

ГЕНЕЗИС ЗОННЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ С ПОДРЕШЕТКАМИ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Кособуцкий А.В., Поплавной А.С., Силинин А.В.
Кемеровский государственный университет
650043, Кемерово, Россия

В работе [1] метод подрешеток предложен для исследования химической связи в преимущественно ионных кристаллах. Его применение позволило установить принципиально новые особенности химической связи, обусловленные трансляционной и точечной симметрией подрешеток. В [2] представлены исследования генезиса энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочноземельных металлов, образованных одинаковыми (ГЦК) подрешетками анионов и катионов. Значительно более интересной задачей является исследование генезиса энергетических зон кристаллов, составленных из подрешеток, относящихся к разным типам Браве. Этот случай интересен тем, что зоны Бриллюэна (ЗБ) кристалла и подрешеток различны, что приводит к необходимости перестраивать ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла.

Элементарная ячейка решетки вмещает в себя элементарные ячейки всех подрешеток, поэтому ее ЗБ по объему меньше либо равна ЗБ всех подрешеток, при этом наибольшей оказывается ЗБ подрешетки с наименьшим объемом элементарной ячейки. Поскольку все подрешетки трансляционно совместимы с кристаллической решеткой, их ЗБ могут быть перестроены в ЗБ кристалла. Перестройка векторов ЗБ подрешеток \vec{k}_S в векторы ЗБ кристалла \vec{k}_L производится согласно соотношению

$$\vec{k}_L = \vec{k}_S + \sum_{i=1}^3 n_i(L|S)\vec{A}_i(\Gamma_L), \quad (1)$$

где $\vec{A}_i(\Gamma_L)$ – элементарные векторы обратной решетки кристалла, относящиеся к системе Браве Γ_L кристалла, $n_i(L|S)$ – целые числа, определяемые системами Браве кристалла Γ_L и подрешетки Γ_S . При перестройке ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла необходимо принять во внимание точечную симметрию, которая может оказаться выше для подрешетки по отношению к кристаллической. В таком случае необходимо провести разложение неприводимых представлений групп симметрии подрешеток по кристаллическим. Это разложение начинается с установления соответствия между неприводимыми звездами представлений подрешеток и кристаллической решетки с использованием соотношения (1), а далее ведется разложение неприводимых представлений групп волновых векторов. В итоге устанавливается генезис зонного спектра из подрешеточных состояний. Размещение энергетических зон подрешеток в ЗБ кристалла приводит к появлению вырождений, обусловленных двумя факторами:

- а) трансляционные вырождения, возникающие при свертывании спектров подрешеток;
- б) вырождения, обусловленные более высокой точечной симметрией подрешеток, если таковая имеется.

Эти вырождения снимаются при учете гибридизации подрешеточных состояний. В случае слабой гибридизации подрешеточных состояний хорошим нулевым приближением к зонному спектру кристалла будет спектр «свернутых» подрешеточных состояний, расщепления в котором могут быть вычислены по теории возмущений.

Изложенный подход проиллюстрирован на примере кристаллов, относящихся к кубической системе Браве. На рис. 1 представлены ЗБ, отвечающие некоторым сочетаниям ПК, ГЦК и ОЦК решеток и подрешеток. Для всех этих случаев нами проведены разложения

неприводимых звезд представлений подрешеток по неприводимым звездам соответствующих кристаллов, установлены вырождения трансляционного типа.

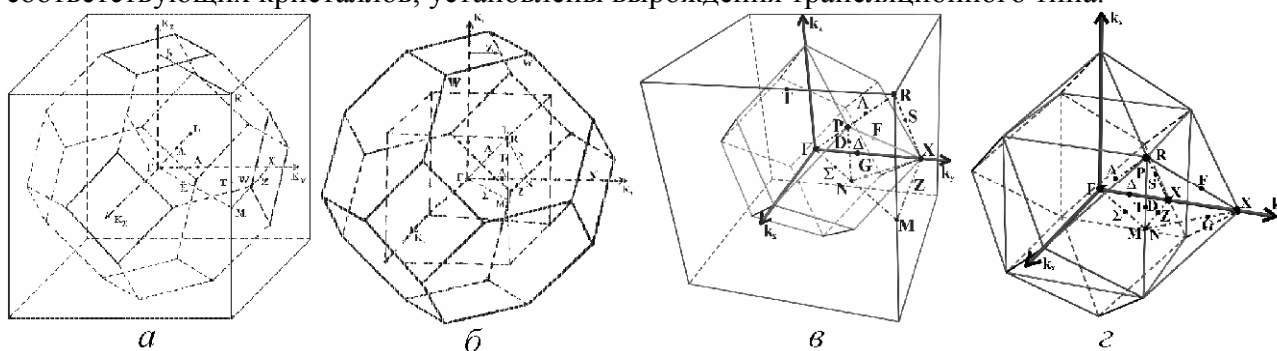


Рис. 1. Зоны Бриллюэна для некоторых сочетаний типов решетки Браве кристаллической решетки и подрешетки: а) ГЦК и ПК; б) ПК и ГЦК; в) ОЦК и ПК; г) ПК и ОЦК.

К простейшим кристаллам с различающимися подрешетками Браве относятся фториды щелочноземельных металлов с решеткой флюорита (CaF_2), оксиды и сульфиды щелочных металлов с решеткой антифлюорита (например, K_2O). Структура флюорита сформирована из двух кубических подрешеток анионов и катионов. Катионы образуют гранецентрированную (ГЦК) подрешетку, в которую вставлена простая кубическая (ПК) решетка анионов. Структура антифлюорита является обратной структуре флюорита в смысле взаимной замены анионов и катионов. Примерами более сложных структур являются: кристаллы Pt_3O_4 , составленные из трех объемноцентрированных (ОЦК) и одной ПК подрешеток платины и кислорода, соответственно; CrFe_4Ni_3 (гипотетический), составленные из ОЦК подрешетки хрома, трех ОЦК подрешеток никеля, одной ПК подрешетки железа; As_3Co , составленные из ПК подрешетки кобальта и двенадцати ОЦК подрешеток мышьяка [3].

Рассмотрим более подробно кристаллы с решеткой флюорита и антифлюорита, для чего обратимся к ЗБ подрешеток кальция и фтора в кристаллах флюорита. На рис. 1а приведены обе эти ЗБ с обозначенными симметричными точками и линиями. Теперь необходимо провести разложение неприводимых звезд волновых векторов подрешетки фтора по неприводимым звездам представлений группы симметрии кристалла. Результаты этого разложения представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что в симметричных точках и на линиях ЗБ кристалла возникают трансляционные вырождения, обусловленные свертыванием зонного спектра подрешетки фтора.

Элементарная ячейка флюорита содержит два семивалентных аниона и один двухвалентный катион, число валентных электронов в ЗБ равно 16 и энергетический спектр валентной зоны состоит из 8 ветвей. Валентный зонный спектр 2-кратно заряженной анионной подрешетки аниона в ЗБ ПК решетки содержит 4 ветви.

При перестройке ЗБ аниона в ЗБ кристалла в соответствии с рис. 1а и таблицей 1 произойдет удвоение числа валентных ветвей и их двукратное вырождение. Действительно, вычисленный зонный спектр флюорита [4] состоит из двух близко расположенных s -зон фтора и шести слабо расщепленных p -зон, что и подтверждает выполненный нами анализ.

В кристаллах антифлюорита элементарная ячейка содержит два одновалентных катиона и один шестивалентный анион, число валентных электронов равно восьми, валентных зон – четыре. В этих кристаллах ЗБ подрешетки аниона совпадает с ЗБ кристалла, поэтому из анализа, подобного вышеприведенному, следует, что валентная зона антифлюорита имеет строение, аналогичное валентным зонам кристаллов с решеткой NaCl , что действительно и имеет место.

Табл. 1. Разложение неприводимых звезд ПК-подрешетки по неприводимым звездам ГЦК-кристалла

Решетка кристалла		Подрешетка	
Тип звезды	Векторы звезды (ед. $2\pi/a$)	Тип звезды	Векторы звезды (ед. $2\pi/a$)
Г	(0, 0, 0)	Г R	(0, 0, 0) (1, 1, 1)
X	(0, 1, 0)	X M	(0, 1, 0) (1, 1, 0)
W	(1/2, 1, 0)	Z ₀	(1/2, 1, 0)
L	(1/2, 1/2, 1/2)	Λ ₀	(1/2, 1/2, 1/2)
Δ	(0, 2μ, 0), -1/2 < μ < 1/2	Δ T	(0, 2μ, 0), -1/2 < μ < 1/2 (1, 1, 2μ), -1/2 < μ < 1/2
Z	(2μ, 1, 0), -1/4 < μ < 1/4	Z	(1+2μ, 0, 1), -1/2 < μ < -1/4 (2μ, 1, 0), -1/4 < μ < 1/4 (-1+2μ, 0, 1), 1/4 < μ < 1/2
Σ	(2μ, 2μ, 0), -3/8 < μ < 3/8	Σ S	(1+2μ, 1+2μ, 1), -1/2 < μ < -3/8 (2μ, 2μ, 0), -3/8 < μ < 3/8 (-1+2μ, -1+2μ, 1), 3/8 < μ < 1/2 (1+2μ, 1+2μ, 1), -1/2 < μ < -1/8 (2μ, 2μ, 1), -1/8 < μ < 1/8 (-1+2μ, -1+2μ, 1), 1/8 < μ < 1/2
Λ	(μ, μ, μ), -1/2 < μ < 1/2	Λ	(1+2μ, 1+2μ, 1+2μ), -1/2 < μ < -1/4 (2μ, 2μ, 2μ), -1/4 < μ < 1/4 (-1+2μ, -1+2μ, -1+2μ), 1/4 < μ < 1/2

Подобное рассмотрение сделано нами для всех кристаллов, составленных из подрешеток, относящихся к кубической системе Браве. Общая идея представленной работы заключается в том, что симметрия подрешеток может быть выше кристаллической. Эта дополнительная «скрытая» симметрия проявляется в физических и физико-химических свойствах и, прежде всего, в спектрах элементарных возбуждений. Дополнительная симметрия может быть также приближенной. Это имеет место тогда, когда какая-либо из подрешеток путем малых смещений атомов может быть переведена в более симметричную. Изложенный подход наиболее важен для кристаллов, имеющих сложное строение и химический состав. Именно в сложных системах наиболее вероятно существование подрешеток с дополнительной к кристаллической симметрией. Помимо в основном технических сложностей моделирования физических свойств таких структур, имеются значительно большие затруднения при интерпретации полученных результатов. Так, зонный спектр таких кристаллов представляет собой набор связок энергетических зон, состоящих из множества ветвей с вырождениями и квазивырождениями в различных точках ЗБ. Разобраться в происхождении ряда из этих особенностей и помогает метод подрешеток.

Список литературы:

1. Ю.Н. Журавлев, А.С. Поплавной. ЖСХ. **42**, 5, 860 (2001).
2. Ю.М. Басалаев, Ю.Н. Журавлев, А.В. Кособуцкий, А.С. Поплавной. ФТТ. **46**, 5, 826 (2004).
3. Crystal Lattice Structures. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>
4. F. Gan, Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W.Y. Ching, J.G. Harrison. Phys. Rev. **B45**, 12, 8248 (1992).