

УДК 538.913

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

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

НАДПРОСТОРОВИЙ ОПИС КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТИПУ $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Проведено надпросторовий опис кристалічної структури типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Запропоновано $(3+d)$ - мірний базис, що задовольняє трансляційній періодичності реального кристала. Базуючись на знайденій сукупності модуляційних векторів, одержано систему рівнянь стосовно амплітуд функцій масової модуляції. Це дозволяє застосовувати надпросторовий підхід щодо опису дефектних структур та складних кристалів з деформованим базисом.

Ключові слова: концепція надпросторової симетрії, кубічна ґратка, протокристал.

Вступ

Переважає більшість потрійних сполук володіє цінними електрофізичними та оптичними характеристиками і є пріоритетними матеріалами в нелінійній оптиці, акустооптиці, акустоелектроніці, електрооптиці. Науковий інтерес представляють халькогалогеніди ртуті, сполуки структурного типу кордеройту, що мають ацентричну структуру і характеризуються значною оптичною активністю, великими показниками заломлення, широким діапазоном прозорості у видимій та ІЧ-області, фотопровідністю та електрооптичним ефектом.

Дослідження кристалічної будови твердого тіла є важливим джерелом інформації для вивчення фізичних характеристик кристалів. Теоретичні аспекти проблеми дослідження складних кристалів, а саме теоретико-груповий аналіз є актуальним з точки зору фундаментальних питань фізики. 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. Надпросторові особливості структури можуть бути використані як для аналізу динаміки ґратки, так і для опису фазових переходів різного роду, що часто зустрічаються в складних кристалах [1-4]. При цьому використовуючи різні комбінації базисів прафази і реальної

структури, вдається, використовуючи сукупність векторів модуляції, описувати структуру сильно неоднорідних середовищ з використанням функцій імовірнісної окупації, функцій модуляції зміщення і т.д., провести послідовний узагальнений теоретико-груповий опис. Такий опис проведено, виходячи з концепції надпросторової симетрії, згідно якої коливні представлення можуть бути отримані для кожної позиції атома структури.

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

Сполуки халькогалогеніду ртуті типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ кристалізуються в фєдорівській групі $T^5 - I2_13$. Елементарна комірка об'ємцентрованої 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 [6-7]. Атоми займають наступні 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} та 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}.

Структура представляє собою тримірний каркас із атомів ртуті і телуру з атомами хлору в його порожнинах. Атоми

ртуті розміщені в викривлених (деформованих) октаедрах $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$, атоми телуру 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 $\text{Hg}-\text{Cl}$ і $\text{Te}-\text{Cl}$ відповідно 2.99 і 3.96Å [2-3].

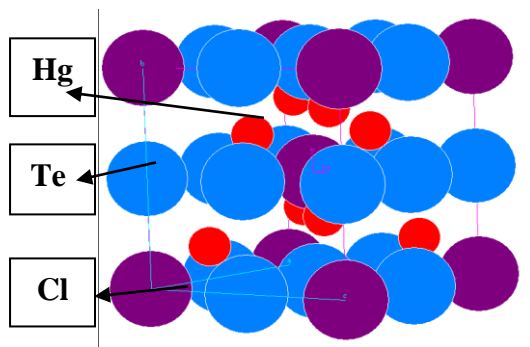


Рис.1. Кристалічна структура $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

При кореляції значень позицій для атомів ртуті з $[0.31 \ 0 \ 0.25]$ в $[0.25 \ 0 \ 0.25]$, для атомів телура з $[0.28 \ 0.28 \ 0.28]$ в $[0.25 \ 0.25 \ 0.25]$ і для атомів хлору з $[0.025 \ 0.025 \ 0.025]$ в $[0 \ 0 \ 0]$ кристалічна структура моделі типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ розглядається як $(4a \times 4a \times 4a)$ -надградка з ОЦК-базисом $(2a \times 2a \times 2a)$, $(2a \times 2a \times 2a)$ $(2a \times 2a \times 2a)$.

Надпросторовий опис досліджуваних кристалів реалізовано виходячи з (3+3)-вимірних базисів у прямому та оберненому просторах. Множина векторів модуляції:

- в прямому:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (a, 0, 0, \frac{b}{2}, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{\bar{b}}{2}) \\ \mathbf{a}_2 &= (0, a, 0, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{b}{2}, \frac{\bar{b}}{2}) \\ \mathbf{a}_3 &= (0, 0, a, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{\bar{b}}{2}, \frac{b}{2}) \\ \mathbf{a}_4 &= (0, 0, 0, b, 0, 0) \\ \mathbf{a}_5 &= (0, 0, 0, 0, b, 0) \\ \mathbf{a}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, b) \end{aligned} \quad (1)$$

та оберненому:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= (0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_2^* &= (\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_3^* &= (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0, 0, 0, 0) \\ \mathbf{a}_4^* &= (\frac{\pi}{2a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}, 0, 0) \\ \mathbf{a}_5^* &= (0, \frac{\pi}{2a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}, 0) \\ \mathbf{a}_6^* &= (0, 0, \frac{\pi}{2a}, 0, 0, \frac{2\pi}{b}) \end{aligned} \quad (2)$$

Трьохмірні компоненти векторів \mathbf{a}_4^* , \mathbf{a}_5^* , \mathbf{a}_6^* оберненого базису визначають елементарні вектори модуляції, тобто,

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= (\pi/2a, \pi/2a, 0) \\ \mathbf{q}_2 &= (\pi/2a, 0, \pi/2a) \\ \mathbf{q}_3 &= (0, \pi/2a, \pi/2a) \end{aligned} \quad (3)$$

Для досліджуваної кристалічної структури моделі типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ всі 32 можливі комбінації векторів модуляції можна розбити на 6 зірок: 2 однопроменеві зірки $\{\mathbf{q}_1\}=(q_{000} = 0, 0, 0)$, $\{\mathbf{q}_4\}=(q_{222} = \pi/a, \pi/a, \pi/a)$; дві трипроменеві $\{\mathbf{q}_2\}=(q_{200} = \pi/a, 0, 0; q_{020} = 0, \pi/a, 0; q_{002} = 0, 0, \pi/a)$ та $\{\mathbf{q}_5\}=(q_{220} = \pi/a, \pi/a, 0; q_{202} = \pi/a, 0, \pi/a; q_{022} = 0, \pi/a, \pi/a)$; та дві дванадцятипроменеві $\{\mathbf{q}_3\}=(q_{110} = \pi/2a, \pi/2a, 0 \text{ і т. д. }); \{\mathbf{q}_6\}=(q_{112} = \pi/2a, \pi/2a, \pi/a \text{ і т. д.})$.

Структура типу $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ в термінах надпросторової симетрії описана на основі ПКГ. Вибір (3-d) базису на основі простої кубічної ґратки дозволяє генерувати 32 вузли для локалізації масових характеристик мотиву складного кристалу. Локалізація різних масових характеристик у цих вузлах дає можливість сформувати модель гіпотетичної 32-атомної щільно упакованої складної ґратки. Збіг кількості вузлів у ґратці протокристалу з кількістю векторів модуляції дозволяє записати 32 рівняння, що описують незалежний масовий стан у кожному вузлі [1,4,5].

Базуючись на знайденій сукупності модуляційних векторів, одержано систему

рівнянь стосовно амплітуд функцій масової модуляції. Ця система має вигляд:

$$M(r_k) = \sum_{j=1}^s \rho(q_j) \exp\{iq_j r_k\}, \quad (4)$$

де $M(r_k)$ – маса атомів у позиціях r_k ; q_j – вектори модуляції ($j, k = \overline{1, s}$).

Всі 32 вузли протокристалу генеруються з позицій: (0, 0, 0), (a, 0, 0), (a, a, 0), (a, a, a), (2a, 0, 0), (2a, a, 0).

Система рівнянь для визначення масових модуляційних функцій орбіт і заданих через відповідні зірки модуляційних векторів має вигляд :

$$\begin{aligned} M_1 &= \rho_1 + 3\rho_2 + 12\rho_3 + \rho_4 + 3\rho_5 + 12\rho_6 \\ M_2 &= \rho_1 + 3\rho_2 - 4\rho_3 + \rho_4 + 3\rho_5 - 4\rho_6 \\ M_3 &= \rho_1 - \rho_2 + \rho_4 - \rho_5 \\ M_4 &= \rho_1 - 3\rho_2 - \rho_4 + 3\rho_5 \\ M_5 &= \rho_1 + \rho_2 + 4\rho_3 - \rho_4 - \rho_5 - 4\rho_6 \\ M_6 &= \rho_1 + \rho_2 - 4\rho_3 - \rho_4 - \rho_5 + 4\rho_6 \end{aligned} \quad (5)$$

Функція масової модуляції $M(r_k)$ визначена на дискретній множині точок кристалічного простору, що задаються радіус-вектором вузлів базової структури r_k .

$$\begin{aligned} M_1 &= M_2 = M_{Cl}; \\ M_3 &= M_{Hg}; M_4 = M_{Te}; M_5 = M_6 = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Розв'язок системи (5) має вигляд:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \frac{3M_{Hg} + M_{Te} + M_{Cl}}{8}; \\ \rho_2 &= \frac{M_{Cl} - M_{Te} - M_{Hg}}{8}; \\ \rho_3 &= \rho_6 = 0; \\ \rho_4 &= \frac{3M_{Hg} + M_{Cl} - M_{Te}}{8}; \\ \rho_5 &= \frac{M_{Te} + M_{Cl} - M_{Hg}}{8}; \end{aligned} \quad (7)$$

(3+3)-вимірні базиси із врахуванням масових співвідношень дозволяють записати мотив кристалу $Hg_3Te_2Cl_2$ через мотив протокристалу:

$$\rho = \frac{M_{Cl} + 3M_{Hg} + M_{Te}}{8}; \quad (8)$$

Висновки

Використовуючи (3+d) – мірний трансляційний базис та сукупність 32 модуляційних векторів, розглянута як композиційна модуляція, так і модуляція маси в кристалічній моделі типу $Hg_3Te_2Cl_2$. Аналіз проведених розрахунків в надпросторовому підході для дослідження динамічних властивостей ґраток кристалів змінного складу типу $Hg_3Te_2Cl_2$ доводить, що даний теоретичний підхід є більш перспективним для дослідження кристалів з великою кількістю атомів в елементарній комірці. Саме це дозволяє послідовно досліджувати певні особливості одночастинкових спектрів складних кристалічних утворень в залежності від їх композиційного упорядкування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. De Wolff P.M., Janssen T., Janner A. The superspace groups of incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation // Acta. Cryst., – 1981. – Vol. A37. – P. 625-636.
2. Бокотей О.В., Бокотей О.О., Небола І.І. Дослідження симетрії коливного спектру кристалів $Hg_3Te_2Cl_2$ // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. – 2014. – № 36. – С. 13–16.
3. Гадьмаши З.П., Сусликов Л.М., Ворошилов Ю.В., Худолий В.А., Сейковская Л. А., Сливка В. Ю. Оптические фононы в кристаллах $Hg_3Te_2Cl_2$ // ФТТ. – 1985. – Т.27. – №2. – С. 566–570.
4. Janssen T., Janner A. Superspace groups and representations of ordinary space groups: alternative approaches to the symmetry of incommensurate crystal

- phases // Physica A. – 1984. – Vol. 126. – P.163-176.
5. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Киндрат В.Я. Генезис структуры и колебательных спектров кристаллов с (SaxSaxSa) сверхрешеткой // ФТТ. – 1993. – Т.35. – №7. – С.1852-1866.
6. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Турияция И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды // Львов: Вища школа. – 1983. – С.28-30.
7. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп Т.2. – М.: Наука. – 1986.–368 с.

Стаття надійшла до редакції 18.05.2014

O.V. Bokotey, O.O. Bokotey, I.I. Nebola
Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000

SUPERSPACE DESCRIPTION OF $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ TYPE CRYSTAL STRUCTURE

Superspace description of $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ type crystal structure was conducted. $(3 + d)$ - dimensional basis that satisfies the translational periodicity of the real crystal was proposed. Equations system, concerning function amplitudes of mass modulation have been obtained based on the found set of modulation vectors. This allows to apply the superspace symmetry approach for the description of defective structures and complex crystals with deformed basis.

Key words: superspace symmetry concept, cubic lattice, protocrystal.

О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, И.И. Небола
Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

СВЕРХПРОСТРАНСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТИПА $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Проведено сверхпространственное описание кристаллической структуры типа $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. Предложено $(3 + d)$ - мерный базис, удовлетворяющий трансляционной периодичности реального кристалла. Основываясь на совокупность модуляционных векторов, получено систему уравнений относительно амплитуд функций массовой модуляции. Это позволяет применять сверхпространственный подход к описанию дефектных структур и сложных кристаллов с деформированным базисом.

Ключевые слова: концепция сверхпространственной симметрии, кубическая решетка, протокристалл.