

- [10] Pnevmatikos St., Flytzanis N., Bishop A.R. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 19. P. 2829-2851.  
 [11] Сошников Л.Е., Сайко А.П., Гусаков В.Е. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2447-2450.  
 [12] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. С. 248.  
 [13] Мамин Р.Ф., Тейтельбаум Г.Б. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3536-3540.  
 [14] Мамин Р.Ф. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 1. С. 140-143.

Институт физики твердого тела  
и полупроводников АН Белоруссии  
Минск

Поступило в Редакцию  
1 марта 1994 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 36, № 9, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 9, 1994

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАГОНАЛЬНОГО АЗИДА ТАЛЛИЯ

*А.Б.Гордиенко, Ю.Н.Журавлев, А.С.Поплавной*

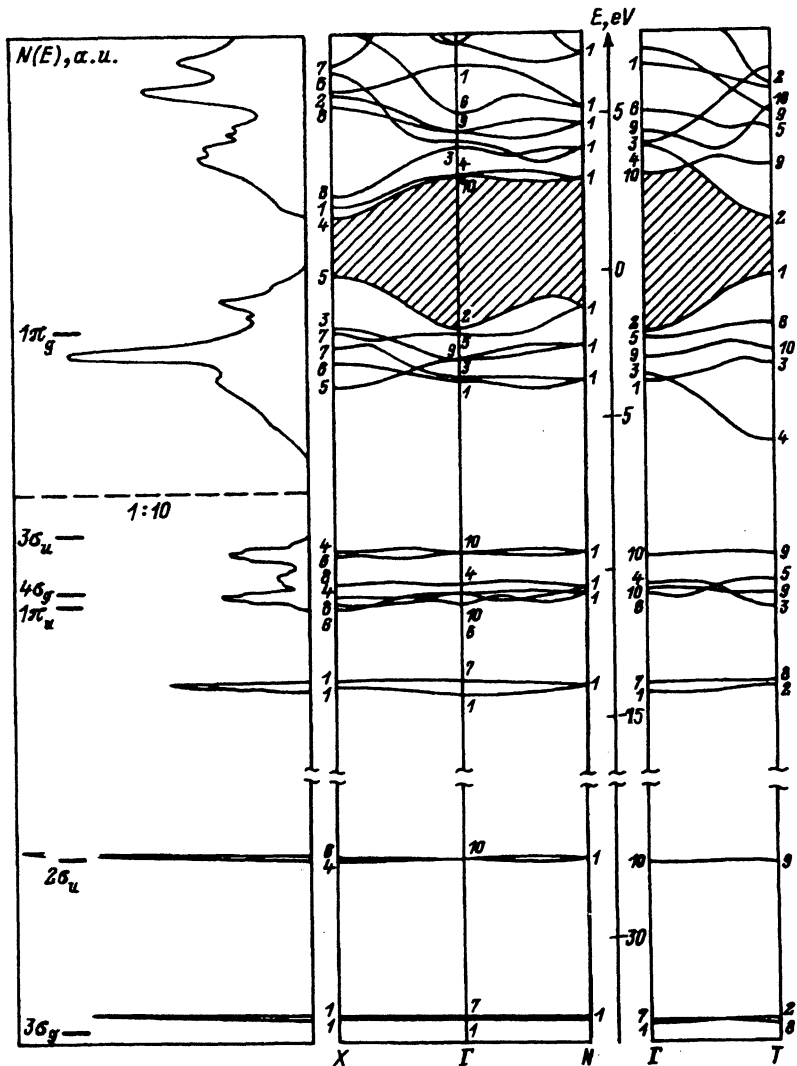
Азиды металлов, к которым относится и объект данного исследования  $TiN_3$ , представляют собой большую группу ионно-молекулярных кристаллов, принадлежащих к энергетическим материалам [1]. Эти соединения, с одной стороны, кристаллохимически близки к бинарным галогенидам, а с другой — из-за наличия сложного аниона имеют и существенные отличия. Такое сочетание свойств позволяет рассматривать их как новый класс модельных систем в физике твердого тела.

В [2-4] рассмотрена электронная структура азидов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), а в [5] рассчитана зонная структура одного из представителей азидов тяжелых металлов, азида серебра —  $AgN_3$ . В данной работе приведены результаты для  $TiN_3$ . Как и в [4,5], вычисления проводились на основе теории функционала плотности [6], в смешанном базисе [7] с использованием псевдопотенциалов, сохраняющих норму [8]. Локализованный базис содержит *s*- и *p*-гауссовы функции на атомах азота и таллия, при этом, согласно методу расчета, учитывается порядка 700 плоских волн. Плотность состояний вычислялась по методу Фурье-интерполяции [9].

Азид таллия имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a = 6.208$  и  $c = 7.355$  Å, кристаллическая структура изоморфна  $KN_3$  [1], с двумя молекулами в элементарной ячейке, пространственная группа симметрии  $D_{4h}^{18}$ . Помимо тетрагональной для азида таллия возможны низкотемпературная орторомбическая и высокотемпературная кубическая фазы, которые в данной работе не рассматривались.

Зонная структура и плотность состояний  $TiN_3$  приведены на рисунке. Нумерация непроводимых представлений соответствует [10]. Для сопоставления также приведены энергии молекулярных орбиталей изолированного азид-иона  $N_3^-$  [11].

Зонная структура азид таллия, как и азид серебра [5], в значительной степени отличается от азидов щелочных металлов [2,4]. В  $TiN_3$



Зонная структура и плотность состояний  $TiN_3$ .

подобно  $AgN_3$  происходит существенная перестройка верхней валентной  $1\pi_g$ -зоны, которая при этом характеризуется сильной дисперсией, а ее полная ширина составляет  $\sim 6$  eV. Это позволяет сделать вывод, как и в [5], о смешанном анион-катионном характере верхней валентной зоны в азиде таллия, что является следствием значительного перекрытия волновых функций атомных  $s$ -состояний Tl и молекулярных  $1\pi_g N_3^-$ . Сразу можно отметить, что такая структура верхней валентной зоны служит явным свидетельством значительной доли ковалентности химической связи, что предполагалось характерным для азидов тяжелых металлов и ранее [1].

В той же степени сильная дисперсия наблюдается и в зоне проводимости. При этом присутствует интересная особенность, состоящая

в том, что узкая «связка» зон, в точке  $\Gamma$  отвечающая представлению  $\Gamma_{10}$ , отщепляется вдоль направления  $\Gamma-X$ . Максимум валентной зоны и соответственно минимум зоны проводимости расположены в точке  $X$ . Минимальный переход  $X_5^y-X_4^c$  оказывается разрешением и имеет энергию  $\sim 2$  eV. В остальных симметричных точках минимальные прямые переходы с энергиями меньше 4 eV запрещены по симметрии. Для  $TiN_3$  имеются следующие экспериментальные данные по энергетической структуре [1]: флюоресценция в области 1.88, 1.96, 2.12 и 2.33 eV, длинный хвост и начало сильного поглощения при 2.88 eV; обсуждается возможность присутствия экситонов  $n = 1$  при 3.87 и 4.507 eV,  $n = 2, 3$  соответственно при 3.62 и 3.70 eV.

С точки зрения соотнесения указанных особенностей зона-зонным переходам, возможна следующая интерпретация. Флюоресценцию в области 1.88–2.33 eV можно объяснить переходами  $X_5^y-X_4^c$ , расчетная энергия равна 1.9 eV. Край оптического поглощения (2.88 eV) тогда будет приходится на переходы в минимум сильно дисперсной зоны  $X_5^y-X_8^c$ , при этом энергия такого перехода, согласно расчету, равна 2.83 eV. Сильная дисперсия зоны, к которой относится представление  $X_8^c$  указывает на большую примесь катионных состояний. Таким образом, здесь удается связать край оптического поглощения с переходами в катионную область зоны проводимости. В область края поглощения попадают также энергии непрямых переходов из максимума на линии  $(\Gamma N)$  в точки  $X_4^c$  и  $T_2^c$ , равные соответственно 2.6 и 2.7 eV. Остальные особенности, отнесенные к экситонам, близки по энергиям к переходам между различными экстремумами зон: прямым  $N_1^v-N_1^c = 4.4$ ,  $T_3^v-T_2^c = 4.6$  eV, а также непрямым  $(\Gamma N)^v-X_1^c = 3.1$ ,  $X_5^v-N_1^c = 3.4$ ,  $(\Gamma N)^v-X_8^c = 3.4$ ,  $X_5^v-\Gamma_{10}^c = 3.6$ ,  $(\Gamma N)^v-\Gamma_{10}^c = 4.3$ ,  $X_5^v-N_1^c = 4.4$  eV. Последнее не исключается в силу ряда противоречий чисто экситонной интерпретации особенностей спектров поглощения азидов металлов [1].

Установленные особенности зонной структуры азидов таллия могут служить отправной точкой, в частности, для анализа причин уникальной реакционной способности азидов тяжелых металлов.

### Список литературы

- [1] *Energetic Materials*. V. 1. Physics and chemistry of inorganic azides / Ed. H.D. Fair and P.N. Walker. N.Y.; L., Plenum Press, 1972.
- [2] Zhuravlev Yu.N., Poplavnoi A.S. // *Phys. St. Sol.* (b). 1990. V. 160. N 1. P. 153–163.
- [3] Seel M., Kunz A.B. // *Int. J. Quant. Chem.* 1991. V. 39. P. 149–157.
- [4] Гордиенко А.Б., Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // *ФГТ*. 1992. Т. 34. № 1. С. 321–323.
- [5] Гордиенко А.Б., Журавлев Ю.Н., Поплавной А.С. // *Изв. вузов. Физика*. 1992. № 2. С. 38–40.
- [6] Kohn M., Sham L.J. // *Phys. Rev.* 1965. V. A140. N 4. P. 1133–1138.
- [7] Louie S., Ho K.-M., Cohen M.L. // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 19. N 4. P. 1774–1782.
- [8] Bachelet G.B., Hamann D.R., Schluter M. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 26. N 8. P. 4199–4228.
- [9] Золотарев М.Л., Поплавной А.С. // *Изв. вузов. Физика*. 1983. № 5. С. 83–86.
- [10] Ковалев О.В. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*. М.: Наука, 1986. 386 с.
- [11] Gora T., Semmey P.J. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. N 8. P. 3579–3580.

Кемеровский государственный университет

Поступило в Редакцию  
10 марта 1994 г.