

Наблюдаемое различие оцененного и экспериментально определенных значений удельного сопротивления, а также уменьшение удельного сопротивления с увеличением плотности образцов может быть объяснено малым числом контактов между наночастицами и существованием на их поверхности изолирующего слоя лигандов.

Значение ЭДС Холла, измеренное на образцах, приготовленных без прессования, является эффективным значением и сложным образом учитывает геометрическую структуру путей протекания тока через образец, количество и взаимное расположение контактных областей, приходящихся на одну частицу.

Таким образом, мы впервые получили стабильные наночастицы никеля, характеристики элек-

тронного переноса в которых не зависят от температуры, что позволяет далее рассматривать использование их в современной электронике в качестве проводников с новыми свойствами.

Литература

1. Абрикосов, А. А. Основы теории металлов / А. А. Абрикосов. – М.: Наука, 1987. – С. 519.
2. Губин, С. П. Химия кластеров – достижения и перспективы / С. П. Губин // Журнал Всес. хим. об-ва Менделеева. – 1987. – Т. 32, № 1. – С. 3-11.
3. Кучис, Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования / Е. В. Кучис. – М.: Радио и связь. – 1990. – С. 264. Реферат к статье.

УДК 538.911:544.225.2

А. В. Кособуцкий, А. С. Поплавной, А. В. Силинин

КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ СЛОЖНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СОСТОЯНИЙ ИХ ПОДРЕШЕТОК

Исследован генезис спектров элементарных возбуждений кристаллов, составленных из подрешеток кубической сингонии. Методами теории групп зоны Бриллюэна (ЗБ) подрешеток перестроены в ЗБ кристаллов, установлены вырождения, обусловленные свертыванием ветвей спектра. Гамильтониан кристалла представляется в виде суммы гамильтонианов подрешеток и оператора возмущений, предлагаются простейшие модели для учета гибридизации. Для представления зонных спектров подрешеток в единой энергетической шкале обсуждаются проблемы истинного положения зонных спектров кристаллов. Предлагаемые подходы продемонстрированы на примере кристалла MgO.

Сложные кристаллические структуры можно рассматривать как совокупность вложенных друг в друга трансляционно совместимых подрешеток Браве, относящихся к одинаковым или различающимся сингониям. Составляющие кристалл подрешетки определяют его физические и физико-химические свойства. В [1, 2] предложен метод подрешеток для исследования химической связи в преимущественно ионных кристаллах. Его применение позволило установить принципиально новые особенности химической связи, обусловленные трансляционной и точечной симметрией подрешеток. Исследование генезиса энергетических зон из подрешеточных состояний представлено в [3] для оксидов и сульфидов щелочноземельных металлов, образованных одинаковыми по симметрии границированными кубическими (ГЦК) подрешетками анионов и катионов и в [4] для сульфидов щелочных металлов с решеткой антифлюорита, образованных разными по симметрии подрешетками (анионы образуют ГЦК-подрешетку, в которую

помещена простая кубическая (ПК) подрешетка катионов). Последний случай интересен тем, что ЗБ кристалла и подрешеток, относящихся к различным типам решеток Браве, также различны, что приводит к необходимости перестраивать ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла. В качестве примеров более сложных структур можно привести 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.

Геометрические и кристаллографические аспекты построения сложных кристаллов из подрешеток Браве рассмотрены в работе [5]. Метод исследования генезиса спектров элементарных возбуждений в кристаллах, основанный на анализе симметрии подрешеток, изложен в [6]. Поскольку примитивная ячейка кристалла вмещает в себя примитивные ячейки всех подрешеток, объем ее ЗБ меньше либо равен объему ЗБ любой подрешетки, при этом наибольшей оказывается ЗБ подрешетки с наименьшим объемом элементарной ячейки. Из-за трансляционной совместимости всех подрешеток 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 $n_i (L|S)$ – целые числа, $\vec{A}_i(\Gamma_L)$ – векторы обратной решетки. При перестройке ЗБ подрешеток в ЗБ кристалла необходимо принять во

внимание точечную симметрию, которая может оказаться выше для подрешетки по отношению к кристаллу. В таком случае необходимо провести разложение неприводимых представлений групп симметрии подрешетки по неприводимым представлениям группы симметрии кристалла. 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 кристалла 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 сла-

бой 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 всем различным 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.

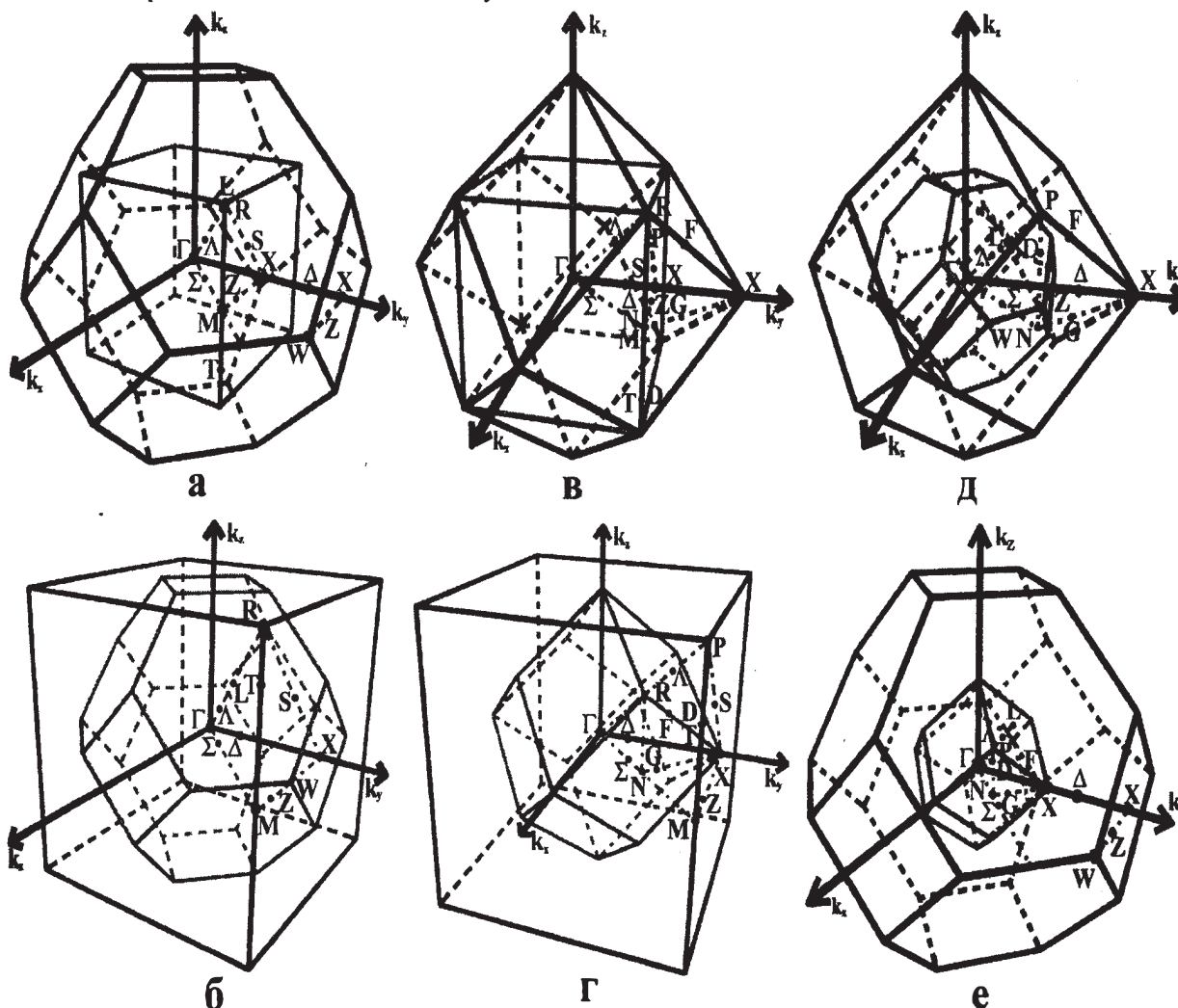


Рис. 1. ЗБ кристаллов и подрешеток кубической сингонии для различных сочетаний типов решетки Браве: а) ПК решетка и ГЦК подрешетка; б) ГЦК решетка и ПК подрешетка; в) ПК решетка и ОЦК подрешетка; г) ОЦК решетка и ПК подрешетка; д) ГЦК решетка и ОЦК подрешетка; е) ОЦК решетка и ГЦК подрешетка

Как показано в [1, 2], формирование некоторых особенностей электронной плотности обусловлено дальнедействующим взаимодействием одинаковых атомов подрешеток. В качестве величины, характеризующей связь подрешеток, использована разностная плотность, полученная как результат вычитания из кристаллической электронной плотности плотностей всех подрешеток. На основании анализа разностной плотности в [1, 2] делается вывод о слабой подрешеточной гибридизации в преимущественно ионных кристаллах. Если в катионную подрешетку входят щелочные или щелочноземельные металлы, то валентная электронная плотность формируется в основном состояниями аниона, и для этого случая справедливо соотношение:

$$|\rho_{cr}| \approx |\rho_A| \gg |\rho_{Me}| > |\Delta\rho|, \quad (2)$$

где ρ_{cr} , ρ_A , ρ_{Me} , $\Delta\rho$ – соответственно валентные электронные плотности кристалла, аниона, металла, разностная плотность. Поэтому следует ожидать, что зонные энергетические состояния кристалла близки к энергетическим состояниям подрешеток, а гибридизационные эффекты между подрешетками могут быть учтены по теории возмущений.

Пусть кристалл состоит из k подрешеток Браве. Представим гамильтониан кристалла в форме:

$$H_{cr} = \hat{T} + \sum_{s=1}^k \hat{V}_s + \Delta W_S, \quad (3)$$

где $\hat{T}$ – оператор кинетической энергии электронной подсистемы, $\hat{V}_s$ – оператор потенциальной энергии s -й подрешетки, включающий в себя кулоновскую, обменную и корреляционную составляющие, ΔW_{LS} – возмущение, обусловленное гибридизационными эффектами между подрешетками. Операторы $\hat{V}_s$ могут быть определены путем проведения самосогласованных зонных расчетов для каждой подрешетки, ΔW_{LS} – из разностной плотности $\Delta\rho$, при наличии расчетов электронной плотности для полного кристалла. В этом случае вычисления имеют смысл только для установления генезиса энергетических зон из подрешеточных состояний. Если же ставится задача о вычислении зонной структуры кристалла с использованием гамильтониана (2), то тогда необходимо разработать метод расчета ΔW_{LS} из каких-либо модельных представлений.

В случае малой величины гибридизации подрешеток, их зонные спектры дают хорошее нулевое приближение к зонному спектру кристалла [3, 4]. Для дальнейшего уточнения необходимо вычислить матричные элементы $\langle \psi_s | \Delta W_{LS} | \psi_s \rangle$, где ψ_s – волновая функция s -й подрешетки и диагонализиро-

вать гамильтониан (2) в базисе функций подрешеточных состояний.

При решении задачи с гамильтонианом (2) с использованием псевдопотенциалов возникает вопрос о представлении зонных спектров подрешеток в единой энергетической шкале, что связано с вычислением диагональных слагаемых гамильтониана в базисе плоских волн. Проблема состоит в неопределенности значений форм-факторов локальной части псевдопотенциала $V_{ps,loc}(\vec{G})$ и фурье-образа

кулоновского потенциала $V_H(\vec{G})$ кристалла или подрешетки при нулевых значениях векторов обратной решетки $\vec{G}$. В большинстве расчетов зонной структуры кристаллов в базисе плоских волн этими неопределенностями пренебрегают (авторам известна лишь одна работа [7], относящаяся к данному вопросу), что приводит к однородному сдвигу зонного спектра. Важнейшие параметры электронной структуры кристалла при этом не изменяются – сохраняются относительное значение энергий и структура волновых функций. Однако для некоторых задач, например при оценке разрыва энергетических зон на границах гетеропереходов, абсолютное положение зон имеет существенное значение. К числу таких задач относится и случай установления единой энергетической шкалы для подрешеток кристалла. Решить проблему вычисления истинных значений матричных элементов гамильтониана помогает то обстоятельство, что хотя по отдельности пределы $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{ps,loc}(\vec{G})$ и $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_H(\vec{G})$ расходятся, совместное рассмотрение этих величин в виде предела

$$\Delta V = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} [V_{ps,loc}(\vec{G}) + V_H(\vec{G})] \quad (4)$$

приводит к конечному значению.

Выделяя в выражении для $V_{ps,loc}(\vec{G})$ чисто кулоновскую расходимость и комбинируя ее с выражением для $V_H(\vec{G})$, получаем дальнейшую проблему для расчета ΔV , состоящую в вычислении интеграла

$$\delta V_h = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}) - Z_v / \Omega_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (5)$$

где $\rho(\vec{r})$ – валентная электронная плотность, Z_v – валентный заряд элементарной ячейки кристалла; интегрирование ведется по объемам элементарной ячейки Ω_0 и всего кристалла Ω . В атомной системе единиц δV_h численно совпадает с величиной среднего потенциала, обусловленного положительным зарядом, распределенным периодически с плотностью $\rho(\vec{r})$ и отрицательно заряженным фоном с постоянной плотностью Z_v / Ω_0 . Обозначим $\rho_c(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - Z_v / \Omega_0$. Рассматриваемое зарядовое распределение является электронейтральным.

Стоит отметить нетривиальность задачи вычисления среднего потенциала, что является следствием проблемы вычисления потенциала бесконечного кристалла, определяемого выражением:

$$V(\vec{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho_c(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{\vec{a}} \int_{\Omega_0} \frac{\rho_c(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' + \vec{a} - \vec{r}|}. \quad (6)$$

Суммирование в (6) производится по всем векторам решетки $\vec{a}$. Условиями абсолютной сходимости суммы в данном выражении являются электронейтральность кристалла, отсутствие дипольного момента и отличное от нуля значение квадрупольного момента $\rho_c(\vec{r})$. Данные условия являются необходимыми и достаточными и приводят к следующему выражению для среднего потенциала:

$$\bar{V} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} V(\vec{r}) d\vec{r} = -\frac{2\pi}{3\Omega_0} \int_{\Omega_0} r^2 \rho_c(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (7)$$

Как отмечается в литературе (например [8, 9]), значение (7) зависит от способа выбора элементарной ячейки, которое может быть проведено неограниченным числом способов. Кроме того, неопределенным остается выбор начала координат в элементарной ячейке. Эти причины заставляют некоторых авторов считать величину среднего потенциала кристалла неопределенной [8], других – использовать (7) только для оценки $\bar{V}$ [9]. В последнем случае авторы опираются на экспериментальные данные по определению $\bar{V}$ с помощью методов электронной голографии. В последнее время развивается теоретический подход к вычислению кристаллического потенциала [10], согласно которому (7) характеризует влияние бесконечно удаленных границ кристалла, и эта величина должна вычитаться из (6), чтобы получить истинное объемное решение, не зависящее от границ. При этом всегда будет выполняться $\bar{V} = 0$, однако наличие экспериментальных данных не позволяет легко согласиться с этим подходом.

Непосредственно из уравнения Пуассона искомая величина δV_h выражается следующим образом:

$$\delta V_h = V_h(0) = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{4\pi \rho_c(\vec{G})}{G^2}. \quad (8)$$

Значение (8) неопределенно, так как в силу электронейтральности $\rho_c(0) = 0$ избавиться от неопределенности в (8) можно, если в выражении для $\rho_c(\vec{G})$ разложить в ряд экспоненту, тогда выполнение тех же условий, которые определяют сходимость (6), также приводит к формуле (7) [8]. Можно получить другой способ вычисления δV_h из фор-

мулы (8), если разложить $\rho_c(\vec{G})$ в ряд по G^2 : $\rho_c(\vec{G}) = \rho_c(0) + \beta G^2 + \dots = \beta G^2 + \dots$. Подставив это разложение в (8), получим:

$$\delta V_h = 4\pi\beta, \quad \beta = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{d}{d(G^2)} \rho(\vec{G}) = \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{1}{2G} \frac{d}{d\vec{G}} \rho_c(\vec{G}). \quad (9)$$

Вычисление среднего потенциала по формуле (9) свободно от недостатков (7), и эту величину трудно связать с какими-либо граничными условиями, однако данный метод, насколько известно, не обсуждался в литературе. Причиной, очевидно, является невозможность вычисления β для реального кристалла в силу дискретности значений функции $\rho(\vec{G})$. В данной работе эта трудность обходится с помощью аппроксимации кристаллической электронной плотности суммой центрированных атомных плотностей нейтральных атомов:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{a}, i, \alpha} \rho_i(\vec{r} - \vec{a} - \vec{r}_{i\alpha}), \quad (10)$$

где плотность i -го атома $\rho_i(\vec{r})$ определяется посредством аналитического представления псевдофункций, получаемых из атомных расчетов. Аналитическое выражение для приближенной кристаллической плотности в свою очередь допускает аналитическое вычисление δV_h по формуле (9).

В соответствии с изложенной методикой, нами получены необходимые расчетные формулы, составлены пакеты программ и проведены вычисления зонного спектра MgO. В качестве нулевого приближения рассматривается зонный спектр электронейтральных подрешеток магния и кислорода. Вычисления зонной структуры, валентных электронных плотностей кристалла MgO, подрешеток магния и кислорода выполнены по методу функционала плотности с использованием псевдопотенциалов [11]. Возмущение ΔW_{LS} , обусловленное гибридизацией подрешеток, вычислялось двумя способами – из разностной плотности $\Delta\rho$, путем решения уравнения Пуассона и на основе простейшей модели точечных кулоновских зарядов ионов магния и кислорода. Результаты расчетов представлены в таблице 1. В этой таблице НВЗ и ВВЗ – ширины соответственно нижней и верхней валентных подзон, ВВЗ(L-L) и ВВЗ(X-X) – соответствующие ширины в точках L и X зоны Бриллюэна, $\Delta E(VZ)$ – полная ширина валентной зоны, E_g – ширина запрещенной зоны.

Энергетические параметры валентной и запрещенной зон

Таблица 1

Кристалл и возмущенные состояния подрешеток	Энергетические интервалы, Эв					
	НВЗ	ВВЗ	ВВЗ(L-L)	ВВЗ(X-X)	$\Delta E(VZ)$	E_g
Кристалл MgO	1.53	4.63	3.75	2.78	17.86	4.26
Нейтральная подрешетка кислорода	0.82	2.35	2.12	1.33	17.01	9.10
Возмущение подрешеток разностной плотностью $\Delta\rho$	0.97	3.06	2.75	1.74	17.31	5.81
Возмущение подрешеток кулоновским потенциалом ($\pm 1e$)	0.84	2.43	1.64	1.59	17.26	8.46
Возмущение подрешеток кулоновским потенциалом ($\pm 2e$)	0.97	3.47	1.21	2.59	17.63	6.49

Как видно из таблицы 1, параметры валентной зоны нейтральной подрешетки кислорода, за исключением $\Delta E(VZ)$, практически вдвое занижены по сравнению с соответствующими параметрами MgO. Учет гибридизации подрешеток на основе вычисленной разностной плотности существенно улучшает значение ширины запрещенной зоны, однако ширины разрешенных валентных подзон возмущенной подрешетки кислорода практически на 1 Эв занижены по сравнению с соответствующими ширинами зон в кристалле. Причина этого расхождения, возможно, обусловлена некорректностью учета обмена и корреляции в гибридизации подрешеточных состояний за счет применения уравнения Пуассона.

В качестве наиболее простой модели оператора ΔW_{LS} мы выбрали модель передачи заряда между двумя точечными центрами – ионами магния и кислорода. Результаты вычислений на основе этой модели представлены в двух последних строках таблицы. Видно, что в рамках этой простой модели при полной передаче электронов от магния к кислороду (заряды центров $\pm 2e$, последняя строка таблицы) имеет место хорошее согласие между величинами ВВЗ и ВВЗ(X-X) кристалла и возмущенной подрешетки кислорода. Наихудшее согласие наблюдается для величины ВВЗ(L-L). Это погрешность, вероятнее всего, связана с неучетом поляризации ионов магния и кислорода.

Литература

1. Журавлев, Ю. Н. Роль подрешеток в формировании химической связи преимущественно ионных кристаллов / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // ЖСХ. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 861-867.
2. Журавлев, Ю. Н. Распределение валентной электронной плотности в преимущественно ионных кристаллах с различающимися подрешетками Браве / Ю. Н. Журавлев, А. С. Поплавной // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 1. – С. 37-41.
3. Басалаев, Ю. М. Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в оксидах и сульфидах щелочноземельных металлов / Ю. М. Басалаев, Ю. Н. Журавлев, А. В. Кособуцкий, А. С. Поплавной // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 826-829.
4. Журавлев Ю. Н. Генезис энергетических зон из подрешеточных состояний в сульфидах щелочных металлов с решеткой антифлюорита / Ю. Н. Журавлев, А. В. Кособуцкий, А. С. Поплавной // Изв. вузов. Физика. – 2005. – № 2. – С. 30-34.
5. Поплавной, А. С. Подрешетки в кристаллах / А. С. Поплавной, А. В. Силинин // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 791-796.
6. Поплавной, А.С. Симметрия подрешеток и физико-химические свойства кристаллов / А. С. Поплавной // Доклады Девятой Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах». – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004. – Т. 1. – С. 447-451.
7. Euwema, R. N. The absolute positions of calculated energy bands / R. N. Euwema, G. T. Surratt // J. Phys. Chem. Solids. – 1975. – V. 36, № 2. – P. 67-71.
8. Kleinman, L. Comment on the average potential of a Wigner solid / L. Kleinman // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 24, № 12. – P. 7412-7414.
9. Kim, M. Y. Ab-initio LDA Calculations of the Mean Coulomb Potential V_0 in Slabs of crystalline Si, Ge and MgO / M. Y. Kim, J. M. Zuo, J. C. H. Spence // Phys. stat. sol. (a). – 1998. – V. 166. – P. 445-451.
10. Холопов, Е. В. Проблемы сходимости кулоновских и мультипольных сумм в кристаллах / Е. В. Холопов // УФН. – 2004. – Т. 174, № 10. – С. 1033-1060.
11. Bachelet, G. B. Pseudopotentials that work: from H to Pu / G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26, № 8. – P. 4199-4228.