

РЕАЛІЗАЦІЯ КОНЦЕПЦІЇ МІНІМАЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ ЗОН І ВІТОК В ЕЛЕКТРОННОМУ І ФОНОННОМУ СПЕКТРАХ КРИСТАЛІВ

Л.Ю. Хархаліс, І.В. Берча, М. Шнайдер¹

Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет,
88000, Ужгород, вул.Волошина, 54

¹Інститут фізики, університет в Жешуві, Рейтана 16а, 35-310 Жешув, Польща

У рамках концепції мінімальних комплексів зон передбачена симетрія і топологія електронного та фононного спектрів напівпровідникових кристалів. Визначені актуальні позиції Викоффа, які відповідальні за мінімальні комплекси, що формують електронний і фононний спектр. Їх порівняння дозволяє стверджувати, що якщо актуальні позиції співпадають, то в кристалах має місце істотна електрон-фононна взаємодія, яка може приводити до нестабільності як електронної, так і фононної підсистеми, та їх перебудови.

Вступ

У роботах Берчі Д.М. і співробітників [1-7] було запропоновано ідею, яка полягає в тому, що валентна зона напівпровідникових кристалів складається з мінімальних комплексів зон, які можна отримати в найпростішому наближенні фізики твердого тіла – наближенні пустої ґратки. У той же час Зак [8,9] встановив, що мінімальні комплекси зон, які утворюють енергетичний спектр, можуть бути одержані за допомогою процедури індукування зонного зображення з незвідних зображень локальної групи симетрії позицій Викоффа. Однак в теорії Зака [8, 9] відсутній механізм, який би дозволив відібрати з усіх можливих для даної просторової групи, що описує симетрію кристалу, так звані актуальні позиції Викоффа, які є відповідальними за мінімальні комплекси зон. Така можливість, як показали автори [4,5,7], існує в наближенні пустої ґратки.

У роботах [4,5,7] запропоновано також ідею про зв'язок просторового розподілу густини валентних електронів з вибраною актуальною позицією Викоффа. Ця ідея, як і концепція мінімальних комплексів зон, багатократно були підтверджені *ab initio* розрахунками зонної структури та розподілу густини валентних

електронів для кристалів ромбічної сингонії (SbSI [4], YAlO₃ [4], CdSb [7], In₄Se₃ [10]), а також для кристалів високої симетрії та складних систем на їх основі – надґраток і твердих розчинів [11-13].

Виявляється також, що і фононний спектр кристалу In₄Se₃ складається з мінімальних комплексів віток (див. [10]), подібно, як це спостерігається в електронному спектрі даного кристалу. До речі, має місце повна узгодженість по симетрії і топології мінімальних комплексів в енергетичному спектрі як для електронів, так і фононів. Виникає питання, чи така будова енергетичних спектрів з мінімальних комплексів є унікальною і властивою тільки для електронного спектру, чи є універсальною і може бути характерною і для фононного.

У даній роботі проаналізуємо можливість реалізації в структурі фононного спектру мінімальних комплексів віток для ряду напівпровідникових кристалів, у яких згідно досліджень робіт [2, 6, 7, 10, 14-18] відома зонна структура. Проаналізуємо також можливість передбачення сили електрон-фононної взаємодії в залежності від симетрії і топології мінімальних комплексів зон та мінімальних комплексів віток.

Відомо, що у випадку іонного зв'язку густина валентних електронів зосереджена в кристалічній ґратці на атомах кристалу, деякі з яких співпадають з позиціями Викоффа [4, 13, 16]. Спектр же коливань кристалу пов'язується з малими відхиленнями атомів з положення рівноваги. Тому слід очікувати, що симетрія і топологія мінімальних комплексів зон та мінімальних комплексів віток, які формують, відповідно, електронний і фононний спектр, будуть співпадати у цих кристалах.

У випадку ж ковалентних кристалів густина валентних електронів зосереджена між атомами в точках, які не зв'язані з атомами [7]. Тому слід очікувати, що симетрія і топологія фононного і електронного спектрів можуть відрізнятися між собою, але можуть і співпадати, якщо актуальна позиція Викоффа є лінією або площиною.

Для дослідження симетрії і топології фононного спектру використовуємо методи теорії груп і процедуру знаходження механічного зображення.

Як відомо, механічне зображення має базу, яка складається з сукупності компонент відхилень всіх атомів, що входять в елементарну комірку. Це зображення може бути звідним і може розкладатись на сукупність незвідних зображень. Нагадаємо, що акустична вітка в точці Γ формується зображенням, базою якого виступають три компоненти вектора x, y, z [19]. Для розгляду ми вибрали кристали виключно з ковалентним зв'язком, симетрія яких описується просторовими групами O_h^7, T_d^2 і D_{2h}^{15} , та іонні кристали або кристали, де, крім ковалентного, можлива складова інших типів зв'язку. Симетрія таких кристалів описується просторовими групами O_h^5, C_{6v}^4 і D_{2h}^{12} .

1. Структура і симетрія напівпровідникових кристалів

Як відомо, серед напівпровідникових матеріалів широкого застосування в

оптоелектроніці набули кристали Ge і Si. Вони кристалізуються в структуру алмазу, симетрія якої описується просторовою групою O_h^7 . Така структура складається з двох взаємно проникаючих ґраток, зміщених вздовж об'ємної діагоналі на $\frac{1}{4}$ її довжини. Елементарна комірка Ge і Si містить два атоми в положеннях $(0,0,0)$ і $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)a$. Параметр ґратки a для Ge

рівний $a = 5.66 \text{ \AA}$, для Si $a = 5.43 \text{ \AA}$ [20].

Кристали типу $A^{III}B^V$ або $A^{II}B^{VI}$ мають структуру цинкової обманки ZnS. До групи $A^{III}B^V$ відносяться, наприклад, класичні напівпровідники GaAs, AlAs, InSb, до групи $A^{II}B^{VI}$ - кристали CdTe, HgTe [21]. Їх симетрія описується просторовою групою T_d^2 . На відміну від структури алмазу в елементарній комірці даних кристалів знаходяться два різні атоми.

Багато сполук, таких як PbTe, GeTe, PbS кристалізується в формі кубічної ґратки, вузли якої по чергово зайняті атомами елементів кристалу [21]. Такий тип кристалічної ґратки дістав назву структури кам'яної солі NaCl. ґратка з цією структурою містить два атоми на елементарну комірку в положеннях $(0,0,0)$ і $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a$. Кожний атом

оточений шістьма сусідніми атомами іншого сорту. Просторова група симетрії розглядуваних кристалів O_h^5 . В структурах типу NaCl переважає іонний зв'язок.

Цікавою властивістю телуридів цієї просторової групи є наявність в них декількох структурних фазових переходів, причому перехід в ромбічну фазу пояснюється електрон-фононним механізмом [22].

Кристали структури вюрцита з просторовою групою C_{6v}^4 в елементарній комірці містять чотири атоми. Особливістю кристалічної структури даного типу кристалів, до яких відносяться відомі напівпровідники ZnS ($a = 3.811 \text{ \AA}$),

$\text{CdS}(a = 4.135 \text{ \AA})$, $\text{CdSe}(a = 4.30 \text{ \AA})$, $\text{ZnO}(a = 3.249 \text{ \AA})$, є те, що атоми утворюють гексагональні шари типу AaBbAaBb [23].

На даний час практичний інтерес, зокрема в термоелектриці, виявляють низькосиметричні кристали з орторомбічною структурою. Це в основному сполуки з великою кількістю атомів в елементарній комірці, серед яких мають місце шаруваті і ланцюгові. Такі кристали як CdSb, ZnSb, CdAs мають однотипну структуру, симетрія яких описується просторовою групою D_{2h}^{15} . До цієї ж симетрії відноситься і недавно синтезований новий кристал Hg_3TeCl_4 , який завдяки своїм фізичним параметрам, одержаних в результаті *ab initio* розрахунків [24], може мати застосування в сучасній оптоелектроніці. Найбільш дослідженим є кристал CdSb [6,7,14]. Цей кристал відомий як термоелектричний елемент в ефективних перетворювачах, основний принцип яких полягає в температурній зміні електропровідності матеріалу в різних кристалографічних напрямках, пов'язаній з багатодолинністю анізотропного спектру. Його елементарна комірка містить вісім атомів Cd і вісім атомів Sb. Параметри ґратки $a = 6.469 \text{ \AA}$, $b = 8.251 \text{ \AA}$, $c = 8.522 \text{ \AA}$ [25]. У даному кристалі переважає ковалентний зв'язок.

До іншої групи кристалів орторомбічної сингонії можна віднести кристал In_4Se_3 . Він описується просторовою групою D_{2h}^{12} . Параметри ґратки згідно [26], рівні: $a = 15.296 \text{ \AA}$, $b = 12.308 \text{ \AA}$, $c = 4.0806 \text{ \AA}$. Елементарна комірка In_4Se_3 містить 28 атомів (чотири формульні одиниці), що формують два трансляційно-нееквівалентні гофровані шари. Всередині цих структурних одиниць переважають ковалентні зв'язки між атомами In і Se та особливого типу змінно-ковалентні зв'язки між атомами In в комплексах $(\text{In}_3)^{5+}$. Шари орієнтовані перпендикулярно до напрямку

кристалографічної осі \bar{a} і розділені Ван-дер-ваальсовим простором, в якому розміщені іони In^+ .

Кристал In_4Se_3 проявляє незвичайні фізичні властивості [27-30]. Наші дослідження (першопринципні і псевдопотенціальними методами) енергетичного спектру носіїв заряду кристалу In_4Se_3 [10,17,18] виявили низькоенергетичну непараболічність як валентної зони, так і зони провідності в околі основних екстремумів. Завдяки такій особливості закону дисперсії в даному кристалі реалізується пікоподібна густина станів, яка приводить до сильної електрон-фононної взаємодії і утворенню зарядової неоднорідності – конденсонів [31, 32].

2. Мінімальні комплекси в електронному і фононному спектрах напівпровідникових кристалів

Проведемо порівняння симетрії і топології мінімальних комплексів зон, що формують валентну зону кристалів, з симетрією і топологією мінімальних комплексів віток, які утворюють фононний спектр. У розглядуваних нами нижче кристалах прослідкуємо, які актуальні позиції Викоффа є відповідальними за утворення електронного і фононного спектрів, у залежності від хімічного зв'язку. З цією метою мінімальні комплекси зон в електронному спектрі отримуються шляхом індукування так званого зонного зображення з незвідних зображень локальної групи позицій Викоффа [8,9,33], та з наближення пустої ґратки. Зонним зображенням називається сукупність незвідних зображень для усіх високосиметричних точок зони Брилюена, яке описує симетрію мінімальних комплексів зон і одержується з даного зображення локальної групи позицій Викоффа. Індуковані зонні зображення для всіх позицій Викоффа, притаманні відповідній просторовій групі кристалу, є приведені у книзі Ковальова [33]. Так як позицій Викоффа в елементарній комірці та незвідних

зображень локальних груп цих позицій є декілька, то виникає певна неоднозначність у симетрії і топології мінімальних комплексів зон. З метою відбору актуальної позиції Викоффа використовуємо опис станів незвідними зображеннями, збудованими на основі функцій, які є лінійними комбінаціями плоских хвиль, одержаних для певного енергетичного значення стану у наближенні пустої ґратки. У результаті відбираємо з усіх можливих так звану актуальну позицію Викоффа, яка є саме відповідальною за структуру валентної зони.

Мінімальні комплекси віток в фононному спектрі кристалів отримуємо при розкладі звідного механічного зображення на незвідні зображення групи хвильового вектору з кінцем в точках високої симетрії зони Бриллюена за допомогою формули [19]:

$$a_i = \frac{1}{n} \sum_{g \in G} \chi^i(g) \cdot \chi_M(g), \quad (1)$$

де a_i - число незвідних зображень, що входять в механічне, n - число елементів в групі симетрії кристалу; $\chi^i(g)$ - характер незвідного зображення групи хвильового вектору; $\chi_M(g)$ - характер звідного механічного зображення, який обчислюється за допомогою співвідношення

$$\chi_{\vec{k}}(h/\vec{\alpha}) = (1 + 2 \cos \varphi) \cdot \sum_{\vec{R}_n} n_{\vec{R}_n} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_n}, \quad (2)$$

де $n_{\vec{R}_n}$ - число атомів, які не змінюють свого номера при переході в іншу комірку, визначену вектором трансляції \vec{R}_n , α - нетривіальна трансляція, $h = C_\varphi$; і співвідношення

$$\chi_{\vec{k}}(h/\vec{\alpha}) = (-1 + 2 \cos \varphi) \cdot \sum_{\vec{R}_n} n_{\vec{R}_n} \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_n}, \quad (3)$$

де $h = S_\varphi$.

Слід відмітити, що вперше аналіз передбачення основних даних про спектр

носіїв заряду на основі наближення пустої ґратки для кристалів групи алмазу Ge і Si з просторовою групою O_h^7 був проведений у роботі [15]. Ці найбільш вивчені класичні напівпровідники лягли в основу перевірки фундаментальних висновків концепції мінімальних комплексів зон щодо симетрії і топології зонного спектру та передбачення в них хімічного зв'язку. Згідно досліджень енергетичного спектру в наближенні пустої ґратки [15] відомо, що валентна зона кристалів Ge і Si складається з одного мінімального комплексу:

$$X_1(2) \oplus X_4(2) - \Gamma_1(1) \oplus \Gamma'_{25}(3) - L_1(1) \oplus L'_2(1) \oplus L'_3(2) \quad (4)$$

У дужках вказана ступінь виродження.

Стани цього комплексу виіндуковуються також з незвідних зображень локальної групи позиції Викоффа $c(a/8, a/8, a/8)$.

Тому ця позиція є актуальною для кристалів Ge і Si. Саме в цій точці, яка знаходиться посередині між атомами Si чи Ge, зосереджений максимум розподілу густини валентних електронів [11, 12].

На основі виразів (1) - (3) в фононному спектрі кристалів Ge і Si одержуємо комплекс віток такого виду:

$$X_1 \oplus X_3 \oplus X_4 - \Gamma_{15} \oplus \Gamma'_{25} - L_1 \oplus L'_2 \oplus L_3 \oplus L'_3 \quad (5)$$

Він відповідає двом позиціям Викоффа $a(0,0,0)$ і $b(a/4, a/4, a/4)$.

Як видно, для випадку кристалів з симетрією O_h^7 актуальні позиції Викоффа, які відповідають мінімальному комплексу віток в фононному спектрі, і актуальна позиція Викоффа, відповідальна за структуру валентної зони, є різні.

Кристали з симетрією цинкової обманки T_d^2 , одним із представників яких є GaAs, мають 8 валентних електронів. Відповідно, їх валентна зона буде складатися з чотирьох станів. Мінімальні комплекси зон, як це впливає з

результатів обчислень енергетичних станів в наближенні пустої ґратки [11,12], мають вигляд:

$$\begin{aligned} X_1(1) - \Gamma_1(1) - L_1(1) \\ X_3(1) \oplus X_5(2) - \Gamma_{15}(3) - L_1(1) \oplus L_3(2) \end{aligned} \quad (6)$$

Автори роботи [11] показали, що ці мінімальні комплекси треба поєднати для одержання так званого фізичного мінімального комплексу, якому відповідає актуальна позиція Викоффа $e(x, x, x)$. Ця актуальна позиція дістала назву “блукаючої”, оскільки положення атомів може змінюватись. Вона є лінією, яка зв’язує атоми Ga і As вздовж головної діагоналі в кубічному кристалі і має одну ступінь вільності. На відміну від кристалу Si, для якого максимум розподілу густини валентних електронів зосереджений в точці посередині між атомами (актуальна позиція Викоффа $c(a/8, a/8, a/8)$), результати *ab initio* розрахунку [11,12] вказують на те, що в кристалах GaAs спостерігається зміщення максимуму густини валентних електронів від катіона до аніона. Даний факт свідчить про переважаючий ковалентний зв’язок з іонною складовою у кристалах з структурою цинкової обманки.

Розглянемо далі мінімальні комплекси віток у фононному спектрі кристалів з симетрією T_d^2 . Обчислюючи характери звідного механічного зображення для точок Γ , X і L зони Бриллюена та розкладаючи їх по формулі (1) на незвідні, одержуємо два мінімальні комплекси віток. Один з них

$$X_2 \oplus X_5 - \Gamma_{15} - L_1 \oplus L_3, \quad (7)$$

який відповідає позиції Викоффа $a(0, 0, 0)$, а другий мінімальний комплекс

$$X_1 \oplus X_5 - \Gamma_{15} - L_1 \oplus L_3 \quad (8)$$

відповідає позиції Викоффа $b(a/4, a/4, a/4)$.

Отже, подібно як і у випадку структури алмазу, так і в структурі цинкової обманки спостерігаємо, що актуальні позиції Викоффа, які відповідають мінімальним комплексам віток в фононному спектрі (7), (8) та мінімальним комплексам зон в електронному спектрі (6), є різні.

Для кубічного кристалу GeTe з просторовою групою O_h^5 в енергетичному спектрі авторами [16] були одержані такі мінімальні комплекси:

$$X_1(1) - \Gamma_1(1) - L_1(1) \quad (9)$$

$$X(1)_1 - \Gamma_1(1) - L_2'(1) \quad (10)$$

$$X_4'(1) \oplus X_5'(2) - \Gamma_{15}(3) - L_1(1) \oplus L_3(2) \quad (11)$$

Мінімальний комплекс зон з симетрією (9) відповідає актуальній позиції Викоффа $a(0, 0, 0)$ просторової групи O_h^5 , в той час як два інші мінімальні комплекси зон з симетрією (10) і (11) відповідають актуальній позиції Викоффа $b(a/2, a/2, a/2)$ цієї групи. Атоми Ge в елементарній комірці кубічного кристалу GeTe розміщені в позиції Викоффа a , а атоми Te в позиції Викоффа b , які представляють точки в кубічній елементарній комірці кристалу. Актуальність позиції b свідчить про високу ступінь іонності зв’язку в GeTe у кубічній модифікації. Дане твердження прямо слідує з ідеї авторів [4,13,16] про максимум густини валентних електронів, який спостерігається в цих актуальних позиціях Викоффа. Аналогічні мінімальні комплекси реалізуються і в кубічному кристалі PbS (O_h^5) [16].

Мінімальні комплекси фононних віток, одержані для кристалу GeTe шляхом розкладу характеру звідного механічного зображення на незвідні зображення групи хвильових векторів з кінцем в точках X і L , мають вигляд:

$$\Gamma_{15} - (X_4' \oplus X_5') - (L_1 \oplus L_3) \quad (12)$$

$$\Gamma_{15} - (X_4' \oplus X_5') - (L_2' \oplus L_3') \quad (13)$$

Можна стверджувати, що механічне зображення, яке описує шість коливних мод в фононному спектрі кубічного кристалу GeTe, розпадається на два зонні зображення, перше з яких відповідає актуальній позиції Викоффа $a(0,0,0)$, а друге – актуальній позиції Викоффа $b(a/2, a/2, a/2)$ групи O_h^5 . Цей результат є очевидним, оскільки атоми Ge і Te, як було нами одержано і для випадку енергетичного спектру (формули (9) і (10),(11)), знаходяться в позиціях a і b (див. [16]).

З представленого вище порівняння симетрії і топології мінімальних комплексів зон та мінімальних комплексів віток для кристалів GeTe, симетрія яких описується просторовою групою O_h^5 , впливає, що актуальні позиції Викоффа для формування топології і симетрії як фононного, так і електронного спектрів, є однаковими.

Кристали симетрії C_{6v}^4 з структурою вюрцита розглядаються як структурна модифікація кристалів, які описуються структурним типом цинкової обманки. Як впливає з [33], для структури вюрциту наявні три специфічні позиції Викоффа : $a(0,0,z)$, $b(a/3, 2a/3, z)$, $c(2x, x, z)$.

З незвідних зображень локальної групи цих позицій для точок $\Gamma(0,0,0)$ і $A\left(0,0,\frac{\pi}{2c}\right)$ зони Бриллюена гексагонального кристалу маємо такі індуковані зонні зображення (див. таблицю) [33].

З іншої сторони, в наближенні пустої ґратки в точці Γ одержуємо наступний набір станів:

$$2(\Gamma_1 \oplus \Gamma_3) \oplus (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6)$$

або

$$(\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6) + (\Gamma_1 \oplus \Gamma_3), \quad (14)$$

Порівнюючи дані комплекси з приведеними в таблиці індукованими

зображеннями в цій же точці Γ , можна бачити, що перший набір станів є такий самий, як стани, що відповідають позиціям a і b , а другий набір (14) співпадає з набором станів для позиції c . Отже, актуальними позиціями Викоффа, які відповідальні за структуру валентної зони кристалів симетрії C_{6v}^4 , є ці три позиції.

Таблиця. Індуковані зображення для позицій Викоффа a , b і c просторової групи C_{6v}^4 [33], $j=1,2$ - номери незвідних зображень локальної групи відповідних позицій Викоффа

C_{6v}^4	Γ	A
$a(0,0,z)$		
$\tau^{j=1}$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$\{A_1 + A_3\}$
$\tau^{j=2}$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$\{A_5 + A_6\}$
$b(a/3, 2a/3, z)$		
$\tau^{j=1}$	$\Gamma_1 + \Gamma_3$	$\{A_1 + A_3\}$
$\tau^{j=2}$	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	$\{A_5 + A_6\}$
$c(2x, x, z)$		
$\tau^{j=1}$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	$\{A_1 + A_3\} + \{A_5 + A_6\}$
$\tau^{j=2}$	-	-

У фононному спектрі нами отримані такі мінімальні комплекси віток:

$$4M_1 \oplus 2M_2 \oplus 4M_3 \oplus 2M_4 -$$

$$2(\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6) - 2(A_1 \oplus A_3 \oplus A_5 \oplus A_6)$$

(15)

де точка M має координати

$$M\left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, 0, 0\right).$$

Одержані мінімальні комплекси віток відповідають актуальним позиціям Викоффа $a(0,0,z)$, $b(a/3,2a/3,z)$ і $c(2x,x,z)$.

Отже, і в цьому випадку позиції Викоффа, які відповідають мінімальним комплексам в фононному і електронному спектрах кристалів типу GeTe, є ті самі.

Перейдемо до розгляду симетрії і топології валентної зони та фононного спектру в кристалах ромбічної сингонії.

Для кристалу In_4Se_3 мінімальні комплекси віток в фононному спектрі були виявлені при розрахунках динаміки його ґратки в моделі центральних сил [10]. Незважаючи на те, що в тих розрахунках одержана складна картина фононного спектру з переплетеними вітками коливань, в інтервалі частот 20-32 ТГц, як впливає з представлених в роботі [10] результатів, спостерігаються так звані фізичні мінімальні комплекси з чотирьох віток з симетрією

$$(\Gamma_5\Gamma_3\Gamma_8\Gamma_2), (\Gamma_7\Gamma_4\Gamma_1\Gamma_6), (\Gamma_4\Gamma_7\Gamma_1\Gamma_6), (\Gamma_4\Gamma_6\Gamma_7\Gamma_1) \quad (16)$$

причому між станами цієї послідовності, як і в енергетичному спектрі (див.рис.4 [10]), існує давидівське розщеплення. Відмітимо, що фізичним мінімальним комплексом називаються такі мінімальні комплекси, які одержуються шляхом накладання мінімальних комплексів, притаманних даній просторовій групі, з метою забезпечення прояву давидівського розщеплення. Як відомо [34], дане розщеплення виникає по зоні Бриллюена тоді, коли в елементарній комірці знаходяться дві трансляційно-нееквівалентні структурні одиниці, в даному випадку шари.

Ізольовані мінімальні комплекси із чотирьох віток тієї ж симетрії спостерігаються і в інтервалі частот 40- 42 ТГц. Таблиця частот в точці Γ з їх симетрійним описом приведена в роботі [10].

Одержані результати числових обчислень фононного спектру для

кристалу In_4Se_3 є в повній відповідності з передбаченнями, які впливають з теоретико - групового аналізу [10]. Згідно роботи [10], 84 коливні моди для кристалу In_4Se_3 в точках Γ описуються такими незвідними зображеннями:

$$14(\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_6 + \Gamma_7) + 7(\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + \Gamma_8) \quad (17)$$

Як видно з (17), в точці Γ реалізуються мінімальні комплекси, які складаються з чотирьох коливних мод, причому їх симетрія відповідає симетрії мінімальних комплексів, одержаної нами для енергетичного спектру [10,18]

$$12(\Gamma_1 + \Gamma_7 + \Gamma_4 + \Gamma_6) + 3(\Gamma_2 + \Gamma_8 + \Gamma_3 + \Gamma_5) \quad (18)$$

Мінімальний комплекс (18) відповідає позиції Викоффа $g\left(x, y, \frac{c}{4}\right)$, що співпадає

з позицією Викоффа, яка є відповідальною за формування валентної зони кристалу In_4Se_3 . Отже, позиції Викоффа, які відповідають мінімальним комплексам в фононному і електронному спектрі, є ті самі.

Слід відмітити, що для кристалу GeTe в орторомбічній модифікації (D_{2h}^{16}), механічне зображення в точці Γ також розпадається на послідовності незвідних зображень, які по симетрії і топології ідентичні мінімальним комплексам, що описують структуру його валентної зони [16]. Мінімальні комплекси віток у фононному спектрі даної фази мають вигляд:

$$4(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8) + 2(\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7) \quad (19)$$

Тому симетрія коливних мод в (19) описується зонним зображенням, яке відповідає актуальній позиції Викоффа $c(x, b/4, z)$, яка, як і для кристалу In_4Se_3 , є площиною. Так як дана актуальна позиція

є площиною, перпендикулярною до осі \vec{b} орторомбічної комірки і найбільш імовірно зайнята атомами Ge і Te (подібно до структури GeS), іонність зв'язку є меншою в порівнянні з кубічною модифікацією, де максимум розподілу густини валентних електронів співпадає з позиціями кожного з атомів в елементарній комірці [16].

Далі проаналізуємо можливість співпадання або неспівпадання мінімальних комплексів в фононному та електронному спектрах для орторомбічного кристалу CdSb. Як вже відомо з робіт [4,6], в актуальній позиції Викоффа $a(0,0,0)$ просторової групи D_{2h}^{15} , яка відповідає за симетрію і топологію валентної зони даного кристалу, не знаходиться жоден атом, що вказує на наявність в ньому ковалентного зв'язку. Мінімальні комплекси зон в енергетичному спектрі для цієї просторової групи в точці Γ наступні [4]:

$$4(\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_7) + 3(\Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_8) \quad (20)$$

Шляхом побудови механічного зображення та його розкладу на незвідні зображення в точці Γ в фононному спектрі отримуємо відповідно мінімальні комплекси віток з такою симетрією:

$$6(\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8) \quad (21)$$

Отже, фононний спектр в точці Γ складається з комплексів з восьми віток. У елементарній комірці кристалів з симетрією D_{2h}^{15} є тільки дві специфічні позиції Викоффа $a(0,0,0)$ і $b(0,0,c/2)$, і неспецифічна загальна позиція Викоффа $c(x,y,z)$. Атоми в цьому кристалі займають так звану загальну позицію Викоффа c . Саме такій позиції відповідає мінімальний комплекс, у котрому є збір станів в точці Γ такий, як подано в (21).

Таким чином, актуальні позиції Викоффа, які описують симетрію і топологію фононного спектру, та актуальні позиції Викоффа, що

відповідальні за структуру валентної зони кристалу CdSb, не співпадають.

Отже, на основі порівняння симетрії і топології мінімальних комплексів віток в фононному спектрі, отриманих з динаміки кристалу теоретико-груповими методами, з симетрією і топологією мінімальних комплексів зон в електронному спектрі, одержаних уже у найпростішому наближенні пустої ґратки і також при допомозі чисельних розрахунків *ab initio* методу, ми приходимо до такого висновку: якщо актуальні позиції Викоффа для фононного і електронного спектрів є різними, як це має місце для груп симетрії O_h^7 , T_d^2 і D_{2h}^{15} , то ця різниця вказуватиме на переважаючий ковалентний зв'язок в кристалі.

Якщо ж актуальні позиції Викоффа, які відповідальні за симетрію і топологію електронного і фононного спектрів, співпадають, то в формуванні еволюції фононного спектру приймає участь також і електронна підсистема, що вказує на істотну електрон - фононну взаємодію, тобто це може приводити до впливу електронної підсистеми у виникненні ґраткової нестабільності. Може мати місце і зворотній зв'язок, що фононна підсистема впливає на електронну підсистему, приводячи до нестабільності і її перебудови.

Як впливає з вище проведеного нашого дослідження, така ситуація реалізується у кристалах симетрії O_h^5 , D_{2h}^{12} . Результатом електрон-фононної взаємодії можуть бути або нові квазічастинки, як це має місце в шаруватому кристалі In_4Se_3 , або деформаційні фазові переходи, які пов'язуються з спонтанним міждолинним перерозподілом вільних носіїв та узгодженою з ним деформацією ґратки, як це спостерігається в вузькозонному кристалі GeTe.

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. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, Ferroelectrics, 192, 113 (1997).
4. D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, M. Sznajder, A.O. Matkovskii, P. Potera, Phys.Rev.B. 66, 195203 (2002).
5. M. Sznajder, D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, Phys.Stat.Sol (a), 201, 2, 304 (2004).
6. D.M. Bercha, I.V. Slipukhina, Journal of Thermoelectricity, No 3, 16 (2004)
7. D.M. Bercha, I.V. Slipukhina, M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii, Phys. Rev.B. 70, 23, 235206 (2004).
8. J. Zak, Phys.Rev.Lett, 45, 1025 (1980)
9. J. Zak, Phys.Rev.B., 25, 2, 1344 (1982).
10. M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii, L.Yu. Kharkhalis, D.M. Bercha, Phys. Stat.Sol. (b), 243, 3, 592 (2006).
11. M. Sznajder, D.M. Bercha, К.Е. Glukhov, I.V. Slipukhina, Acta Physica Polonica A, 110, 3, 369 (2006).
12. D.M. Bercha, К.Е. Glukhov, M. Sznajder, Phys.Stat.Sol. (b), 244, 318 (2007).
13. I.V. Slipukhina, D.M. Bercha, Phys. Stat.Sol.(b), 244, 650 (2007).
14. Д.М. Берча, О.Б. Митин, И.М. Паренко, Б.Н. Грицюк, УФЖ, 28, 10, 1523 (1983).
15. Ф. Бассани, Дж.П. Парравичини. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. – М.:Наука, 1982.- 346 с.
16. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, I.V. Slipukhina, M. Sznajder, Phase Transitions, 80, 1, 39 (2007).
17. Д.М. Берча, О.Б. Митин, И.М. Паренко, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча, ФТП, 28, 7, 1249 (1994).
18. Д.М. Берча, О.Б. Митин, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча, ФТТ, 37, 11, 3233 (1995).
19. Г.Я. Любарский. Теория групп и ее применения в физике, Гостехиздат, 1957.
20. Н.В. Ашкрофт, Н.Д. Мермин. Физика твердого тела, 1986.
21. И. Нараи-Сабо. Неорганическая химия, Будапешт, 1969. - 504 с.
22. В.А. Кочелап, В.Н. Соколов, Б.Ю. Венгалис. Фазовые переходы в полупроводниках с деформационным электрон - фононным взаимодействием, Киев: Наукова думка, 1984. – 180 с.
23. Z. Bojarski, M. Gigla, K. Stroz, M. Surowiec. Krystalografia, PWN, Warszawa, 1986.
24. Д.М. Берча, М. Шнайдер, Л.Ю. Хархалис. Тези доповідей III Української наукової конференції з фізики напівпровідників, УНКФН-3, Україна, Одеса. 17-22 червня 2007, С. 37.
25. K.J. Range, J. Pfauntsch, U. Klement, Acta Crystallogr. C., 44, 2196 (1988).
26. J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland, D.J. Williams, Acta Crystallogr., B29, 8 1590 (1973).
27. А.А. Логвиненко, И.М. Спитковский, И.М. Стахира, ФТТ, 16, 9, 2743 (1974).
28. В.М. Гарамус, Я.П. Пилат, В.П. Савчин, А.Х. Исламов, ФТТ, 40, 2, 248 (1998).
29. Ю.М. Оришин, И.М. Стахира, ФТП, 10, 11, 2111 (1976).
30. В.П. Савчин, ФТП, 15, 7, 1430 (1981).
31. Д.М. Берча, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча, М. Шнайдер, ФТП, 31, 11, 1299 (1997).
32. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I. Bercha, M. Sznajder. Phys. Stat. Sol (b), 203, 427 (1997).
33. О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. – М.: Наука, 1986.
34. А.С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. – М.: Наука, 1968.

REALIZATION OF ELEMENTARY ENERGY BANDS AND BRANCHES CONCEPT IN ELECTRON AND PHONON SPECTRA OF CRYSTALS

L.Yu. Kharkhalis, I.V. Bercha, M. Sznajder¹

Institute of Physics and Chemistry of Solid State, Uzhhorod National University,
88000, Uzhhorod, Voloshin str., 54

¹Institute of Physics, University of Rzeszow, Rejtana 16a, 35-310 Rzeszow, Poland

The symmetry and topology of electron and phonon spectra of semiconducting crystals are predicted within the elementary energy bands concept. The actual Wyckoff positions, responsible for the elementary energy bands creating the electron and phonon spectra, are identified. Their comparison allows us to state that if actual positions coincide, then an essential electron-phonon coupling is present in crystals, which can lead to the non-stability of both the electron and phonon subsystems as to their reconstruction.