

МІНІМАЛЬНІ КОМПЛЕКСИ ЗОН І ЇХ РЕАЛІЗАЦІЯ В ЕНЕРГЕТИЧНІЙ СТРУКТУРІ РОМБІЧНИХ КРИСТАЛІВ

Д.М. Берча*, Л.Ю. Хархаліс, І.В. Сліпухіна, О.Б. Мітін

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина, 54

*Інститут фізики Жешувського університету, 35-310 Жешув, вул.Рейтана 16 а, Польща

На прикладі ромбічних кристалів $SbSI$ ($D_{2h}^{16}(P_{nm})$) і In_4Se_3 ($D_{2h}^{12}(P_{nm})$) нами продемонстровано універсальність і фундаментальність концепції мінімальних комплексів зон, яка на основі найбільш загальних даних про кристал і наближенні пустої ґратки дозволяє одержати або передбачити топологію і симетрію енергетичного спектру та просторовий розподіл густини валентних електронів в складних напівпровідниках.

Вступ

Теорія груп як математичний розділ відомий давно. Вона оперує такими поняттями, які необхідні для класифікації електронних станів і корисні при розрахунку енергії і власних функцій. З її допомогою найбільш загальними методами можна врахувати всі особливості симетрії задачі і провести досить загальну систематизацію очікуваних і спостережуваних ефектів, не вникаючи в конкретний запис відповідних рівнянь. Методи класичної теорії груп використовуються в різних областях фізики, особливо в теорії зонної структури твердих тіл, коливань атомів, теорії фазових переходів і т.д. Відіграючи при цьому допоміжну роль, вони дозволяють знаходити правила відбору для матричних елементів, передбачити структуру законів дисперсії та їх зміну при зовнішніх впливах в околі екстремальних точок без проведення складних розрахунків енергетичної структури твердих тіл.

Однак, виявляється, що пошуки внутрішніх закономірностей дозволяють розширити межі застосовності методів теорії груп, наприклад, для передбачення просторового розподілу густини валентних електронів, топології і симетрії валентної зони складних та простих напівпровідників, особливо законів дисперсії, які не впливають із класичної теорії груп. Зокрема, класична теорія груп при визначенні енергетичного

спектру не може врахувати додаткові ознаки будови кристалів, які проявляються в вигляді виділених структурних одиниць, тобто неоднорідність зв'язку; не може передбачити хімічний зв'язок, багатодолінність спектру, умови формування забороненої зони; одержати загальну інформацію про фазові перетворення, що супроводжуються зміною просторової групи та параметрів ґратки. Успіхи в цьому напрямку пов'язані з концепцією мінімальних комплексів зон і віток, вперше сформульованої Берчею Д.М. і співавторами [1, 2] на основі симетрійно-топологічних факторів. Авторами з використанням умов сумісності та найпростішого наближення теорії твердого тіла – наближення пустої ґратки, було одержано важливий висновок про структуру зонного спектру складних напівпровідникових кристалів. Згідно розвинутого в роботах [1, 2] підходу сукупність енергетичних станів, які формують валентну зону, розпадається на окремі комплекси, які одержали назву мінімальних комплексів зон (МКЗ). Відмітимо, що такі ж МКЗ, що складаються з найменшого числа зв'язаних і переплетених віток енергетичного спектру і одержуються на основі зв'язку між функціями Блоха та локалізованими функціями Ван'є, в термінології Зака і Мішеля [3-5] були названі “елементарними енергетичними зонами” (“elementary energy bands”) (ЕЕЗ). Поєднання ідей Д.М.Берчі і Дж.Зака, привело до формулювання основних поло-

жень концепції МКЗ, в якій яскраво відображено зв'язок локальної симетрії так званих позицій Викоффа¹ в елементарній комірці і просторової симетрії кристалу, що дає можливість прослідкувати за відображенням особливостей мікроструктури та симетрії кристалу в топології його зонного спектру [3].

У даній роботі на прикладі деяких ромбічних кристалів проілюструємо нові можливості використання симетрії і загальних даних про кристал для одержання або передбачення інформації про симетрію і топологію енергетичного спектру та характер хімічного зв'язку.

1. Історія розвитку ідеї про мінімальні комплекси зон в зонному спектрі кристалів

Слід відмітити, що починаючи з 60-х років, було багато спроб відшукати в зонній структурі найпростіші елементи. Використовуючи роботи Крюзо [6], Бурнейки і Левінсона [7], а також Ковальова [8], Зак [3, 4] ввів поняття концепції зонного зображення, яке пов'язувалося з локальною симетрією особливих позицій Викоффа в елементарній комірці кристала. Фактично, теорія Зака відносно концепції зонного зображення стала наслідком розробленого ним **kq**-квантово-механічного представлення. Значний вклад в розвиток цієї концепції внесли Зак і Мішель і в 1988 році кінцево було сформульовано поняття “елементарні енергетичні зони”. Згідно теорії, розвинутої в [3-5], зонне зображення, яке в високосиметричних точках зон Бриллюена розкладається на набір станів, що утворюють ЕЕЗ, можна отримати за допомогою процедури індукування.

Проте, навіть раніше (1978), ніж з'явилась вище згадана термінологія, Д.М.Берча і співавтори [1] показали, що в ланцюговому кристалі *SbSI* з двома ланцюгами в елементарній комірці можливі

замкнуті мінімальні комплекси по всій зоні Бриллюена, що складаються з чотирьох підзон. Останнє було підтверджено безпосередніми обчисленнями методом напівемпіричного псевдопотенціалу [2]. У цій же роботі було сформульовано поняття “мінімальні комплекси зон”.

У той же час, як ЕЕЗ в термінології Зака визначаються позицією Викоффа, а значить пов'язані з локалізованими функціями в оточенні цієї позиції, в дослідженнях Берчі Д.М. і співавторів [1, 2] елементарні енергетичні утворення по всій зоні Бриллюена для низькосиметричних кристалів одержуються за допомогою умов сумісності на основі незвідних зображень групи хвильового вектора та наближення пустої ґратки при використанні найзагальніших даних про кристал.

Отже, симетрія і топологія цих елементарних утворень може бути одержана двома способами: використовуючи умови сумісності, як це було нами проведено для кристалів ромбічної симетрії [9], а з іншої сторони, використовуючи локальну симетрію позицій Викоффа і процедури індукування. Однак, слід відмітити, що існує певна неоднозначність між симетрією і топологією МКЗ та просторовою групою кристалу, яка пов'язується з неоднозначністю конструювання МКЗ. Відомо, що МКЗ, які створені на основі локальних умов сумісності, може бути кілька. Позицій Викоффа в елементарній комірці та незвідних зображень локальних груп цих позицій є також декілька, причому останні можуть мати різну розмірність, що зумовлює різну топологію МКЗ. Як показано в роботах [10-14], однозначну інформацію про структуру валентної зони в низькосиметричних кристалах можна отримати вже в наближенні пустої ґратки. За допомогою незвідних зображень на основі самих загальних даних про кристал, таких як симетрія, сталі ґратки, відомості про заборонену зону, число валентних електронів в елементарній комірці, можна без використання моделей міжатомних відстаней передбачити хід зон та одержати послідовне розміщення енергетичних станів у замкнутій валентній зоні і їх симет-

¹Позицією Викоффа називають вибрану точку в елементарній комірці кристалу, всі точки на лінії або всі точки на площині, які не змінюють свого положення під дією елементів локальної групи, яка є підгрупою групи кристалу.

рійний опис, визначити, якими саме станами формуються краї забороненої зони. Більше того, МКЗ, одержані в наближенні пустої ґратки, дозволяють також вибрати з усіх можливих, притаманних просторовій групі кристалу, актуальну позицію Викоффа, яка відповідає за утворення валентної зони. У даній позиції, як показано авторами [10-14], зосереджена максимальна густина валентних електронів. Ця ідея, яка підтверджена розрахунками з перших принципів зонної структури ромбічних кристалів $YAlO_3$ [10], $SbSI$ [10], In_4Se_3 [14], $CdSb$ [13], стала фундаментальним висновком концепції МКЗ.

2. Мінімальні комплекси зон в ромбічних кристалах

Більшість складних кристалів з великою кількістю атомів в елементарній комірці мають ромбічну структуру. До них належать кристали типу $A^V B^{VI} C^{VII}$ для нелінійної оптики, зокрема, група орто- (селено) фосфатів і арсенатів талія, яка кристалізується в структурному типі $K_3PS_4 \cdot Tl_3PS_4$, Tl_3PSe_4 , Tl_3AsS_4 , Tl_3AsSe_4 ; кристали для оптоелектроніки Ag_8GeS_6 , $LiGaS_2$, $LiInS_2$, Hg_3TeCl_4 ; напівпровідникові кристали In_4Se_3 , $SnSe$, $CdSb$, $ZnSb$, $CdAs$, $SbSI$; широкозонні діелектрики $YAlO_3$ (YAP , $E_g \sim 7.1$ eV) і, навіть, матеріали, які проявляють металічні властивості, наприклад, $NiAs_2$. Як показує аналіз кристалічної структури даних ромбічних кристалів [9], вони мають в основному тип ґратки O, якому відповідає 30 просторових груп: $D_{2h}^1 - D_{2h}^{16}$, $C_{2v}^1 - C_{2v}^{10}$, $D_2^1 - D_{2d}^4$. Базові вектори \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 є взаємно перпендикулярні і мають різні значення. Співвідношення між параметрами ґратки в певній мірі визначає анізотропію кристалу. Зокрема, в кристалах з сильно вираженою анізотропією хімічного зв'язку в зонному спектрі спостерігається давидівське розщеплення, обумовлене

слабою взаємодією між виділеними структурними одиницями.

Незважаючи на те, що розглядувані кристали характеризуються різним хімічним зв'язком, суттєво різною анізотропією, вони є хорошим модельним об'єктом для розв'язання фундаментальної задачі про достатність найзагальніших даних про кристал для одержання основної інформації про симетрію і топологію енергетичних зон та просторовий розподіл густини валентних електронів. На їх основі, як це випливає з [10-14], у наближенні пустої ґратки, умов сумісності та методу індукування можна, навіть не вдаючись до складних розрахунків, легко проілюструвати наявність в зонному спектрі ЕЕЗ, оскільки незвідні зображення в різних високосиметричних точках зони Бриллюена мають ту саму розмірність. Завдяки цьому усі МКЗ є однорідними з погляду топології для даної просторової групи. Важливим є також те, що для ромбічних кристалів, як це показано, наприклад, в роботах Берчі Д.М. і інш. [10-14] для кристалів $SbSI$, $YAlO_3$, Tl_3PSe_4 , Tl_3AsSe_4 , $CdSb$, всі незвідні зображення локальних груп позицій Викоффа одномірні. Це дозволяє в концепції МКЗ однозначно передбачити просторовий розподіл густини валентних електронів і, відповідно, характер хімічного зв'язку в кристалах з великою кількістю атомів в елементарній комірці.

Вперше теоретико-груповий аналіз кристалів ромбічної сингонії $D_{2h}^1 - D_{2h}^{16}$ на основі умов сумісності був проведений в роботі [9]. Як відомо [15, 16], локальні умови сумісності є тим універсальним структурним елементом спектрів, якому можуть відповідати ідентичні закони дисперсії для кристалів, що належать різним просторовим групам. Набір же локальних умов сумісності створює комплекс зон, який може бути мінімальним. Цей МКЗ або група таких комплексів однозначно відповідають певній просторовій групі. У результаті проведеного аналізу в [9] авторами одержано, що існує 7 топологічно різних мінімальних комплексів (див. рис. 2 [9]), серед яких виявлені мінімальні комплекси, які складаються із однієї зони

(для групи D_{2h}^1), двох зон (для груп D_{2h}^{2-5} , D_{2h}^9 , D_{2h}^{12-13}) і чотирьох зон (для груп D_{2h}^{6-7} , D_{2h}^{10-11} , D_{2h}^{14-16}). Зокрема, для груп D_{2h}^6 , D_{2h}^8 , D_{2h}^{10} , D_{2h}^{11} , D_{2h}^{14} , D_{2h}^{15} , D_{2h}^{16} спостерігається “неминучий” перетин підзон, які утворюють МКЗ. Такі ж дані про генезис зон і їх симетрійний опис ми отримуємо з наближення пустої ґратки для окремих представників кристалів, симетрія яких належить до даних груп. З іншого боку, з незвідних зображень локальної групи актуальної позиції Викоффа шляхом індукування [3, 4] одержуємо зонне зображення, яке описує ту саму симетрію МКЗ, з яких складається валентна зона напівпровідника. Наведемо деякі приклади.

2.1. Мінімальні комплекси зон в енергетичному спектрі кристалу SbSI

Як відомо [10], ланцюговий кристал SbSI, який проявляє напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості, описується орторомбічною просторовою групою $D_{2h}^{16}(P_{nam})$. В його елементарній комірниці міститься 12 атомів, які утворюють два трансляційно-нееквівалентні ланцюги. Відповідно, 72 валентних електрони повинні заповнювати 36 енергетичних станів в валентній зоні кристалу. З наближення пустої ґратки в точці Γ отримуємо наступну послідовність енергетичних станів:

$$\Gamma_1, \Gamma_4\Gamma_7, \Gamma_6\Gamma_7, \Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7\Gamma_1, \Gamma_1\Gamma_6, \Gamma_6\Gamma_4\Gamma_1\Gamma_7, \Gamma_1\Gamma_4, \Gamma_4\Gamma_5, \Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7, \Gamma_1\Gamma_3\Gamma_6\Gamma_8, \Gamma_2\Gamma_3\Gamma_6\Gamma_7, \Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4\Gamma_5 \searrow \Gamma_6\Gamma_7\Gamma_8 \dots \dots \quad (1)$$

Замкнута валентна зона утворюється в результаті розщеплення восьмикратно виродженого стану в області передбачуваної забороненої зони. Вона формується із МКЗ:

$$7(\Gamma_1\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7)+2(\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_5\Gamma_8) \quad (2)$$

Зонне зображення згідно [17], для усіх позицій Викоффа просторової групи D_{2h}^{16} , має розмірність, рівну 4. Порівнюючи одержаний симетрійний опис валентної зони (2) з індукованими зонними зобра-

женнями для різних позицій Викоффа, передбачується, що валентна зона буде описуватись набором незвідних зображень, які відповідають дев'яти елементарним енергетичним зонам актуальної позиції $c(x, y, 1/4)$:

$$7(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7) + 2(\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8)$$

Схематичний хід МКЗ для SbSI представлений на рис.1,а.

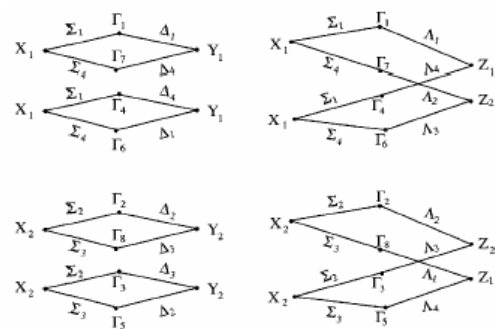


Рис.1,а. Схематичне представлення МКЗ для SbSI [9,10].

Як видно з рис.1,б, МКЗ із чотирьох підзон, реалізуються в зонному спектрі, одержаному для даного кристалу з *ab initio* розрахунків.

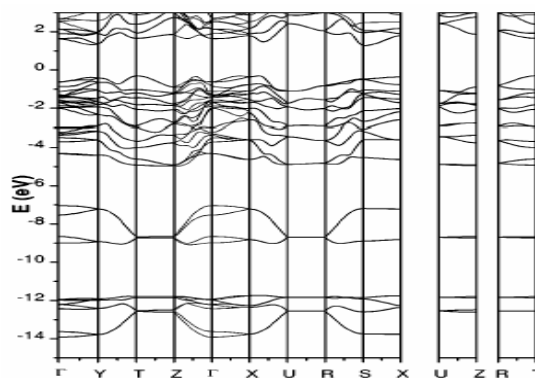


Рис.1,б. Реалізація МКЗ в зонній структурі SbSI (*ab initio* розрахунки [10])

Максимум просторового розподілу густини валентних електронів, як і передбачалось в концепції МКЗ, зосереджений саме в актуальній позиції Викоффа c [10].

2.2. Фізичні мінімальні комплекси зон в енергетичному спектрі кристалу In₄Se₃

Проаналізуємо ситуацію, коли в зонному спектрі досліджуваного кристала МКЗ виступають не в такій конструкції, як передбачається теоретико-груповим

аналізом. Прикладом є кристал In_4Se_3 з просторовою групою $D_{2h}^{12}(Pnnm)$ (28 атомів в елементарній комірниці). Даній групі відповідають мінімальні комплекси, які складаються з двох підзон (рис.2а), а в реальній енергетичній структурі розглядуваного кристалу – це МКЗ із чотирьох віток [14]. Пояснити таку розбіжність можна, якщо врахувати той факт, що кристал In_4Se_3 є шаруватим з двома трансляційно-нееквівалентними шарами в елементарній комірниці, і завдяки слабкій взаємодії між цими шарами повинно реалізуватись давидівське розщеплення. Цього можна досягнути тільки накладаючи два мінімальні комплекси двох підзон, так що створюється так званий фізичний МКЗ з чотирьох підзон. Створені нові комплекси відповідають іншій позиції Викоффа $g(x,y,0)$ з нижчою локальною симетрією. Дійсно, з наближення пустої ґратки одержуємо, що валентна зона кристалу In_4Se_3 описується такими станами в точці Γ : $12(\Gamma_1, \Gamma_7) + 3(\Gamma_2, \Gamma_8) + 3(\Gamma_3, \Gamma_5) + 12(\Gamma_4, \Gamma_6)$ які мали б формувати валентну зону із 30 мінімальних комплексів по дві вітки в кожному [9, 14].

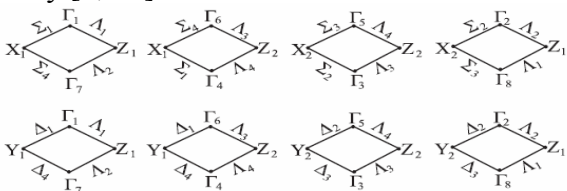


Рис.2а. МКЗ для просторової групи D_{2h}^{12} .

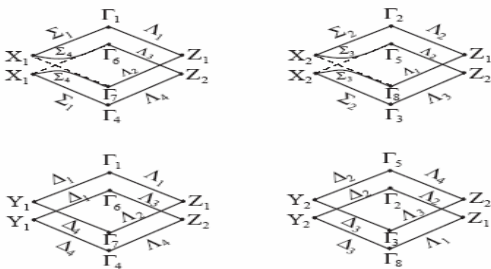


Рис.2,б. Фізичні МКЗ для одночастинкового спектру кристалу In_4Se_3

При накладанні відповідних МКЗ одержуємо фізичні МКЗ, представлені на рис. 2, б, де враховано необхідний факт розщеплення віток з однаковою симетрією. Як видно з рисунка, таке накладання приводить до близько розміщених енергетичних станів, які виникають із енергетичного стану, що описує зонну структуру моделі кристалу – шару:

$$\begin{aligned} \Gamma_1^{(u)} &\rightarrow \Gamma_1, \Gamma_6; \Gamma_3^{(u)} \rightarrow \Gamma_4, \Gamma_7 \\ \Gamma_2^{(u)} &\rightarrow \Gamma_2, \Gamma_5; \Gamma_4^{(u)} \rightarrow \Gamma_3, \Gamma_8 \\ Y_1^{(u)} + Y_3^{(u)} &\rightarrow Y_1; Y_2^{(u)} + Y_4^{(u)} \rightarrow Y_2; \\ Z_1^{(u)} &\rightarrow Z_1, Z_2. \end{aligned}$$

У нашому випадку кристалу In_4Se_3 таке накладання легко реалізується у валентній зоні, бо виходячи із наближення пустої ґратки бачимо, що число мінімальних комплексів (Γ_1, Γ_7) і (Γ_4, Γ_6) і, відповідно, (Γ_2, Γ_8) і (Γ_3, Γ_5) є однаковими. У результаті одержуємо: $12(\Gamma_1, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_4) + 3(\Gamma_2, \Gamma_5, \Gamma_8, \Gamma_3)$. Цей набір станів повністю співпадає з одержаним набором станів з першопринципних розрахунків зонної структури кристалу In_4Se_3 .

Першопринципні дослідження просторового розподілу густини валентних електронів було одержано в [14]. Як показано в [14], саме в позиції g спостерігається максимум густини валентних електронів, а в позиціях a, b, c, d ця густина є малою. Даний результат є повним підтвердженням того, що фізичні мінімальні комплекси формують валентну зону в кристалі In_4Se_3 .

Отже, одержуємо висновок: на основі знання про просторову групу, число валентних електронів та параметри ґратки можна передбачити, що кристал In_4Se_3 є шаруватим з двома трансляційно-нееквівалентними елементами шарів в елементарній комірниці, тобто зробити висновок про зв'язок у цьому кристалі. Цікаво відмітити, що базуючись на ідеї давидівського розщеплення, в іншому ромбічному кристалі, такому як $CdSb$ (D_{2h}^{15}), приймаючи до уваги тільки інформацію про елементарні енергетичні зони в його зонному спектрі, доводиться, що кристал $CdSb$ не являється шаруватим [11,13], незважаючи на його характерно виражену анізотропію фізичних властивостей. Більше того, цей висновок узгоджується з одержаним з розрахунків розподілу електронної густини твердженням про пере-

важачий ковалентний зв'язок у даному кристалі [11, 13].

Сьогодні концепція мінімальних комплексів зон набуває більш узагальненого характеру. Вона вже є розширеною

на кристали високої симетрії та на складні системи, такі як тверді розчини, надгратки, та кристали з фазовими переходами [18-20].

Література

1. Д.М. Берча, І.І. Небола, І.В. Берча, ФТТ, **20**, 5, 1320 (1978).
2. Д.М. Берча, О.Б. Митин, ФТП, **21**, 8, 1508 (1987).
3. J. Zak, Phys.RevLett, **45**, 1025 (1980).
4. J. Zak Phys.Rev.B., **25**, 2, 1344 (1982).
5. L. Michel and J. Zak, Phys.Rev.B **59**, 5998 (1999).
6. J. Des Clozeaux, Phys.Rev.**129**, 554 (1963); **135**, A685 (1964).
7. I.P. Burneika, I.B. Levinson, Tr. Ak. Lit. SSR, Ser.B **4**, 31 (1961).
8. О.В. Ковалев, ФТТ, **17**, 1700 (1975).
9. Д.М. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, Ferroelectrics, **192**, 113 (1997)
10. D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, M. Sznajder, A.O. Matkovskii, P. Potera, Phys. Rev. B **66**, 195203 (2002)
11. D.M. Bercha, I.V. Slipukhina, Journal of Thermoelectricity, N3, 16 (2004)
12. M. Sznajder, D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, Phys.Stat.Sol (a), **201**, 2, 304 (2004).
13. D. M. Bercha, I.V. Slipukhina, M. Sznajder, Phys.Rev.B.**70**, 23, 235206 (2004).
14. M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii, L.Yu. Kharkhalis, D.M. Bercha, Phys. Stat. Sol.(b), **243**, 3, 592 (2006)
15. D.M. Bercha, I.V. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, Ukr. Fiz. Zh. **40** 102 (1995).
16. K.D. Tovstyuk, D.M. Bercha, Fiz. Tverd. Tela **6** 662 (1964).
17. О.В. Ковалев. Нериводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство (Наука, Москва, 1986).
18. I.V. Slipukhina, D.M. Bercha, Phys. Stat. Sol.(b), 1/DOI 10.1002/pssb.200642263 (2006).
19. M. Sznajder, D.M. Bercha, K.E. Glukhov, I.V. Slipukhina, Acta Physica Polonica A, **110**, 3, 369 (2006).
20. D.M. Bercha, P.Yu. Kharkhalis, I.V. Slipukhina, M. Sznajder, Phase Transitions, (2006).

ELEMENTARY ENERGY BANDS AND THEIR REALIZATION IN ENERGY STRUCTURE OF ORTHORHOMBIC CRYSTALS

D.M. Bercha*, L.Yu. Kharkhalis, I.V. Slipukhina, O.B. Mitin

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshyn Str., 54

*Institute of Physics, University of Rzeszow, Rejtana 16a, 35-310 Rzeszow, Poland

Based upon the example of orthorhombic $SbSI$ ($D_{2h}^{16}(P_{nam})$) і In_4Se_3 ($D_{2h}^{12}(P_{nmm})$) crystals we have demonstrated the universality and fundamentality of the elementary energy bands concept. This concept allows one to obtain or predict the topology and symmetry of energy spectrum and spatial valence electron density distribution in complex semiconductors, using only the general data about a crystal and empty lattice approximation.