ

Сопоставляя кристаллические структуры соединений в ряду $AgGaS_2$ -$CdGa_2S_4$ - InPS4 можно констатировать, что они являются производными от структурного типа сфалерита (удвоение ячейки) с постепенным ростом дефицита по металлам от бездефектного $Ag_4^{I}Ga_4^{III}S_8$ к $_2^{II}Cd_2^{II}Ga_4^{III}S_8$ и далее к $_2^{III}In_2^{III}{}_2^{V}P_2^{V}S_8$, где, как принято в кристаллографических формулах, знак обозначает вакансию. При этом координация атомов металлов остается тетраэдрической, а атомов серы с увеличением дефектности структуры меняется от четырех для $AgGaS_2$ до трех ($CdGa_2S_4$) и двух ($InPS_4$).

Влияние псевдовакансий на плотность электронных состояний валентных электронов в $CdGa_2S_4$ и $InPS_4$ исследовано в настоящей работе как экспериментально, методом рентгеновской спектроскопии, так и теоретически, на основе расчетов парциальных плотностей электронных состояний методом локального когерентного потенциала. В исследованных соединениях получены рентгеновские К-спектры эмиссии и поглощения S и P с разрешением около 0.2eV, а также рассчитаны локальные парциальные плотности электронных состояний всех компонентов соединения. Теоретические кривые по форме и энергетическому положению элементов