

УДК 548.3:534.01:339.123

©1993

## ГЕНЕЗИС СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ С $(SA \times SA \times SA)$ -СВЕРХРЕШЕТКОЙ

*И.И.Небола, А.Ф.Иваняс, В.Я.Киндрат*

Проведено описание структуры кристаллов с  $(za \times za \times za)$ -сверхрешетками ( $s = 2$  и 4) в концепции сверхпространственной симметрии. В качестве протокристалла, характеризующего однородным распределением атомов, рассматривалась простая кубическая решетка. Проанализированы совокупности векторов модуляции, их разложения по звездам, а также особенности массовых модулирующих добавок для реальных кристаллических структур. С учетом обобщенной симметрии записаны уравнения движения для колебаний решетки, рассмотрены динамические матрицы таких кристаллов.

Теория конденсированного состояния характеризуется изобилием моделей, отображающих те или иные стороны этого хорошо изученного, но не до конца познанного объекта. Модели кристаллического состояния, как правило, базируются на принципе наличия симметричной инвариантности. Развитие конкретного содержания этого принципа приводит к трансформации фундаментальных критериев, на которых формируются различные модели. Так, наличие точечной и пространственной инвариантности структуры и физических свойств кристаллов приводит к распределению всей их совокупности по 14 типам решеток Браве, а их симметричное описание осуществляется одной из 230 пространственных групп. Каждому кристаллу присущи своя (групповая) метрика и масштаб трехмерного пространства положений атомов. Такое «узкое» пространственное понимание симметрии не допускает изменения метрики и масштаба индивидуальной функции носителя.

Моделирование фазовых превращений в теории Ландау инспирировало привлечение дополнительного физического параметра (параметра порядка) в симметричное описание, что содействовало изучению свойств низкосимметричных фаз исходя из симметрии высокосимметричной (пра-фаза) [1]. Последовательное включение в симметричное описание дополнительных физических параметров (спина, цвета, фазы и т.д.) привело к теории цветной симметрии [2] и концепции сверхпространственной симметрии [3]. Последняя оказалась весьма плодотворной для построения  $(3 + d)$ -мерных моделей описания структуры и свойств сложных кристаллов, объединенных единой метрикой и масштабом функции носителя протокристалла [4]. На примерах кристаллов кубической сингонии построены модели описания генезиса кристаллической структу-

ры и колебательных спектров сложных кристаллов с  $(2a \times 2a \times 2a)$ - и  $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешетками с учетом обобщенной  $(3 + d)$ -мерной симметрии.

## 1. Сверхпространственная симметрия сложных кристаллов кубической сингонии

Введение в симметричное описание дополнительных физических параметров с помощью модулирующих функций в  $(3 + d)$ -мерном базисе в концепции сверхпространственной симметрии позволяет рассматривать сложные кристаллы как «массово-возмущенное» состояние протокристалла [5]. Формирование  $(3 + d)$ -мерной метрики протокристалла связано с высшей симметрией простой кубической решетки (ПКР) и дополнительным  $d$ -мерным пространством, обеспечивающим возможность описания  $(sa \times sa \times sa)$ -сверхструктур, примеры которых приведены на рис. 1, 2.

Так, потенция описания образований кубических кристаллов с  $(sa \times sa \times sa)$ -сверхрешетками заложена в прямом и обратном базисе

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (a, 0, 0 - b/s, 0, 0), & a_1^* &= (2\pi/a, 0, 0, 0, 0, 0), \\
 a_2 &= (0, a, 0, 0, -b/s, 0), & a_2^* &= (0, 2\pi/a, 0, 0, 0, 0), \\
 a_3 &= (0, 0, a, 0, 0, -b/s), & a_3^* &= (0, 0, 2\pi/a, 0, 0, 0), \\
 a_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0), & a_4^* &= (2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b, 0, 0),
 \end{aligned}$$

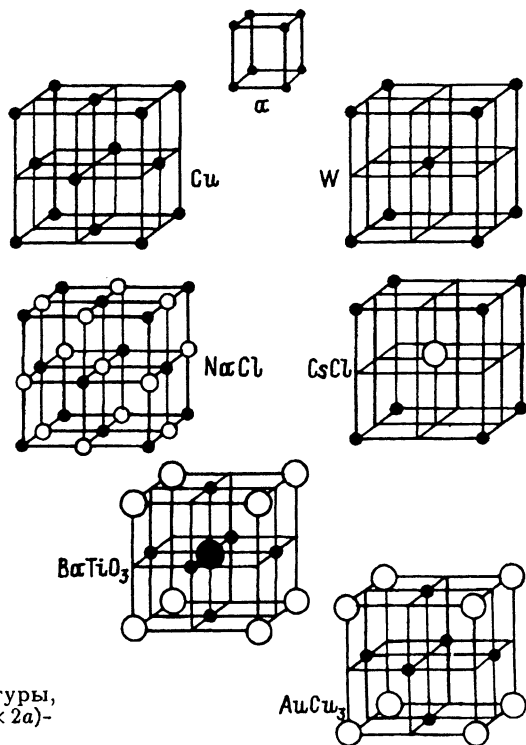


Рис. 1. Кубические структуры, реализующиеся как  $(2a \times 2a \times 2a)$ -сверхрешетки.

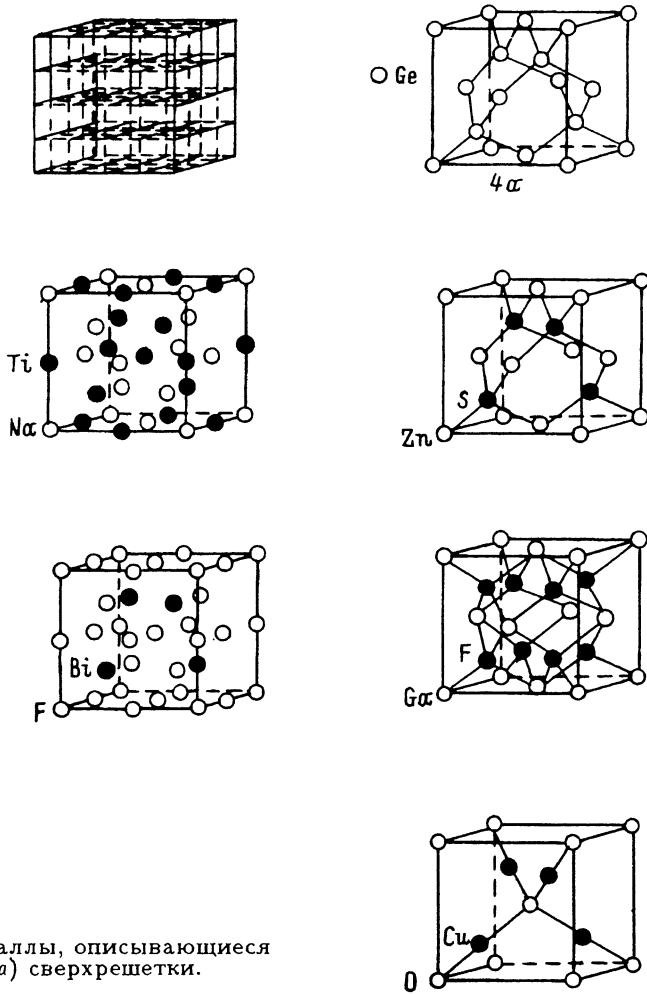


Рис. 2. Кристаллы, описываемые как  $(4a \times 4a \times 4a)$  сверхрешетки.

$$\begin{aligned}
 a_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0), & a_5^* &= (0, 2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b, 0), \\
 a_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b), & a_6^* &= (0, 0, 2\pi/sa, 0, 0, 2\pi/b).
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Нетрудно убедиться, что  $(3+3)$ -мерное сверхпространство задает неискаженную решеточную функцию носителя  $\Phi(n, \Delta n)$

$$\Phi(n, \Delta n) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(r - na, \tau + m\Delta n),
 \tag{2}$$

а определенный через 3-мерные компоненты  $a_4^* - a_6^*$  полный набор векторов модуляции

$$q_{s1} = (2\pi/sa, 0, 0), \quad q_{s2} = (0, 2\pi/sa, 0), \quad q_{s3} = (0, 0, 2\pi/sa)
 \tag{3}$$

позволяет описать мотивы сложных кристаллов кубической сингонии в виде суперпозиции

$$\rho(n, \Delta n) = \rho_0(n, \Delta n) + \delta\rho(n, \Delta n),
 \tag{4}$$

где  $\rho_0(n, \Delta n)$  — мотив протокристалла (как правило, величина постоянная), а  $\delta\rho(n, \Delta n)$  — модулирующая «массовая» добавка

$$\delta\rho(n, \Delta n) = \sum_{\substack{\text{по полной} \\ \text{совокупности}}} \rho_{ijl}(n, \Delta n) e^{im(q_{ij}n + b_{ij}^* \Delta n)}, \quad (5)$$

которые в свертке с  $\Phi(n, \Delta n)$  задают структуру сложного кристалла

$$\rho_{\text{кр}}(n, \Delta n) = \rho(n, \Delta n) \Phi(n, \Delta n). \quad (6)$$

Модулирующая добавка  $\delta\rho(n, \Delta n)$  определена через полную совокупность комбинаций векторов модуляции с размерностью  $s^3$

$$q_{ijl} = \sum_{i=0}^{s-1} i q_{s_1} + \sum_{j=0}^{s-1} j q_{s_2} + \sum_{l=0}^{s-1} l q_{s_3}. \quad (7)$$

Нетрудно записать разложение этой совокупности векторов по звездам для  $(2a \times 2a \times 2a)$ - и  $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешеток. Так,  $(2a \times 2a \times 2a)$ -сверхструктура характеризуется звездами, для компактной записи которых введем обозначения, принятые для элементов групп перестановок индексов  $j, j, l$

$$\begin{array}{ll} 1. \{(000)\}, & (1); \quad 2. \{(111)\}, & (1), \\ 3. \{(100)\}, & (3); \quad 4. \{(110)\}, & (3), \end{array} \quad (8)$$

где цифры в круглых скобках указывают размерность звезды.

Для  $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешеток совокупность комбинаций векторов модуляции распадается на 10 звезд

$$\begin{array}{ll} 1. \{(000)\}, & (1); \quad 2. \{(222)\}, & (1), \\ 3. \{(200)\}, & (3); \quad 4. \{(220)\}, & (3), \\ 5. \{(100)\}, & (6); \quad 6. \{(122)\}, & (6), \\ 7. \{(111)\}, & (8); \quad 8. \{(122)\}, & (12), \\ 9. \{(110)\}, & (12); \quad 10. \{(112)\}, & (12). \end{array} \quad (9)$$

общей размерностью 64. Количество звезд и их размерность позволяют говорить о потенции количества сортов атомов в элементарной ячейке сложного кристалла. Так, обобщенный мотив кристаллов с  $(2a \times 2a \times 2a)$ -сверхрешеткой характеризуется общей структурной формулой  $AB(CD)_3$  и может быть записан в виде

$$\rho_0(n, \Delta n) = \frac{m_1 + m_2 + 3m_3 + 3m_4}{8}, \quad (10)$$

$$\delta\rho(n, \Delta n) = \frac{m_1 - m_2 - m_3 + m_4}{8} \sum_{\text{по звезде}} \cos(q_{110}n + b_{110}^* \Delta n) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{m_1 - m_2 + 3m_3 - 3m_4}{8} \cos(q_{111}n + b_{111}^* \Delta n) + \\
& + \frac{m_1 + m_2 - m_3 - m_4}{8} \sum_{\text{по звезде}} (q_{100}n + b_{100}^* \Delta n). \quad (11)
\end{aligned}$$

Выражения (10)–(11) описывают мотив кристаллов типа NaCl, если

$$m_1 = m_3 = m_{\text{Na}}, \quad m_2 = m_4 = m_{\text{Cl}},$$

гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) при

$$m_1 = m_3 = m_{\text{Cu}}, \quad m_2 = m_4 = 0,$$

структуру CsI

$$m_1 = m_{\text{Cs}}, \quad m_2 = m_{\text{I}}, \quad m_3 = m_4 = 0,$$

объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК)

$$m_1 = m_2 = m_{\text{W}}, \quad m_3 = m_4 = 0,$$

кристаллы типа BaTiO<sub>3</sub>

$$m_1 = m_{\text{Ba}}, \quad m_2 = m_{\text{Ti}}, \quad m_3 = m_{\text{O}}, \quad m_4 = 0$$

и, наконец, CuAu<sub>3</sub> при

$$m_1 = m_{\text{Cu}}, \quad m_3 = m_{\text{Au}}, \quad m_2 = m_4 = 0.$$

Нетрудно видеть, что приведенные структуры, за исключением кристаллов типа NaCl, должны рассматриваться как дефектные по отношению к общей структурной формуле АВ(СD)<sub>3</sub>. В кубических кристаллах с большей сверхпериодичностью наблюдается ярко выраженная тенденция к увеличению числа таких вакансий. Так, все известные кристаллы с (4а × 4а × 4а)-сверхрешетками характеризуются наличием атомов исключительно в позициях ОЦК-решетки. В этом случае потенциально 64-атомная решетка ПКР-структуры сводится к 16-атомной решетке с общей структурной формулой АВ(СD)<sub>3</sub>(FE)<sub>4</sub>. Выбор ОЦК-решетки в качестве протокристалла модифицирует 10-звездную совокупность комбинаций векторов модуляции к 5-звездной. Действительно, превращение звезды 4 в тройку базовых векторов ОЦК-протокристалла оставляет неэквивалентными только звезды

$$1.\{(000)\}, \quad (1); \quad 2.\{(222)\}, \quad (1); \quad 3.(7.)\{(111)\}, \quad (2),$$

$$4.(8.)\{(100)\}, \quad (6); \quad 5.(9.)\{(110)\}, \quad (6).$$

Анализ (4а × 4а × 4а)-структур на базе ОЦК-решетки показывает, что может быть реализована 6-сортная структура, которая охватывает разные сорта атомов в позициях 1.(0, 0, 0), 2.(а, а, а), 3.(ā, ā, ā), 4.(2а, 0, 0),

5.(2a, 2a, 0) и 6.(2a, 2a, 2a). При этом допускается различие сортов атомов в положениях (a, a, a) и ( $\bar{a}$ ,  $\bar{a}$ ,  $\bar{a}$ ), характерное для целого ряда структур, реализующихся в данной конструкции. Общий (3 + d)-мерный мотив может быть записан в виде

$$\rho_0(n, \Delta\tau) = \frac{m_1 + 4m_2 + 4m_3 + 3m_4 + 3m_5 + m_6}{16},$$

$$\delta\rho_1(n, \Delta\tau) = \frac{m_1 - 4m_2 - 4m_3 + 3m_4 + 3m_5 + m_6}{16} e^{i(q_{222}n - b_{222}^* \Delta n)},$$

$$\delta\rho_2(n, \Delta\tau) = \frac{m_1 - 4im_2 + 4im_3 - 3m_4 + 3m_5 - m_6}{16} e^{i(q_{111}n - b_{111}^* \Delta n)},$$

$$\delta\rho_3(n, \Delta\tau) = \frac{m_1 + m_4 - m_5 - m_6}{16} \sum_{\text{по звезде}} e^{i(q_{100}n - b_{100}^* \Delta n)},$$

$$\delta\rho_4(n, \Delta\tau) = \frac{m_1 - m_4 - m_5 + m_6}{16} \sum_{\text{по звезде}} e^{i(q_{110}n - b_{110}^* \Delta n)}. \quad (12)$$

Выражения (12) описывают мотив кристаллов NaTl, если

$$m_1 = m_3 = m_5 = m_{\text{Na}}, \quad m_2 = m_4 = m_6 = m_{\text{Tl}},$$

структуру BiF<sub>3</sub>

$$m_1 = m_3 = m_4 = m_5 = m_6 = m_{\text{F}}, \quad m_2 = m_{\text{Bi}},$$

кристаллы типа CaF<sub>2</sub>

$$m_1 = m_5 = m_{\text{Ca}}, \quad m_2 = m_3 = m_{\text{F}}, \quad m_4 = m_6 = 0,$$

кристаллы ZnS и Ge

$$m_1 = m_5 = m_{\text{Zn(Ge)}}, \quad m_2 = m_{\text{S(Ge)}}, \quad m_3 = m_4 = m_6 = 0$$

и, наконец, наиболее сложную в этой сверхрешетке структуру Cu<sub>2</sub>O при

$$m_1 = m_6 = m_0, \quad m_2 = m_{\text{Cu}}, \quad m_3 = m_4 = m_5 = 0$$

Анализ амплитудных множителей модулирующих функций показывает, что для описания структур кристаллов NaTl, BiF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, ZnS и Ge необходимо использовать только комбинации векторов модуляции, входящие в добавки  $\delta\rho_1(n, \Delta\tau)$ ,  $\delta\rho_2(n, \Delta\tau)$  и  $\delta\rho_3(n, \Delta\tau)$ , поскольку амплитудные множители других добавок равны нулю. Для структуры Cu<sub>2</sub>O необходим учет также и векторов звезды {(110)}.

## 2., Динамические матрицы кристаллов с $(2a \times 2a \times 2a)$ - и $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешетками

Переход к (3+3)-мерному описанию структуры сложных кристаллов связан с введением в рассмотрение операторов обобщенной трансляции вида  $T(a, -\Delta a)$  и  $T(0, mb)$ , которые в свою очередь определяют базис функций  $u_\alpha(n, \Delta n)$  для кристаллов кубической сингонии в виде

$$u_\alpha(n, \Delta n) = \sum_{ijl=0}^s A_\alpha^{ijl}(n, \Delta n) e^{i(kna - b_{ijl}^* \Delta na)}, \quad (13)$$

где  $b_{ijl}^*$  задаются выражением, аналогичным (7), а

$$A_\alpha^{ijl}(n, \Delta m) = A_\alpha^{ijl}(n + n', \Delta n - \Delta n') = A_\alpha^{ijl}(n - \Delta n + b_{ijl}^*) = A_\alpha(b_{ijl}^*) \quad (14)$$

—амплитудная часть обобщенной функции Блоха [5].

Полная система уравнений движения протокристалла может быть записана в виде

$$-\omega^2 \rho_0 \sum_{ijl=0}^s A_\alpha(b_{ijl}^*) + \sum_{ijl=0}^s A_\alpha(b_{ijl}^*) D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*) = 0. \quad (15)$$

Система уравнений (15) имеет отличные от нуля решения при равенстве нулю произведений детерминантов

$$\prod_{ijl} \left| \frac{1}{\rho_0} D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*) - \omega^2 = 0 \right|. \quad (16)$$

Решения (16) определяют совокупность дисперсионных кривых  $\omega_{\text{П}i}^2(k - \Delta^* b_{ijl}^*)$  для протокристалла, которая аналогична энергетическому спектру в модели почти свободных электронов, соответствует переходу к приведенной зоне Бриллюэна (ЗБ) [6] и генетически связана с моделью «сворачивания ЗБ» и модельного исследования сильноанизотропных кристаллов [7].

Такое рассмотрение не требует ограничений количества учитываемых соседей и не базируется на модели Борна-Кармана. Динамическая матрица  $D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*)$  может рассматриваться для любого вида взаимодействия с произвольным числом соседей.

Сложные кристаллы кубической сингонии с  $(sa \times sa \times sa)$ -сверхрешеткой характеризуются модулирующей массовой добавкой  $\delta\rho(r, \Delta n)$  [8]. Введение массового возмущения позволяет переписать систему уравнений движения сложного кристалла в модели «массового» псевдопотенциала в виде

$$-\omega^2 \sum_{ijl=0}^s A_\alpha(b_{ijl}^*) - \omega^2 \sum_{ijl=0}^s \frac{\delta\rho(b_{ijl}^*)}{\rho_0} A_\alpha(b_{ijl}^* - b_{i'j'l'}^*) +$$

$$+\frac{1}{\rho_0} \sum_{ijl=0}^s A_\alpha(b_{ijl}^*) D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*) = 0. \quad (17)$$

Система уравнений (17) соответствует приближению «псевдопотенциала» в теории электронного спектра [9], но в качестве «псевдопотенциала» выступает Фурье-компонента оператора дефекта массы  $\delta\rho(b_{ijl}^*)/\rho_0$ .

Система (17) имеет отличные от нуля решения при равенстве нулю определителя [5,8]

$$\left| \frac{1}{\rho_0} \sum_{ijl} D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*) \delta_{b_{ijl}^*, b_{i'j'l'}^*} - \right. \\ \left. -\omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{b_{ijl}^*, b_{i'j'l'}^*} - b_{ijl}^* \frac{\delta\rho(b_{ijl}^*)}{\rho_0} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{b_{ijl}^*, b_{i'j'l'}^*} \right| = 0. \quad (18)$$

Такое рассмотрение динамики решетки кубических кристаллов, представляемых как  $(sa \times sa \times sa)$ -сверхрешетки, базируется на введении универсального силового поля взаимодействия в сложном кристалле, которое определяет вырожденное основное состояние как совокупность собственных значений динамических матриц протокристалла  $D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*)$  и их возмущение при учете псевдопотенциала дефекта масс.

Матрица этого определителя эрмитова, ее собственные значения вещественны, а из физических соображений — положительны [10]. Перепишем определитель в виде

$$\begin{vmatrix} D_{\alpha\beta}(k) - \omega^2 E & C_{12} \omega^2 E & C_{13} \omega^2 E & \dots C_{1l} \omega^2 E \\ C_{21}^* \omega^2 E & D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{100}^*) - \omega^2 E & C_{23} \omega^2 E & \dots \\ C_{l1}^* \omega^2 E & C_{l2}^* \omega^2 E & \dots & D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{s's's}^*) - \omega^2 E \end{vmatrix} = 0, \quad (19)$$

где  $E$  — единичная матрица третьего порядка,  $l = s^3$ , а

$$C_{pr} = \frac{\delta\rho(b_{ijl}^*)}{\rho_0} \delta_{\alpha\beta} \delta_{b_{ijl}^*, b_{i'j'l'}^*} - b_{ijl}^* \quad (20)$$

— оператор дефекта масс (псевдопотенциал).

Для удобства записи введем формальные матричные обозначения, с помощью которых уравнение движения протокристалла перепишем в виде

$$|D - \omega^2(C \times E)| = 0, \quad (21)$$

где  $C$  — циркулянт потенциала дефекта масс, символ  $\times$  обозначает кронекеровское умножение матриц, а  $D$  — динамическая матрица протокристалла

$$D = \frac{1}{\rho_0} \sum_{ijl} D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*) \delta_{b_{ijl}^*, b_{i'j'l'}^*}.$$

Приведение определителя (21) к задаче на собственные значения связано с переходом к уравнению

$$|D' - \omega^2(I'(s, s') \times E)| = 0, \quad (22)$$



где  $D'$  — блочная матрица порядка  $3s$ , каждый блок 3-го порядка которой является суперпозицией динамических матриц  $D_{\alpha\beta}(k - \Delta^* b_{ijl}^*)$ ;  $I'(s, s')$  — блочно-единичная матрица вида

$$I'(s, s') = s' \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & s' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\},$$

$s'$  — число ветвей колебаний сложного кристалла.

На промежуточном этапе достигается удобный для анализа определитель вида

$$|D''_{\alpha\beta} - \omega^2(C'(s, s') \times E)| = 0, \quad (23)$$

где матрица  $C'(s, s')$  аналогична  $I'(s, s')$ , но вместо единиц стоят числа  $C'(s, s')$ .

При использовании рекуррентного соотношения

$$\tilde{D}_{r-1, p-1} = D'_{r-1, p-1} - \frac{D_{r, p-1} D_{r-1, p}}{D_{rp}} \quad (24)$$

порядок определителей (22) и (23) понижается от  $s$  до  $s'$ .

При рассмотрении реальных кристаллов с  $(2a \times 2a \times 2a)$ -сверхрешеткой матрица  $C$  имеет вид матричной суперпозиции кронеккеровских произведений

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \times C_1 + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \times C_2, \quad (25)$$

где

$$C_1 = \begin{pmatrix} -1 & -C & -C & -C \\ -C & -1 & -C & -C \\ -C & -C & -1 & -C \\ -C & -C & -C & -1 \end{pmatrix}, \quad C_2 = \begin{pmatrix} -A & -B & -B & -B \\ -B & -A & -B & -B \\ -B & -B & -A & -B \\ -B & -B & -B & -A \end{pmatrix} \quad (26)$$

— циркулянты потенциала дефекта масс.

Для реально существующей кристаллической структуры  $\text{BaTiO}_3$  коэффициенты матриц имеют вид

$$A = \frac{m_1 - m_2 + 3m}{m_1 + m_2 + 3m}, \quad B = \frac{m_1 - m_2 - m}{m_1 + m_2 + 3m}, \quad C = \frac{m_1 + m_2 - m}{m_1 + m_2 + 3m}. \quad (27)$$

Условие  $1 + B - C - A = 0$  определяет наличие 5 атомов в элементарной ячейке кристаллов типа  $\text{BaTiO}_3$ .

Дальнейшее увеличение дефектности связано с вакансией в позиции  $C(m_2 = 0)$  в кристаллах  $\text{CuAu}_3$

$$C = B = \frac{m_{\text{Cu}} - m_{\text{Au}}}{m_{\text{Cu}} + 3m_{\text{Au}}}, \quad A = 1, \quad (28)$$

и наконец, переход к структуре CsCl максимально упрощает циркулянты

$$B = A = \frac{m_{Cs} - m_{Cl}}{m_{Cs} + m_{Cl}}, \quad C = 1. \quad (29)$$

Запишем явный вид коэффициентов  $D''_{ij}$  динамической матрицы кристаллов с  $(2a \times 2a \times 2a)$ -сверхрешеткой, позволяющей рассмотреть реально существующие структуры. Так, для кристаллов титаната бария с учетом соотношений (27) имеем

$$\begin{aligned} D_{11} &= D_{\alpha\beta}(k), & D_{12} &= -C D_{\alpha\beta}(k), & D_{13} &= \frac{C}{1+C} D_{\alpha\beta}(k), \\ D_{14} &= \frac{C}{1+2C} D_{\alpha\beta}(k), & D_{15} &= \frac{1+2C+B}{1+3C} D_{\alpha\beta}(k), \\ D_{16} &= D_{\alpha\beta}(k), & D_{17} &= D_{18} = 0, & D_{22} &= D_{\alpha\beta}(k - q_1) + C^2 D_{\alpha\beta}(k), \\ D_{23} &= \frac{C^2}{1+C} D_{\alpha\beta}(k - q_1) + C^2 D_{\alpha\beta}(k), \\ D_{24} &= \frac{C}{1+2C} D_{\alpha\beta}(k) - \frac{C}{1+2C} D_{\alpha\beta}(k - q_1), \\ D_{25} &= \frac{C(1+2C+B)}{1+3C} D_{\alpha\beta}(k) + \frac{1-A}{1+3C} D_{\alpha\beta}(k - q_1), \\ D_{27} &= D_{\alpha\beta}(k - q_1), & D_{28} &= 0, \\ D_{33} &= D_{\alpha\beta}(k - q_2) + \left( \frac{C}{1+C} \right)^2 (D_{\alpha\beta}(k - q_1) + D_{\alpha\beta}(k)), \\ D_{35} &= \frac{1-A}{1+3C} D_{\alpha\beta}(k - q_2) - \frac{C(1-A)}{(1+C)(1+3C)} D_{\alpha\beta}(k - q_1) + \\ &\quad + \frac{C(1+2C+B)}{(1+C)(1+3C)} D_{\alpha\beta}(k), \\ D_{36} &= -\frac{C}{1+C} (D_{\alpha\beta}(k - q_1) + (D_{\alpha\beta}(k - q_2))), \\ D_{37} &= -C(D_{\alpha\beta}(k - q_2)) - (D_{\alpha\beta}(k - q_1)), \\ D_{38} &= D_{\alpha\beta}(k - q_2), \\ D_{44} &= D_{\alpha\beta}(k - q_3) + \frac{C^2}{(1+2C)^2} (D_{\alpha\beta}(k) + D_{\alpha\beta}(k - q_1) + D_{\alpha\beta}(k - q_2)), \\ D_{45} &= \frac{1-A}{1+3C} D_{\alpha\beta}(k - q_3) + \frac{C(1+2C+B)}{(1+C)(1+3C)} D_{\alpha\beta}(k) - \\ &\quad - \frac{C(1-A)}{(1+C)(1+3C)} (D_{\alpha\beta}(k - q) + D_{\alpha\beta}(k - q_2)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{46} &= -\frac{C}{1+C'}(D_{\alpha\beta}(k) + (D_{\alpha\beta}(k - q_1))), \\
D_{47} &= -\frac{C}{1+2C'}(D_{\alpha\beta}(k - q_1) - D_{\alpha\beta}(k - q_3)), \\
D_{48} &= D_{\alpha\beta}(k - q_3) - \frac{C}{1+2C'}D_{\alpha\beta}(k - q_2), \\
D_{55} &= D_{\alpha\beta}(k - q) + \frac{(1+2C'+B)^2}{(1+3C')^2}D_{\alpha\beta}(k) + \left(\frac{1-A}{1+3C'}\right)^2 D_{\alpha\beta}(k - q_1), \\
D_{56} &= -D_{\alpha\beta}(k - q) + \frac{1-A}{1+3C'}D_{\alpha\beta}(k - q_1) - \frac{(1+2C'+B)^2}{(1+3C')^2}D_{\alpha\beta}(k), \\
D_{57} &= \frac{1-A}{1+3C'}(D_{\alpha\beta}(k - q_1) - D_{\alpha\beta}(k - q_2)), \\
D_{58} &= \frac{1-A}{1+3C'}(D_{\alpha\beta}(k - q_2) - \frac{C(1+2C'+B)}{(1+C')(1+3C')}D_{\alpha\beta}(k - q_3)), \\
D_{66} &= D_{\alpha\beta}(k) + D_{\alpha\beta}(k - q_1) + D_{\alpha\beta}(k - q) + D_{\alpha\beta}(k - q - q_1), \\
D_{67} &= D_{\alpha\beta}(k - q_1) + D_{\alpha\beta}(k - q - q_1), \quad D_{68} = 0, \\
D_{77} &= D_{\alpha\beta}(k - q_1) + D_{\alpha\beta}(k - q_2) + D_{\alpha\beta}(k - q - q_1) + D_{\alpha\beta}(k - q - q_2), \\
D_{78} &= -(D_{\alpha\beta}(k - q_1) + D_{\alpha\beta}(k - q_2)), \\
D_{88} &= D_{\alpha\beta}(k - q_2) + D_{\alpha\beta}(k - q_3) + D_{\alpha\beta}(k - q - q_2) + D_{\alpha\beta}(k - q - q_3), \\
C_{11} &= 1, \quad C_{22} = 1 - C^2, \\
C_{33} &= \frac{(1-C)(1+2C)}{1+C}, \quad C_{44} = \frac{(1-C)(1+3C)}{1+2C}, \\
C_{55} &= \frac{2(1-A)(1+C+2B)}{1+3C}, \quad C_{66} = C_{77} = C_{88} = 0, \quad (30)
\end{aligned}$$

где векторы звезд соответственно равны

$$q_i = \Delta^* b_{110}^*, \quad q = \Delta^* b_{111}^*, \quad q_i + q = \Delta^* b_{100}^*.$$

Отметим, что для кристаллов ВаТiО<sub>3</sub> получены нулевые значения коэффициентов  $C_{66}, C_{77}$  и  $C_{88}$  и  $s' = 5$ , а это означает, что порядок определителя динамической матрицы понижается до 15, соответствуя порядку классического определителя динамической матрицы 5-атомной решетки. Структура определителя с элементами (30) позволяет непосредственно осуществить переход к описанию кристаллов AuCu<sub>3</sub> и CsCl. Нетрудно видеть, что для кристаллов AuCu<sub>3</sub>  $A = 1$  и поэтому  $C_{55} = 0$ , что понижает порядок определителя до 12 ( $s' = 4$ ). Так как для CsCl  $C = 1$ , то получим  $C_{22} = C_{33} = C_{44} = 0$ , порядок определителя равен 6. Размерность детерминантов определяет необходимое количество собственных значений для 4-атомного и 2-атомного кристаллов. Равенство  $A = C = 1$  характерно для одноатомной ОЦК-решетки, производной от ПКР и описывающейся определителем 3-го порядка. При обобщенном рассмотрении динамики

кристаллов с  $(2a \times 2a \times 2a)$ -сверхрешеткой модификация компонент потенциала дефекта масс приводит к изменению числа собственных значений определителя динамической матрицы.

Кристаллы с  $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхструктурой при выборе ОПК-протокристалла могут описываться неполной совокупностью векторов модуляции, что позволяет рассматривать динамическую матрицу для этих структур, за исключением  $\text{CuO}$ , в виде

$$\begin{pmatrix} D - \omega^2 E & -(A - iB)\omega^2 E & -C'\omega^2 E & (A + iB)\omega^2 E \\ -(A + iB)\omega^2 E & D^1 - \omega^2 E & -(A - iB)\omega^2 E & -C'\omega^2 E \\ -C'\omega^2 E & -(A + iB)\omega^2 E & D^2 - \omega^2 E & -(A - iB)\omega^2 E \\ -(A - iB)\omega^2 E & -C'\omega^2 E & -(A + iB)\omega^2 E & D^3 - \omega^2 E \end{pmatrix} = 0, \quad (31)$$

где

$$D = D_{\alpha\beta}(k), \quad D^1 = D_{\alpha\beta}(k-q), \quad D^2 = D_{\alpha\beta}(k-2q), \quad D^3 = D_{\alpha\beta}(k-3q)$$

— динамические матрицы ОПК-протокристалла и  $q = \Delta^* b_{111}^*$ .

В этом случае циркулянт запишем в виде

$$C' = \begin{pmatrix} -1 & -(A - iB) & -C' & -(A + iB) \\ -(A + iB) & -1 & -(A - iB) & -C' \\ -C' & -(A + iB) & -1 & -(A - iB) \\ -(A - iB) & -C' & -(A + iB) & -1 \end{pmatrix}. \quad (32)$$

Описание различных кристаллов с  $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешеткой связано с модификацией коэффициентов циркулянта. Так, для кристаллов типа  $\text{NaTi}$

$$A = B = \frac{m_{\text{Na}} - m_{\text{Ti}}}{2(m_{\text{Na}} + m_{\text{Ti}})}, \quad C' = 0, \quad L = 2A,$$

кристаллам типа ГЦК соответствует

$$A = C' = 1, \quad B = 0,$$

кристаллам типа Ge

$$A = B = \frac{1}{2}, \quad C' = 0,$$

кристаллам типа  $\text{ZnS}$

$$A = \frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{Zn}} + m_{\text{S}}}, \quad B = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{Zn}} + m_{\text{S}}}, \quad C' = A - B,$$

кристаллам типа  $\text{CaF}_2$

$$A = \frac{m_{\text{Ca}}}{m_{\text{Ca}} + 2m_{\text{F}}}, \quad C' = \frac{m_{\text{Ca}} - 2m_{\text{F}}}{m_{\text{Ca}} + 2m_{\text{F}}}, \quad B = 0,$$

кристаллам типа  $\text{BiF}_3$

$$A = C' = \frac{m_{\text{Bi}} - m_{\text{F}}}{m_{\text{Bi}} + 3m_{\text{F}}}, \quad B = 0.$$

Приведем примеры динамических матриц для некоторых конкретных кристаллов. Так, определитель для кристаллов типа NaCl приводится к виду (23), где

$$\begin{aligned}
 D_{11} &= D, & D_{12} &= \frac{L(1+i)}{2}D, & D_{13} &= \frac{iL}{2-A^2}D, \\
 D_{14} &= \frac{L(1-i)}{2}D, & D_{22} &= D^1 + \frac{L}{2}D, \\
 D_{23} &= -(D^1 + \frac{L^2}{2}D)\frac{L(1+i)}{2-L^2}, & D_{24} &= -\frac{iL}{2}D, \\
 D_{33} &= D^2 + \frac{2L^2}{(2-L^2)^2}D^1 + \frac{L^4}{(2-L^2)^2}D, \\
 D_{34} &= \frac{L(1+i)}{2}\left(D^2 + \frac{2L^2}{(2-L^2)^2}D\right), \\
 D_{44} &= D^3 + \frac{L^2}{2}D^2 + \frac{2L^2}{(2-L^2)^2}D, \\
 C_{11} &= 1, & C_{22} &= \frac{2-L^2}{2}, \\
 C_{33} &= \frac{2(1-L)^2}{2-L^2}, & C_{44} &= \frac{(1+L^2)(2+L^2)}{2-L^2}.
 \end{aligned}$$

Это определитель 12-го порядка и соответствует 4-атомной ГПК-ячейке кристаллов NaCl.

Бездефектная структура  $\text{BiF}_3$  также описывается определителем (31) с коэффициентами

$$\begin{aligned}
 D_{11} &= D, & D_{12} &= -CD, & D_{13} &= -\frac{C}{1+C}D, \\
 D_{14} &= -\frac{C}{1+2C}D, & D_{22} &= D^1 + C^2D, \\
 D_{23} &= -\frac{C}{1+C}(D^1 - CD), & D_{24} &= -\frac{C}{1+2C}(D^1 - CD), \\
 D_{33} &= D^2 + \frac{C^2}{(1+C)^2}D + \frac{1}{(1+C)^2}D^1, \\
 D_{34} &= -\frac{C}{1+2C}\left(D^2 - \frac{C}{1+C}(D + D^1)\right), \\
 D_{44} &= D^3 + \frac{C}{(1+C)^2}(D^2 + D^1 + D), \\
 C_{11} &= 1, & C_{22} &= 1 - C^2,
 \end{aligned}$$

$$C_{33} = \frac{(1-C)(1+2C)}{1+C}, \quad C_{44} = \frac{(1-C)(1+3C)}{1+2C}.$$

Для дефектной структуры  $\text{CaF}_2$  справедливо соотношение

$$1 + C - 2A = 0,$$

что позволяет переписать коэффициенты определителя в виде

$$\begin{aligned} D_{11} &= D, & D_{12} &= -AD, & D_{13} &= \frac{1-A}{1+A}D, & D_{14} &= -D_{13}, & D_{22} &= D^1 + A^2D, \\ D_{23} &= -\frac{2A}{1+A}D^1 - A\frac{1-A}{1+A}D, & D_{24} &= D^1 + AD, \\ D_{33} &= D^2 + \frac{4A}{(1+A)^2}D^1 + \frac{(1-A)^2}{(1+A)^2}D, \\ D_{34} &= -D^2 - \frac{2A}{1+A}D^1 - \frac{1-A}{1+A}D, & D_{44} &= D^3 + D^2 + D^1 + D, \\ C_{11} &= 1, & C_{22} &= (1-A^2), \\ C_{33} &= \frac{4A(1-A)}{1+A}, & C_{44} &= 0. \end{aligned} \quad (33)$$

Равенство  $C_{44} = 0$  позволяет понизить порядок (32) до 9 и определить 9 собственных значений для 3-атомной структуры  $\text{CaF}_2$ .

При переходе к решетке ГЦК с учетом  $A = C = 1$  (33)  $C_{22} = C_{33} = 0$ , что понижает порядок до 3, подтверждая правильность процедуры уменьшения числа собственных значений для динамической матрицы дефектных структур при модификации компонент псевдопотенциала дефекта масс.

С учетом значений компонент циркулянтов коэффициенты динамической матрицы для кристаллов типа  $\text{ZnS}(\text{Ge})$  примут вид

$$D_{11} = D, \quad D_{12} = -(A + iB)D, \quad D_{13} = -(1 - i)D, \quad D_{14} = -D,$$

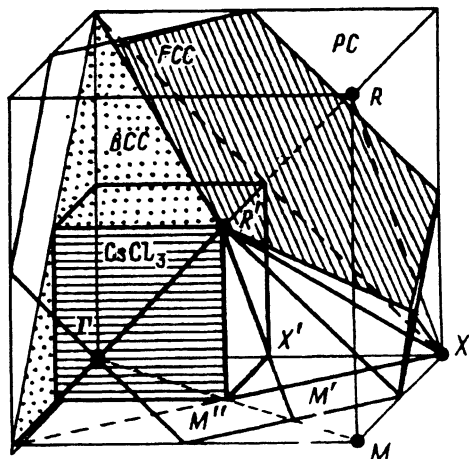


Рис. 3. Зона Бриллюэна кристаллов с  $(2a \times 2a \times 2a)$ - и  $(4a \times 4a \times 4a)$ -сверхрешетками.

$$D_{22} = D^1 + (1-2AB)D, \quad D_{23} = -(1+i)D^1 - (B-iA)D, \quad D_{24} = iD - (A-B+i)D,$$

$$D_{33} = D^2 + 2D^1 + D, \quad D_{34} = (1+i)D^1 - (A-B-i)D, \quad D_{44} = D^3 + D^1 + 2D,$$

$$C'_{11} = 1, \quad C'_{22} = 2AB, \quad C'_{33} = C'_{44} = 0.$$

Нетрудно видеть, что порядок динамической матрицы понижается до 6.

Для всех этих кристаллов характерна трансформация ЗБ от ПКР ( $a \times a \times a$ ) через ЗБ ОЦК ( $2a \times 2a \times 2a$ ) к ЗБ ГЦК ( $4a \times 4a \times 4a$ ) (рис. 3).

Проведенные исследования показали, что структуры всех кристаллов с ( $sa \times sa \times sa$ )-сверхрешетками и их одночастичные спектры могут быть описаны исходя из ПКР-базиса протокристалла. При этом в рассмотренные могут быть включены все взаимодействия на расстояниях, кратных масштабу решетки протокристалла. Увеличение масштаба протокристалла не дает возможности исследования взаимодействий на расстояниях, меньших масштаба протокристалла, но приводит к существенному упрощению динамических матриц.

Работа выполнена в рамках проекта, финансируемого Фондом фундаментальных исследований Госкомитета Украины по вопросам науки и технологий.

### Список литературы

- [1] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Л. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
- [2] Копчик В.А. // Теоретико-групповые методы в физике. Т. I. М.: Наука, 1983. С. 320-331.
- [3] Janner A., Janssen T. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N2. P. 643-658.
- [4] Довка Н.Д., Иваняс А.Ф., Небола И.И., Шкирта И.И. // Материалы оптоэлектроники. В. 1. Киев, 1992. С. 3-11.
- [5] Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик В.А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3223-3232.
- [6] Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М.: Мир, 1968. С. 264.
- [7] Берча Д.М., Небола И.И., Берча И.В. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 5. С. 1320-1325.
- [8] Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик В.А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 972-979.
- [9] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973. С. 557.
- [10] Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. С. 615.

Ужгородский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
9 февраля 1993 г.