

Зонная структура и ее генезис из состояний подрешеток в орторомбическом $MgGeN_2$

Ю. М. Басалаев^a, П. В. Демушин, Е. В. Николаева^b, А. В. Силинин

*Кемеровский государственный университет, физический факультет, кафедра
теоретической физики. Россия, 650043, Кемерово, ул. Красная, д. 6.*

E-mail: ^aymbas@kemsu.ru, ^belena_eruk@mail.ru

Статья поступила 23.06.2010, подписана в печать 22.09.2010

Показано что, кристаллическая структура $MgGeN_2$ путем смещения атомов в элементарной ячейке на величины не более 5 % от параметров решетки может быть сведена к суперпозиции «приближенных» высокосимметричных подрешеток Браве. Построены совмещенные зоны Бриллюэна для кристаллической решетки и подрешеток. Представлены результаты вычислений электронного строения $MgGeN_2$ в рамках локального приближения теории функционала плотности. Описано влияние имеющейся «скрытой» симметрии в данном кристалле на зонные спектры.

Ключевые слова: зонные спектры, $MgGeN_2$, зона Бриллюэна, решетка Браве.

УДК: 54-162.2:544.228:544.121.2. PACS: 61.50.Ah.

Введение

Среди соединений $A^{II}B^{IV}X_2^V$ в настоящее время наиболее полно исследовались вещества, для которых в качестве элемента V группы периодической системы элементов выступают фосфор, мышьяк и сурьма [1, 2]. Наряду с этим общая тенденция изменения физических свойств соединений $A^{II}B^{IV}X_2^V$, построенных на введении в их состав атомов азота, указывает на то, что именно среди достаточно многочисленной группы таких веществ можно обнаружить соединения, обладающие такими важными для практических применений свойствами, как большая ширина запрещенной зоны, высокая термическая и химическая стойкость, а также способность к высокоэффективной люминесценции в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Спектры элементарных возбуждений (в том числе зонные спектры) кристаллов, содержащих несколько формульных единиц в элементарной ячейке, имеют, как правило, сложный характер. Представление кристаллов в виде совокупности подрешеток различного типа Браве [3] позволяет описать имеющуюся у них дополнительную, «скрытую» симметрию и предсказать вызванные ею топологические особенности спектров элементарных возбуждений таких кристаллов [4–6].

Изучение симметрии обратного пространства позволяет установить генезис спектров элементарных возбуждений из состояний подрешеток. При перестройке зон Бриллюэна (ЗБ) подрешеток в ЗБ кристалла возникают вырождения двух типов: трансляционные, приводящие к свертыванию ветвей спектров; а также

вырождения, обусловленные более высокой точечной симметрией подрешеток.

В представленной работе с помощью разработанного нами программного комплекса «SubFinder» [7] в $MgGeN_2$ выявлены высокосимметричные подрешетки азота. Построены совмещенные ЗБ для кристаллической решетки и подрешеток. Представлены результаты вычислений из первых принципов электронного строения $MgGeN_2$. Описано влияние имеющейся «скрытой» симметрии в данном кристалле на зонные спектры.

1. Структура и свойства $MgGeN_2$

Как показали исследования порошка $MgGeN_2$, он кристаллизуется в орторомбической сингонии. Его структуру следует представлять как производную от структуры вюрцитита с позиционным упорядочением атомов в катионной решетке и естественной деформацией вдоль оси b , определяемой межатомным взаимодействием во второй координационной сфере. В табл. 1 представлены основные параметры полученного тройного нитрида магния.

Плотность $MgGeN_2$, приведенная в табл. 1, соответствует 4 формульным единицам на элементарную ячейку. Особенности кристаллического строения тройных нитридов типа $A^{II}B^{IV}N_2$ детально исследовались в работе [8], где установлено, что они имеют орторомбическую симметрию с пространственной группой $Pna2_1$ (№ 33 или C_{2v}^9), как и у β -феррита натрия (β - $NaFeO_2$).

Свойства соединения $MgGeN_2$ при $T = 300$ К [2]

Таблица 1

Параметры решетки, Å	Плотность, г/см ³	Микротвердость, кг/мм ²	Удельное сопротивление, Ом·см	Ширина запрещенной зоны, эВ	Полосы поглощения, см ⁻¹	Коэффициент преломления
$a = 5.518$ $b = 6.654$ $c = 5.170$ [8]	4.28	1110 ± 65	—	4.2 [9]	760 620 535 485	2.07

Рассмотрим кристалл на предмет выявления высокосимметричных подрешеток. В MgGeN_2 кристаллическая решетка относится к простому ромбическому типу Браве (Γ_o) с параметрами, приведенными в табл. 1. Элементарная ячейка (рис. 1) содержит 16 атомов, которые можно отнести к четырем группам: Mg, Ge, N1 и N2, каждая из которых состоит из четырех трансляционно неэквивалентных атомов. То есть в данном случае мы имеем 16 «точных» Γ_o -подрешеток с пространственными периодами, совпадающими с кристаллическими. Однако если приближенно (с погрешностью не более 5 %) переместить атомы азота в более симметричные позиции, то четыре Γ_o -подрешетки N1 и четыре Γ_o -подрешетки N2 объединяются в две базентрированные ромбические (Γ_o^c) подрешетки, при этом пространственный период подрешетки вдоль оси y вдвое меньше соответствующего пространственного периода кристаллической решетки, а периоды вдоль осей x и z совпадают с кристаллическими.

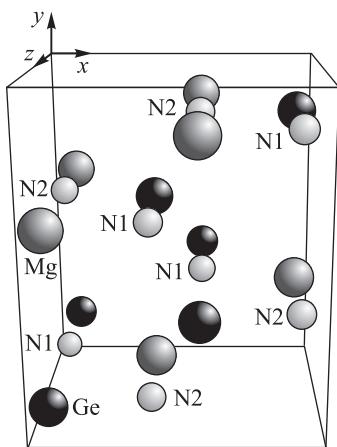


Рис. 1. Элементарная ячейка MgGeN_2

Для характеристики степени естественной деформации решеток тройных нитридов было введено новое понятие «орторомбического расширения» $\delta_r = (\sqrt{3}/2 - a_r/b_r)$, аналогичное понятию тетрагонального сжатия $\delta_{ch} = (2 - c/a)$ в соединениях $A^{II}B^{IV}X_2^V$ со структурой халькопирита [2]. Если описывать халько-

пирит в ромбической установке, между величинами δ_r и δ_{ch} выявляется связь: $\delta_{ch} = 2 - 2\sqrt{2\delta_r^2 - 2\delta_r\sqrt{3}} + 1$. Обнаруженная сравнительно высокая величина δ_r в кристаллической решетке MgGeN_2 может быть объяснена сильным поляризующим действием атомов Mg и соответственно значительной степенью ионности межатомных связей. Экспериментальная оценка величины эффективных зарядов в узлах решетки MgGeN_2 основана на применении метода ядерного гамма-резонанса. В этих экспериментах изотоп Fe^{57} вводился в концентрации около 1 ат.% в MgGeN_2 путем диффузационного отжига смеси нитридов и железа при $T \approx 1170^\circ\text{C}$. На основании оценок электронной плотности на ядрах Fe^{57} в порошках MgGeN_2 с плотностью в других соединениях $A^{II}B^{IV}X_2^V$ [10] было сформулировано заключение о том, что в MgGeN_2 атомы азота несут сравнительно высокий отрицательный эффективный заряд и, следовательно, связь в тройных нитридах становилась в значительной мере поляризованной.

Микротвердость MgGeN_2 измерена на прессованных образцах указанных соединений (давление 70 Кбар, температура 700 и 1400°C соответственно) при остаточной пористости вещества ниже 3%. Микротвердость тройных нитридов превзошла аналогичный параметр всех ранее изученных соединений $A^{II}B^{IV}X_2^V$ [11, 2]. При комнатной температуре порошки MgGeN_2 оказались устойчивыми к воде, HCl , HNO_3 и H_2SO_4 . Растворение нитридов в HF протекает с образованием в осадке MgF_2 , а в щелочах — с выделением аммиака. Нагрев в нормальной воздушной среде вызывает окисление MgGeN_2 при $T > 700^\circ\text{C}$.

Анализ формы зависимости коэффициента оптического поглощения для MgGeN_2 показал, что в этом соединении имеют место прямые разрешенные переходы с шириной запрещенной зоны $E_g^{\text{dir}} = 4.2 \pm 0.1$ эВ при $T = 300$ К. В области $h\nu < 4.2$ эВ наблюданное поглощение приписано уровням дефектов [9]. Для тройных нитридов изучалось также оптическое поглощение в области 2–25 мкм, и при этом сообщается, что основная полоса поглощения в MgGeN_2 (около 760 см^{-1}) оказывается близкой к полосе нитрида германия (около 750 см^{-1}). В литературе [11] также указа-

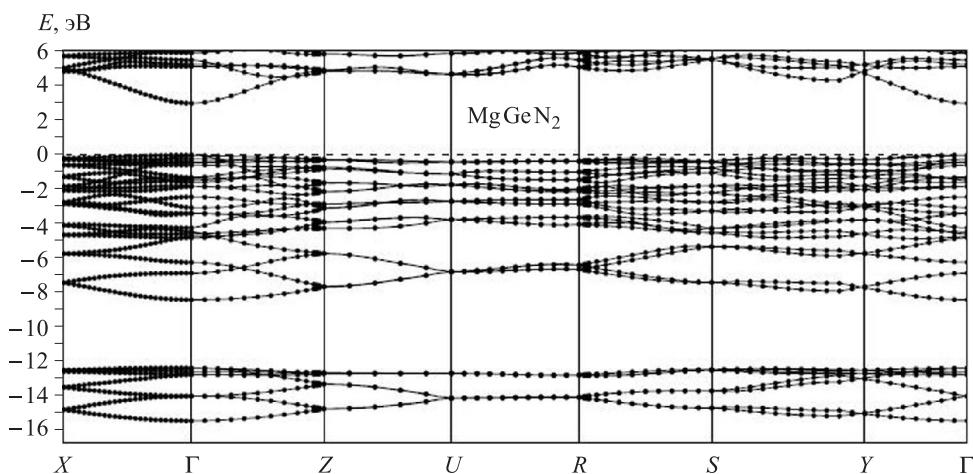


Рис. 2. Зонная структура MgGeN_2

зано на экспериментальное обнаружение фотолюминесценции порошкообразного $MgGeN_2$ в активированном состоянии. В спектре излучения $MgGeN_2 : Mn$ имеется полоса с максимумом при 2.03 эВ (300 K).

2. Зонная структура $MgGeN_2$

Зонная структура $MgGeN_2$ вычислялась в рамках локального приближения теории функционала плотности [13] с использованием сохраняющих норму атомных псевдопотенциалов, генерированных программой PWscf [14] с параметрами Педью–Цангера. Кинетическая энергия обрывалась на 70.0 Ry, что дает в разложении порядка 11 409 плоских волн и обеспечивает сходимость по полной энергии не хуже 10^{-7} Ry. Результаты вычислений представлены на рис. 2.

Для кристаллов $MgGeN_2$ абсолютный минимум зоны проводимости и абсолютный максимум валентной зоны реализуются в точке Γ , что находится в соответствии с экспериментом по исследованию края оптического поглощения [2, 9]. Величина вычисленной нами ширины прямой запрещенной зоны в $MgGeN_2$ составляет 3.01 эВ. Заниженное теоретическое значение по сравнению с приведенным в табл. 1 обусловлено известными погрешностями метода функционала плотности. Характерной особенностью строения вершины валентной зоны $MgGeN_2$ является наличие большого числа локальных максимумов в двух взаимно перпендикулярных направлениях $\Gamma-Z$ и $\Gamma-X$, которые будут давать большое число прямых и непрямых переходов из валентной зоны в зону проводимости.

Анализ парциальных вкладов плотности состояний атомов, образующих $MgGeN_2$ (рис. 3), показывает, что нижняя связка валентных зон в интервале энергий от –12 до –16 эВ образована преимущественно из s -состояний аниона (N), так же как и для соединений семейства халькопирита, но имеет трехпиковую структуру, обусловленную наличием в составе

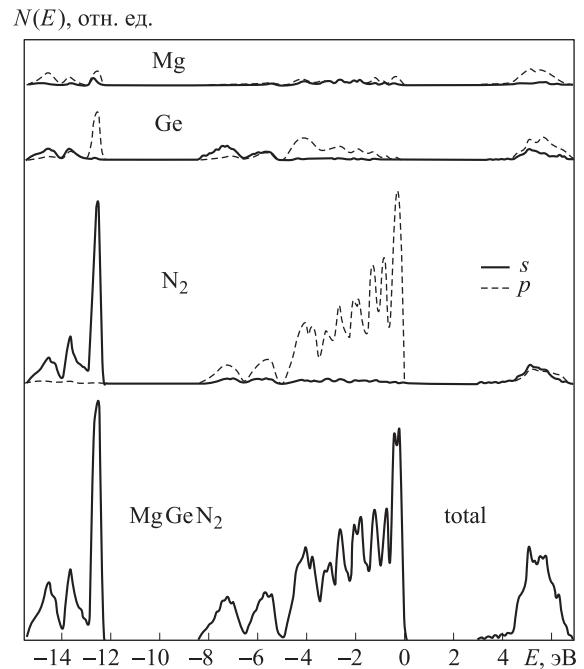


Рис. 3. Полная и парциальные плотности состояний $MgGeN_2$

$MgGeN_2$ двух неэквивалентных атомов N. Наиболее интенсивный пик в этой связке в области –12.5 эВ содержит вклады p -состояний атомов Ge, что характеризуется sp^3 -гибридизацией в рассматриваемых соединениях с тетраэдрической координацией атомов. Верхняя полоса валентной зоны от –8 эВ и выше является непрерывной и формируется в основном из p -состояний атомов азота. Уровни энергии, имеющие sp^3 -гибридизованные состояния атомов Ge и N, расположены в интервале от –8 до –6 эВ. Дно зоны проводимости содержит вклады преимущественно p -состояний катионов Mg и Ge, к которым примешиваются вклады s -состояний аниона N.

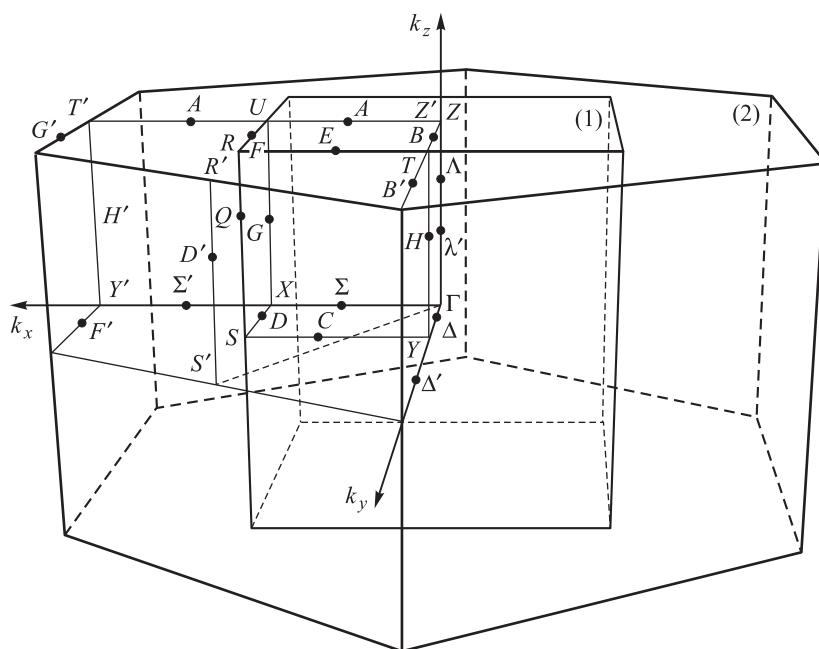


Рис. 4. Зона Бриллюэна кристаллической решетки (1) и «приближенных» Γ_o^c -подрешеток азота (2) $MgGeN_2$

3. Влияние симметрии подрешеток на зонный спектр

Влияние «скрытой» симметрии подрешеток на спектры элементарных возбуждений можно проследить путем построения ЗБ кристалла и соответствующих ему подрешеток. На рис. 4 представлены ЗБ кристалла и подрешетки азота $MgGeN_2$. Для данной сингонии ЗБ кристаллической решетки имеет вид прямоугольного параллелепипеда (обозначена на рис. 4 цифрой 1), ЗБ для «приближенных» Γ_o^c -подрешеток азота — прямая призма, имеющая в основании неправильный шестиугольник (2) с объемом в 4 раза больше объема ЗБ кристаллической решетки.

При трансляции симметричных точек и линий ЗБ подрешеток на соответствующие векторы элементарных трансляций кристалла и их линейные комбинации можно получить перестройку ЗБ подрешеток, построить таблицы сопоставления звезд волновых векторов подрешеток и кристалла и на основе этого предсказать, как будут «сворачиваться» спектры элементарных

возбуждений подрешеток в ЗБ кристалла. Ниже представлен случай, когда в кристалле с трансляционной симметрией простого ромбического типа Браве можно выделить базоцентрированную (табл. 2) ромбическую подрешетку. На рис. 4 все точки и линии обозначены в соответствии с [12].

Рассмотрим связи валентных зон, которые согласно рис. 3 обусловлены преимущественно подрешеткой азота. Как видно из рис. 2 и табл. 2, в центр ЗБ кристалла попадает точка Y' ЗБ подрешетки, так как граница ЗБ кристалла в направлениях $\Sigma(k_x, 0, 0)$ находится на середине линий $(\Gamma - Y')$. В точку Z попадает точка T' , так как граница ЗБ кристалла в направлении A ($k_x, 0, k_z$) находится на середине линии $(Z - T')$. Следовательно, в точках X , U ЗБ кристалла будет происходить «свертка» зонного спектра подрешетки, что и можно наблюдать на рис. 2. «Сбор» зонного спектра азота из ЗБ его подрешетки в ЗБ кристалла и получение итогового результата, приведенного на рис. 2 с учетом всех точек ЗБ, менее нагляден и должен

Таблица 2

Разложение неприводимых звезд Γ_o^c -подрешетки по неприводимым звездам Γ_o -кристалла

Решетка кристалла		Подрешетка	
Тип звезды	Векторы звезды (ед. 2π)	Тип звезды	Векторы звезды (ед. 2π)
Γ	(0; 0; 0)	Γ'	(0; 0; 0)
		Y'	(1/a; 0; 0)
X	(1/(2a); 0; 0)	S'	(1/(2a); 1/b; 0)
		Σ'_0	(1/(2a); 0; 0)
Y	(0; 1/(2b); 0)	Δ'_0	(0; 1/(2b); 0)
Z	(0; 0; 1/(2c))	T'	(0; 1/b; 1/(2c))
		Z'	(0; 0; 1/(2c))
U	(1/(2a); 0; 1/(2c))	R'	(1/(2a); 1/b; 1/(2c))
		A'_0	(1/(2a); 0; 1/(2c))
Δ	(0; μ/b ; 0), $-1/2 < \mu < -b^2/(4a^2)$	Δ'	(0; μ/b ; 0), $-1/2 < \mu < -b^2/(4a^2)$
		Δ'	(0; μ/b ; 0), $1/2 < \mu < 1 - b^2/(4a^2)$
		F'	(1/a; μ/b ; 0), $-1/2 < \mu < -b^2/(4a^2)$
		F'	(1/a; μ/b ; 0), $1/2 < \mu < 1 - b^2/(4a^2)$
Δ	(0; μ/b ; 0), $-b^2/(4a^2) < \mu < 0$	Δ'	(0; μ/b ; 0), $-b^2/(4a^2) < \mu < 0$
		Δ'	(0; μ/b ; 0), $1 - b^2/(4a^2) < \mu < 1$
		Δ'	(0; μ/b ; 0), $-1 - b^2/(4a^2) < \mu < -1$
		F'	(1/a; μ/b ; 0), $-b^2/(4a^2) < \mu < 0$
Δ	(0; μ/b ; 0), $0 < \mu < b^2/(4a^2)$	Δ'	(0; μ/b ; 0), $0 < \mu < b^2/(4a^2)$
		Δ'	(0; μ/b ; 0), $1 < \mu < 1 + b^2/(4a^2)$
		Δ'	(0; μ/b ; 0), $-1 < \mu < -1 + b^2/(4a^2)$
		F'	(1/a; μ/b ; 0), $0 < \mu < b^2/(4a^2)$
Δ	(0; μ/b ; 0), $b^2/(4a^2) < \mu < 1/2$	Δ'	(0; μ/b ; 0), $b^2/(4a^2) < \mu < 1/2$
		Δ'	(0; μ/b ; 0), $-1 + b^2/(4a^2) < \mu < -1/2$
		F'	(1/a; μ/b ; 0), $b^2/(4a^2) < \mu < 1/2$
		F'	(1/a; μ/b ; 0), $-1 + b^2/(4a^2) < \mu < -1/2$
Λ	(0; 0; μ/c), $-1/2 < \mu < 1/2$	Λ'	(0; 0; μ/c), $-1/2 < \mu < 1/2$
		H'	(1/a; 0; μ/c), $-1/2 < \mu < 1/2$
Σ	(0; μ/a ; 0), $-1/2 < \mu < 0$	Σ'	(0; μ/a ; 0), $-1/2 < \mu < 0$
		Σ'	(0; μ/a ; 0), $1/2 < \mu < 1$
Σ	(0; 0; μ/a), $0 < \mu < 1/2$	Σ'	(0; 0; μ/a), $0 < \mu < 1/2$
		Σ'	(0; 0; μ/a), $-1 < \mu < -1/2$
G	(1/(2a); 0; μ/c), $-1/2 < \mu < 1/2$	D'	(1/(2a); 1/b; μ/c), $-1/2 < \mu < 1/2$

проводится с использованием табл. 2 и рис. 4. В равной мере рис. 2 может быть «развернут» в ЗБ подрешетки азота, где число зон окажется меньше.

Авторы выражают благодарность за обсуждение результатов доктору физ.-мат. наук, профессору А. С. Поплавному.

Работа выполнена в рамках целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» 2009–2010 гг. (рег. № 2.1.1/1230).

Список литературы

1. Whitney E.D., Giese R.F. // J. Inorg. Chem. 1971. **10**, N 5. P. 1090.
2. Дубровский Г.Д. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1973.
3. Поплавной А.С., Силинин А.В. // Кристаллография. 2005. **50**, № 5. С. 782.
4. Поплавной А.С. // Материаловедение. 2005. № 9. С. 2.
5. Поплавной А.С., Силинин А.В. // Изв. вузов. Физика. 2006. **49**, № 5. С. 21.
6. Поплавной А.С. // Изв. вузов. Физика. 2008. **51**, № 7. С. 31.
7. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ «SubFinder» № 2009611937 от 15.04.2009.
8. Греков Ф.Ф., Дубровский Г.П., Зыков А.М. // Неорган. мат-лы. 1979. **15**, № 11. С. 1965.
9. Волгин Ю.Н., Греков Ф.Ф., Дубровский Г.П. и др. // Тройные полупроводники $A^{II}B^{IV}C_2^V$ и $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. Кишинев, 1972.
10. Вейц Б.Н., Григалис В.Я., Лисин Ю.Д. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Физ.-техн. науки. 1969. № 2. С. 60.
11. Shay J.L., Wernick J.L. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford, 1975.
12. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп: Справочное руководство. М., 1986.
13. Jones R.O., Gunnarsson O. // Rev. Mod. Phys. 1989. **61**, N 3. P. 689.
14. Baroni S., Dal Corso A., Gironcoli S. de, Giannozzi P. // <http://www.pwscf.org>.

Zone structure and its genesis from states of sublattices in orthorhombic $MgGeN_2$

Yu. M. Basalaev^a, P. V. Demushin, E. V. Nikolaeva^b, A. V. Silinin

Department of Theoretical Physics, Faculty of Physics, Kemerovo State University, Kemerovo 650043, Russia.
E-mail: ^aymbas@kemsu.ru, ^belena_eruk@mail.ru.

Crystalline structure of $MgGeN_2$ with help of small shifts of atoms in unit cell (within the limits of 5% lattice constants) may be presented as superposition of high symmetry Bravais sublattices. Sublattices Brillouin zones for crystals lattice and «approximate» sublattices have been constructed. $MgGeN_2$ electronic structure calculations with help of density functional theory (DFT-LDA) have been made. Influence of «hidden» symmetry in this crystal on its zone spectra has been described.

Keywords: zone spectra, $MgGeN_2$, Brillouin zone, Bravais lattice.

PACS: 61.50.Ah.

Received 23 June 2010.

English version: Moscow University Physics Bulletin 1(2011).

Сведения об авторах

1. Басалаев Юрий Михайлович — докт. физ.-мат. наук, доцент, доцент; тел.: (3842) 58-31-95, e-mail: ymbas@kemsu.ru.
2. Демушин Павел Владимирович — соискатель; тел.: (3842) 58-31-95, e-mail: pavel@kemsu.ru.
3. Николаева Елена Владимировна — аспирантка; тел.: (3842) 58-31-95, e-mail: elena_eruk@mail.ru.
4. Силинин Антон Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (3842) 58-31-95, e-mail: silinin@kemsu.ru.