

(3+ d) - МЕРНОЕ ОБОБЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОВ С (4a×4a×4a) - РЕШЕТКОЙ

Небола И.И., Иваняс А.Ф., Довка Н.Д., Шкурта И.Н.

Рассмотрены (3+1) - и (3+1+1)- мерные базисы для цепочки усложнений структуры кристаллов ОЦК-Ge-ZnS-CdF₂ -Cu₂O. Определены векторы модуляции, модуляционные добавки к мотиву протокристалла для общей схемы усложнения в (4a×4a×4a)- сверхрешетках на основе объемно-центрированной кубической решетки.

Кристаллическим образованиям кубической сингонии присуща наибольшая микроскопическая однородность и высокосимметричность. Такие почти изотропные соединения отображают баланс внутрикристаллического взаимодействия, близкий к изотропному, для них характерны наиболее простые однопараметрические элементарные ячейки [1]. Координаты атомов кристаллов кубической сингонии совпадают с узлами простой кубической решетки (a × a × a), а элементарные ячейки могут рассматриваться как (na × na × na) сверхрешетки.

Выбор базиса простой кубической решетки в качестве стартового определяет параметры элементарных ячеек реальных структур как ему кратные. Так, элементарные ячейки цепочки кристаллических структур NaCl, Cu, CsCl, BaTiO₃ (AuCu₃) [2] являются (2a × 2a × 2a), сверхрешетками на базисе ПКР.

Дальнейшее усложнение кубических кристаллов связано с дополнительным удвоением параметров элементарной ячейки и переходом к (4a × 4a × 4a) решеткам, к которым относятся известные кристаллические соединения [3], координаты атомов которых совпадают с узлами ОЦК- решетки и приведены на рис.1. Все эти структуры рассматриваются, исходя из ОЦК- решетки протокристалла.

1. (3 + 1)- мерная решетка кристаллов типа алмаза.

К наиболее простым соединениям, кристаллизующимся в решетке (4a × 4a × 4a) следует отнести структуру алмаза. Традиционно эта кристаллическая структура описывается совокупностью двух ГЦК- решеток, полученных из двух стартовых атомов двухатомного мотива:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = m_1(0,0,0) + m_2(1,1,1) \quad (1)$$

с функцией повторения мотива на базисе

$$\mathbf{a}_1=(2a,2a,0); \mathbf{a}_2=(2a,0,2a); \quad \mathbf{a}_3=(0,2a,2a), \quad (2)$$

или иными словами, как совокупность двух орбит пространственной группы Fd3m- структура с мотивом { r₁⁽¹⁾, r₂⁽¹⁾ } [4].

Эту же структуру можно описать как орбиту цветной пространственной группы [5]:

$$\Gamma^{(w_p)} 4^{(1)} / m^{(1)} \bar{3}2^{(1)} / m = \{4a,4a,4a, (a+a+a)^{(111)} 4^{(1)} / m^{(1)} \bar{3}2^{(1)} / m, \quad (3)$$

задавая для единственного стартового атома r⁽¹⁾(000) оператор отождествления I и оператор рождения-уничтожения I'.

Анализ структуры алмаза в решетке (4a × 4a × 4a) показывает, что в качестве протокристалла удобно выбрать одноатомную ОЦК- решетку [6-8]. (3+1)- мерный Ш(г, τ) [5] для структуры алмаза запишем в виде:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (\bar{a}, a, a, -b/4); \\
 a_2 &= (a, a, a, -b/4); \\
 a_3 &= (a, a, a, -b/4); \\
 a_4 &= (0, 0, 0, b);
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

с обратным базисом, определяющим вектор модуляции:

$$\begin{aligned}
 a_1^* &= (0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0); \\
 a_2^* &= (\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}, 0); \\
 a_3^* &= (\frac{\pi}{a}, 0, \frac{\pi}{a}, 0); \\
 a_4^* &= (\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{2\pi}{b}).
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

и (3+1)- мерным мотивом для кристаллов типа Ge:

$$\rho_0(r, \tau) = \frac{m}{2};
 \tag{6}$$

$$\delta\rho(r, \tau) = \frac{m}{2} \left[\cos(q'n + b \cdot \Delta n) + \sin(q'n + b \cdot \Delta n) \right],
 \tag{7}$$

где

$$q' = \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}
 \tag{8}$$

- вектор модуляции.

В рассматриваемом (3+1)- мерном описании присутствует вектор модуляции q' (8), который входит в двухвекторную звезду, содержащую также вектор $-q'$:

$$h_{25}q' = -q' \neq q' + K,
 \tag{9}$$

где h_j ($i=25$)- элемент симметрии в обозначениях [9].

Нетрудно видеть, что при учете выражений для векторов обратных ПКР и ОЦК-решеток выбор элементов h_{d_i} в пространстве V_d определяется условием:

$$h_j q' = q' + K = h_{d_1} q'; \quad h_{d_1} = 1;
 \tag{10}$$

$$h_{d_2} q' = -q' + K = 3q' + K = h_{d_2} q'; \quad h_{d_2} = -1;
 \tag{11}$$

Непосредственная подстановка всех элементов группы O_h позволяет выделить группу симметрии $\Phi(q')$ вектора модуляции q' , для которой $h_{d_1}=1$, а для всех сопряженных элементов $h_{d_2}=-1$. Полный вид пар элементов группы $\Phi(3+1)$ структуры кристаллов приведен в табл. 1.

Группа $Fd\bar{3}m$ структуры алмаза является общей подгруппой (пересечением) группы $Im\bar{3}m$ основного состояния и группы $I^{(w_p)}m^{(l)}\bar{3}m$ модулирующей функции

$$\begin{aligned}
 Fd\bar{3}m &= \bar{3}m \cap I^{(w_p)}m^{(l)}\bar{3}m \subset Im\bar{3}m \quad \text{или} \\
 \{4a_1, 4a_2, 4a_3, 2a_2 + 2a_3, 2a_3 + 2a_1, 2a_1 + 2a_2\}d\bar{3}m &= \{2a_1, 2a_2, 2a_3, a_1 + a_2 + a_3\}m\bar{3}m \cap \\
 \{2a_1, 2a_2, 2a_3, (a_1 + a_2 + a_3)^{(l,l,l)}\}m^{(l)}\bar{3}m.
 \end{aligned}$$

Таблица 1.

Элементы (3+1)- структуры кристаллов типа Ge

Элемент $\{R_E V_E\}$ группы $\Phi(3)$	Вид элемента R	Элемент симметрии (3+1)-структуры Ge
$\{h_i 0\}$ $i=1-12, 37-48$	$h_{d_1} = 1$	$\{h_i 0\} \{h_d 0\}$
$\{h_i 0\}$ $i= 13-36$	$h_{d_2} = -1$	$\{h_i 0\} \{h_{d_2} b/2\}$

Поэтому переходу в прямом пространстве от элементарной ячейки протокристалла $Im\bar{3}m$ к расширенной ячейке $Fd\bar{3}m$ соответствует переход в обратном пространстве от зоны Бриллюэна (F-решетка) к суженной ЗБ (I-решетка), что является наглядной иллюстрацией взаимосвязи ЗБ основной и модулированной структуры (рис.2).

2. (3+1)- мерные мотивы кристаллов со структурой сфалерита и CaF_2 .

Отличие структуры сфалерита от структуры алмаза, проявляющееся в чередовании атомов цинка и серы в позициях атомов углерода, не изменяет (3+1)-мерные функции повторения мотива $\Psi(r, \tau)$. Базис, определенный выражениями (4), (5), и вектор модуляции (8) позволяет записать мотив кристаллов типа ZnS [8]

$$\rho_0 = (r, \tau) = \frac{m_1 + m_2}{4}; \quad (12)$$

$$\delta(r, \tau) = \frac{m_1 - m_2}{4} \cos(2(q'n + b*\Delta n)) + \left[\frac{m_1 + m_2}{4} + \frac{m_1 - m_2}{4} \cos(q'n + b*\Delta n) \right] (\cos(q'n + b*\Delta n) + \sin(q'n + b*\Delta n)) \quad (13)$$

Усложнение структуры кристаллов ZnS по сравнению со структурой германия выражается в наличии в (13) слагаемых, содержащих вектор модуляции $q=2q'$. Действительно, этот вектор образует звезду. Поэтому для описания кристаллической структуры типа ZnS необходимо включить три звезды: звезду вектора протокристалла $\{q=0\}$, двухвекторную звезду вектора $\{q'\}$ и одновекторную звезду $\{q\}=\{2q'\}$. Включение в рассмотрение вектора q не требует трансформации действия точечных элементов h_{d_i} , однако преобразует нетривиальные трансляции v_{d_i} . Вид пар элементов группы симметрии кристалла типа ZnS приведен в табл. 2.

Таблица 2.

Пары элементов (3+1) - структуры кристаллов типа ZnS

Элемент $\{R_E V_E\}$ группы $\Phi(3)$	Вид элемента R	Элемент симметрии (3+1)-структуры ZnS
$\{h_i 0\}$ $i=1,4,5,8,9,12,37,40,41,$ $44,45,48$	$h_{d_1} = 1$	$(\{h_i 0\} \{h_{d_1} 0\})$
$\{h_i 0\}$ $i=2,3,6,7,10,11,38,42,$ $43,46,47$	$h_{d_1} = 1$	$(\{h_i 0\} \{h_{d_1} \frac{b}{2}\})$
$\{h_i 0\}$ $i=14,15,18,19,22,23$ $27,30,31,31,34,35,$	$h_{d_2} = -1$	$(\{h_i 0\} \{h_{d_2} \frac{b}{4}\})$
$\{h_i 0\}$ $i=13,16,17,20,21,24,$ $25,28,29,32,33,36$	$h_{d_2} = -1$	$(\{h_i 0\} \{h_{d_2} \frac{3b}{4}\})$

Включение в V_d вектора $b/2$ соответствует дополнительному изменению знака модуляционной функции при трансляции на вектор $(\bar{a}, \bar{a}, \bar{a})$. Элементы, представленные в табл. 1 и 2, определяют изоморфные группы O_h^s , состоящие из пар элементов $\left\{ \left\{ h_i | v_i \right\} \left\{ h_d | v_d \right\} \right\}$.

Модификация мотива, не затрагивающая функцию повторения $\Pi(r, \tau)$, проявляется в структуре CaF_2 (см. рис. 3). Действительно, для этих кристаллов может быть выбран (3+1)- мерный мотив.

Применение базиса (4) и (5) позволяет описывать также соединения CaF_2 с помощью мотива'

$$\rho_0(r, \tau) = \frac{m_1 + 2m_2}{4}, \quad (14)$$

$$\delta\rho(r, \tau) = \frac{m_1 - 2m_2}{4} \cos(2(q'n + b * \Delta n)) + \frac{m_1}{2} \cos(q'n + b * \Delta n) \quad (15)$$

Отметим, что для этой структуры, как и для многокомпонентных соединений BaTiO_3 и AuCu_3 , происходит разделение модуляционных функций для разных сортов атомов.

Интересно, что функция модуляции для одного сорта атомов

$$\rho_0(r, \tau) = \frac{m}{4}; \quad (16)$$

$$\delta\rho(r, \tau) = \frac{m}{4} \cos(2(q'n + b * \Delta n)) + \frac{m}{2} \cos(q'n + b * \Delta n) \quad (17)$$

описывает ГЦК в $(4a \times 4a \times 4a)$ - решетке и выражает трансформацию ОЦК-решетки в ГЦК, определяя масштабные $a\sqrt{3} \rightarrow a\sqrt{8}$ и ориентационные ($\varphi=45^\circ$; $\psi=0$; $\theta=0$) преобразования однородного пространства кубической сингонии.

3. (3+1)- мерная структура кристаллов Cu_2O

Рассмотренные примеры $(4a \times 4a \times 4a)$ структур базировались на ОЦК-решетке, что однако не исчерпывает всех возможных вариантов рассмотрения. Так, анализ кристаллов со структурой Cu_2O показывает, что для их сверхпространственного описания необходима значительно более сложная конструкция функции повторения мотива $\Pi(r, \tau)$.

Как видно из рис. 1 структура Cu_2O является наиболее "рыхлой" из $(4a \times 4a \times 4a)$ - решеток. Нетрудно видеть, что она может быть получена как суперпозиция трех $(4a \times 4a \times 4a)$ - структур: $(\text{ZnS} + \text{ОЦК} - \text{ГЦК})$. Действительно, добавление к структуре ZnS атомов в позициях $(2a, 2a, 2a)$ за счет модуляционной функции ОЦК - решетки и их изъятие в точках $(2a, 2a, 0)$ - за счет ГЦК - решетки-приводит к правильному описанию кристаллической структуры Cu_2O .

$(4a \times 4a \times 4a)$ - структура ZnS и ГЦК - решетки определена выражениями (12), (13), (16), (17). Поэтому необходимо рассмотреть еще возможность описания $(4a \times 4a \times 4a)$ ОЦК - решетки.

Переход между однотипными элементарными ячейками протокристалла к реальной структуре связан с расширением размерности дополнительного пространства V_d . В данном случае возможен переход к $(3+1+3)$ - мерному и обратному ему базису:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= (\bar{\alpha}, \alpha, \alpha, -b/4, -c/2, 0, 0); & \alpha_1^* &= (0, \pi/\alpha, \pi/\alpha, 0, 0, 0, 0); \\ \alpha_2 &= (\alpha, \bar{\alpha}, \alpha, -b/4, 0, -c/2, 0); & \alpha_2^* &= (\pi/\alpha, 0, \pi/\alpha, 0, 0, 0, 0); \\ \alpha_3 &= (\alpha, \alpha, \bar{\alpha}, -b/4, 0, 0, -c/2); & & \end{aligned} \quad (18)$$

$$\alpha_3^* = (\pi/\alpha, \pi/\alpha, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (19)$$

$$\alpha_4 = (0, 0, 0, b, 0, 0, 0); \quad \alpha_4^* = (\pi/2\alpha, \pi/2\alpha, \pi/2\alpha, 2\pi/b, 0, 0, 0);$$

$$\begin{aligned}\alpha_5 &= (0,0,0,0,c,0,0); & \alpha_5^* &= (0,\pi/2\alpha,\pi/2\alpha,0,\pi/2c,0,0); \\ \alpha_6 &= (0,0,0,0,0,c,0); & \alpha_6^* &= (\pi/2\alpha,0,\pi/2\alpha,0,\pi/2c,0); \\ \alpha_7 &= (0,0,0,0,0,0,c); & \alpha_7^* &= (\pi/2\alpha,\pi/2\alpha,0,0,0,\pi/2c).\end{aligned}$$

В этом случае в рассмотрение наряду со звездой вектора модуляции q^* (8) необходимо включить и звезду вектора модуляции:

$$\begin{aligned}q'_1 &= (0,\pi/2\alpha,\pi/2\alpha); & q'_2 &= (\pi/2\alpha,0,\pi/2\alpha); & q'_3 &= (\pi/2\alpha,\pi/2\alpha,0); \\ q'_4 &= (0,\bar{\pi}/2\alpha,\pi/2\alpha); & q'_5 &= (\bar{\pi}/2\alpha,0,\pi/2\alpha); & q'_6 &= (\bar{\pi}/2\alpha,\pi/2\alpha,0).\end{aligned}\quad (20)$$

Отметим, что звезда векторов модуляции (20) не включает эквивалентные векторы

$$h_{23}q'_i = -q'_i = q'_i + K_i \quad (21)$$

Наиболее простая функция модуляции содержит только векторы q'_i и имеет вид:

$$\delta\rho(r,\tau) = \frac{m}{8} \sum_{i=1}^6 \cos(q'_i n - b_i^* \Delta n), \quad (22)$$

а в сочетании с мотивом протокристалла

$$\rho_0(r,\tau) = \frac{m}{4} \quad (23)$$

приводит к некоторой гипотетической структуре с кратным отношением масс атомов в различных позициях ОЦК-решетки. Реализация такой структуры проблематична в связи с трудностью осуществления точной кратности атомных масс, участвующих в создании кристалла.

Для получения структуры Cu_2O интересной оказывается функция модуляции

$$\delta\rho(r,\tau) = \frac{m}{8} \sum_{i=1}^6 \cos(q'_i n - b_i^* \Delta n) + \frac{3m}{8} \cos(2(q' n - b^* \Delta n)) + \frac{m}{2} \cos(q' n - b^* \Delta n) \quad (24)$$

с мотивом протокристалла

$$\rho_0(r,\tau) = \frac{3m}{8}, \quad (25)$$

являющееся суперпозицией ОЦК + ГЦК (4ах4ах4ах) -решоток. Для этой структуры также характерна кратность отношений масс атомов в различных позициях, что является важным этапом в формировании Cu_2O . Действительно, к этой конструкции модуляционных функций, описывающих ZnS , со следующим набором масс атомов: $\text{Zn} \rightarrow -m(0)$, а $\text{S} \rightarrow m_2(\text{Cu})$ приводит к мотиву протокристалла

$$\rho_0(r,\tau) = \frac{2m_2 + m_1}{8}, \quad (26)$$

соответствующему усредненной массе элементарной ячейки, а функция модуляции может быть записана в виде:

$$\begin{aligned}\delta\rho(r,\tau) &= \frac{m_1}{8} \sum_{i=1}^6 \cos(q'_i n + b_i^* \Delta n) + \frac{-2m_2 + m_1}{8} \cos\left(2\left(q' n + b^* \Delta n\right)\right) + \\ &\frac{m_1}{2} \cos\left(q' n + b^* \Delta n\right) + \left[\frac{m_2 - m_1}{4} - \frac{m_2 + m_1}{4} \cos\left(2\left(q' n + b^* \Delta n\right)\right)\right] \\ &\left(\cos\left(q' n + b^* \Delta n\right) + \sin\left(q' n + b^* \Delta n\right)\right)\end{aligned}\quad (27)$$

Отметим существенное усложнение модуляционной функции (27) по сравнению с описанием CaF_2 (15), что вызвано необходимостью включения в рассмотрение звезды

вектора q'_i , разделения различных видов модуляционных функций для разных атомов, при этом позиции атомов остаются позициями атомов ОЦК ($2a \times 2a \times 2a$) - решетки.

Заключение. В рамках сверхпространственно-групповой концепции получен $(3+3+1)$ - мерный базис, позволяющий описать структуру кристаллов с $(4a \times 4a \times 4a)$ -решеткой, рассмотрены возможные трансформации обратного пространства.

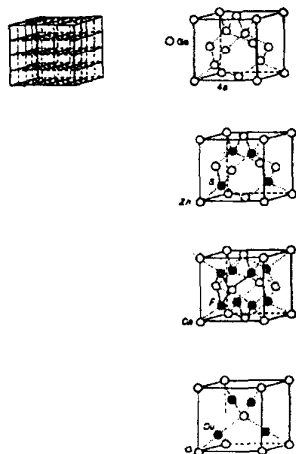


Рис. 1. Основные типы кубических структур, реализующихся как $(4a \times 4a \times 4a)$ -решетки.

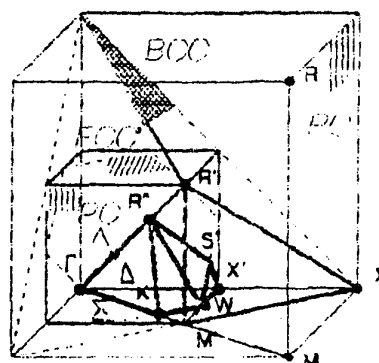


Рис. 2. Этапы трансформации зоны Бриллюэна протокристалла в ЗБ алмаза. (Большой куб представляет $1/8$ часть ЗБ ПКР; многогранник с вершинами $\Gamma R'XM'$ представляет $1/16$ часть ЗБ ОЦК. Толстыми линиями выделена $1/16$ часть ЗБ структуры алмаза).

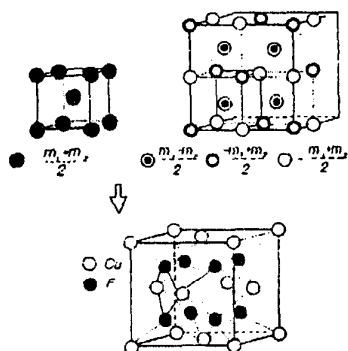


Рис. 3. Схематическое плоское изображение мотива кристаллов типа CaF_2 по схеме $ZnS + \text{ОЦК} + \text{ГЦК}$ $(4a \times 4a \times 4a)$ -решеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Современная кристаллография, т.2 -М.:Наука, 1979.-С.359.
2. Небола И.И., Иваняс А.Ф., Довка Н.Д., Шкирта И.Н. Структура и динамика решетки кристаллов титаната бария в концепции сверхпространственной симметрии / Тезисы докладов V Всесоюзной школы семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991.-С.23.
3. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников.-М.:Высшая школа, 1982.-С.528.
4. Шаскольская М.П. Кристаллография.-М.:Высшая школа, 1976. - С.390.
5. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик В.А. Динамика решетки алмазоподобных кристаллов в концепции сверхпространственной симметрии /ФТТ, 1990, т.32, N4.- С.972-979.
6. Nebola I.I. Lattice dynamics of complex crystals in the superspace symmetry concept / Collected Abstracts XII European crystallographic Meeting, 1989, v.1. p.395.7.
7. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копчик В.А. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа $NaCl$ в концепции сверхпространственной симметрии / ФТТ, 1987, т.29, N 11.- С.3223-3232.

8. Иваняс А.Ф., Небола И.И., Шкирта И.Н., Хархалис Н.Р. Расчет дисперсии фононных ветвей сложных полупроводников в концепции сверхпространственной симметрии / Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники: Сб.науч.трудов.-Киев, 1991.- С.12-21.

9. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, Изд-во АН Украинской ССР-Киев, 1961.-С.153.

РЕЗЮМЕ

Розглянуті (3+1) - и (3+1+1) -вимірні базиси для ланцюжка ускладнень структури кристаллів ОЦК-Ge-ZnS-CdF₂-Cu₂O. Визначені вектори модуляції, модуляційні доданки до мотиву протокристалла в загальній схемі ускладнення в (4a×4a×4a) - надгратках на основі об'ємно-центрованої кубічної гратки.

SUMMARY

The crystal structure complication in the chain BCC- GeZnS- CdF₂ - Cu₂O are considered. The (3+1)- and (3+1+1) - dentional bases are presented. The modulation vectors and modulation additions to the protocrystal motive at the (4ax4ax4a)-superlattices by the body centered cubic lattice base are defined.