

УДК 538.913

О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, І.І. Небола

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ДОСЛІДЖЕННЯ СИМЕТРІЇ КОЛИВНОГО СПЕКТРУ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході. Отримано розклад повного коливного зображення досліджуваного кристалу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ та його розклади по незвідних зображеннях для кожного атому кристалічної ґратки, відповідно.

Ключові слова: просторова група, коливне зображення, незвідне зображення, концепція надпросторової симетрії, сингонія.

Вступ

Для дослідження фізико-хімічних властивостей кристалів особливо актуальним є проведення попереднього детального симетрійного аналізу коливних представлень. Ця необхідність також зумовлена ускладненнями при виявленні і встановленні певних закономірностей. Дуже важливе значення має дослідження взаємозв'язку кристалічної структури з енергетичним і фононним спектрами, фазовими переходами і властивостями сполук.

Науковий інтерес до дослідження складних сполук змінного складу типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ (де X-S, Se, Te; Hal - F, Cl, Br, I) зумовлений їх широким використанням в якості матеріалів оптоелектроніки. Сполуки халькогалогенідів володіють важливими фізико-хімічними та фізичними властивостями: мають широкі області пропускання в видимій та ІЧ областях, високі значення показників заломлення та чітко виражену анізотропію.

У статті проведено симетрійний аналіз, виходячи з принципів концепції надпросторової симетрії, згідно якої коливні зображення можуть бути отримані для кожної позиції атомів. Даний підхід дозволяє описати за допомогою незвідних зображень в кожній точці зони Брилюена енергетичні зони або вітки фононного спектру, передбачити стик зон, екстремальні точки і закони дисперсії в їх околі.

В досліджуваній структурі типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ спостерігаються різні комбінації базисних векторів протокристалу та реального кристалу. Для неї задаються наступні комбінації базисів: ПКР (a, 0, 0) та ОЦК (2a, 2a, 2a). Саме вони дозволяють визначити повні сукупності векторів модуляції, а на їх основі побудувати модуляційні функції заповнення і зміщення. Надпросторовий підхід з використанням (3+d)-вимірного базису дозволяє досліджувати з єдиної точки зору широкий ряд сполук, базуючись на понятті базової структури та збільшенні розмірності простору.

Опис симетрії структури кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Для дослідження вибрано кристалічну структуру кубічної сингонії $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Сполуки халькогалогеніду ртуті кристалізуються у фєдорівській групі $T^5\text{-}J2_13$.

Структура представляє собою тримірний каркас із атомів ртуті і телура з атомами хлора в його пустотах. Атоми ртуті розміщені в викривлених (деформованих) октаєдрах $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$, атоми телура тригонально-пірамідально координовані атомами ртуті $[\text{TeHg}_3]$ з осями третього порядку вздовж об'ємних діагоналей елементарного куба. Для структури характерні нескінченні гвинтоподібні ланцюжки $-\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}-$ по чотири на комірку з найменшою міжатомною відстанню 2.65Å. Найменші

віддалі Hg-Cl і Te-Cl відповідно 2.99 і 3.96Å.

Елементарна комірка об'ємно-центрованої кубічної ґратки містить чотири формульні одиниці, її гексагональні грані представляють собою ділянки площин, які проведені перпендикулярно до ліній, що з'єднують центральний атом з його ближніми сусідами (вертикалі куба), поділяючи ці лінії пополам [2,6]. Атоми займають позиції 12Hg (b) [0.31 0 0.25], 8Te (a) [0.28 0.28 0.28], 8Cl (a) [0.025 0.025 0.025], які визначаються за схемою:

12B (2) – {x, 0, 1/4}, {1/2-x, 0, 3/4}, {1/4, x, 0}, {0, 1/4, x}, {3/4, 1/2-x, 0}, {0, 3/4, 1/2-x};

8A (3) – {x, x, x}, {1/2 + x, 1/2-x, -x}, {1/2-x, -x, 1/2+x}, {-x, 1/2+x, 1/2-x}.

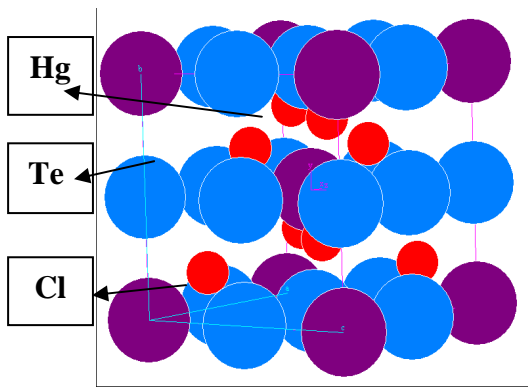


Рис.1. Кристалічна структура Hg₃Te₂Cl₂.

Оскільки ґратка Браве – об'ємно-центрована, то примітивна комірка містить 14 атомів. Період ґратки a=9.33Å. Просторовій групі T⁵ відповідають наступні набори можливих атомних позицій: C₂(4), C₂(6), C₁(12) [5]. Рентгеноструктурний аналіз показує, що атоми Te і Cl займають позиції, симетрія яких описується точковою групою C₃, а атоми Hg займають позиції з симетрією C₂.

Проведено розділення коливань за типами симетрії, використовуючи метод класифікації коливних мод в надпросторовому підході. Для побудови повного коливного зображення використовуємо просторову групу T⁵-J2₁₃ згідно Ковальова [6]. Застосування теорії груп до класифікації коливних мод кристалів в різних точках зони Бріллюена (ЗБ) перед-

бачає визначення повного коливного зображення, яке відповідає коливним степеням вільності для певного k. Класифікація коливань в певній точці ЗБ для визначеного вектора: (k - q), де q = D*b*, який може приймати N квазідискретних значень. Для кристалів типу Hg₃Te₂Cl₂ загальне число коливних ступенів вільності для атомів примітивної комірки дорівнює 14.

Для отримання розкладу повного коливного представлення за незвідними зображеннями в надпросторовому підході достатньо знати характери, які визначаються сумою діагональних елементів зображення [6]:

$$\chi(g_3, g_d) = \chi(R_3) \sum_{\substack{j, j'=j \\ R_d b^* = b^*}} \exp\{i(k - \Delta^* b^*)u(j)\}, \quad (1)$$

де (g₃, g_d) – просторові елементи, (R₃, R_d) – точкові елементи, Δ*b* = q, b* – обернений базовий вектор фазового простору, u(j) служить для узгодження трансляційних та точкових операцій симетрії при їх дії на модуляційні функції. Співвідношення (1) справджується для симморфних груп та для випадків, коли k розміщений в центрі ЗБ чи на її границі.

Слід відмітити, що розклад сукупності незвідних зображень для окремої позиції дозволяє порівнювати теоретико-груповий опис при різних можливих варіантах заповнення їх атомами різного сорту (табл. 1, 2, 3).

Таблиця 1

Розклади незвідних зображень для атомів хлору

Атом	Незвідні зображення
Cl(000)	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
Cl(2a00)	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
Cl(02a0)	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
Cl(002a)	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$

В результаті вклад чотирьох атомів хлору в повне коливне представлення має наступний вигляд:

$$\Gamma(4Cl) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 3\tau_4 \quad (2)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення.

Таблиця 2

Розклади незвідних зображень для атомів телура

Атом	Незвідні зображення
$Te(aaa)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Te(\bar{a}aa)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Te(a\bar{a}a)$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$
$Te(aa\bar{a})$	$\frac{1}{4}\tau_1 + \frac{1}{4}\tau_2 + \frac{1}{4}\tau_3 + \frac{3}{4}\tau_4$

Аналогічний вклад в повне коливне зображення дають і чотири атоми телура:

$$\Gamma(4Te) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 3\tau_4 \quad (3)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення.

Таблиця 3

Розклади незвідних зображень для атомів ртуті

Атом	Незвідні зображення
$Hg(aa0)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(a0a)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(0aa)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(\bar{a}a0)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(a0\bar{a})$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$
$Hg(0\bar{a}a)$	$\frac{1}{6}\tau_1 + \frac{1}{6}\tau_2 + \frac{1}{6}\tau_3 + \frac{5}{6}\tau_4$

Вклад шести атомів ртуті в повне коливне зображення є найбільшим:

$$\Gamma(6Hg) = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + 5\tau_4 \quad (4)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення.

Отже, повне коливне зображення можна представити у наступному вигляді:

$$\Gamma_{Hg_3Te_2Cl_2} = 3\tau_1 + 3\tau_2 + 3\tau_3 + 11\tau_4 \quad (5)$$

де τ_1, τ_2, τ_3 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_4 – трикратно вироджене незвідне зображення [τ_2, τ_3, τ_4 є активними в ІЧ поглинанні, а τ_1 – в комбінаційному розсіянні].

Висновки

Використання надпросторового підходу [1-3] дозволяє проаналізувати розклад коливних зображень по незвідним зображенням як для окремої позиції орбіти, так і всієї орбіти атомів певного сорту і, тим самим, дослідити вклад певного сорту атомів в повне коливне зображення складного кристалу типу $Hg_3Te_2Cl_2$.

Розклад незвідних зображень для окремої позиції атомів структури типу $Hg_3Te_2Cl_2$ дає можливість порівнювати теоретико-груповий опис при різних варіантах заповнення атомами різного сорту. Саме використання концепції надпросторової симетрії дозволяє послідовно досліджувати особливості одночастинкових спектрів складних кристалічних утворень в залежності від їх композиційного упорядкування в структурі $Hg_3Te_2Cl_2$.

Даний підхід є перспективним для дослідження структур з великою кількістю атомів в елементарній комірці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Janssen T., Janner A. Superspace groups and representations of ordinary space groups: alternative approaches to the symmetry of incommensurate crystal phases // Ph. - 1984. - Vol.126A. - P. 163-176.
2. Пуле А., Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. – М: Изд. «Мир». - 1973. - 433 с.
3. Небола І.І. Композиційні особливості складних кристалів та їх прояв у динаміці ґратки // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – № 2. – 1998. – С. 54-57.
4. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1983. – 240с.
5. Fateley W.G., McDevitt N.T., Bentley F.F. Appl. Spectr., 1971. - Vol.25, №2. - P. 155-173.
6. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, т.2. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

Стаття надійшла до редакції – 16.05.2014

O.V. Bokotey, O.O. Bokotey, I.I. Nebola

Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

THE STUDY OF VIBRATIONAL SPECTRA SYMMETRY OF CRYSTALS $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

The vibrational symmetry decomposition have been received using the method of classification vibrational modes in superspace approach. Decomposition of the full vibrational representation of the investigated crystal $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ and its decompositions after irreducible representations for each atom of a crystalline lattice have been obtained.

Keywords: space group, oscillatory representation, irreducible representation, the superspace symmetry concept, syngony.

О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, И.И. Небола

Ужгородский национальный университет, 88000 Ужгород, ул. Волошина, 54

ИССЛЕДОВАНИЕ СИММЕТРИИ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛОВ $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Проведено разделение колебаний по типам симметрии, используя метод классификации колебательных мод в сверхпространственном подходе. Получено полное колебательное изображение исследуемого кристалла $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ и его разложения по неприводимым представлениям для каждого атома кристаллической решетки, соответственно.

Ключевые слова: пространственная группа, колебательное представление, неприводимые представления, концепция сверхпространственной симметрии, сингония.