

УДК537.226; 621.315; 538.936

А.І. Кашуба, О.М. Попель, О.В. Бовгира, А.В. Франів, М.В. Соловійов
Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8а,
Львів, 79005
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com

ТЕОРЕТИКО-ГРУПОВИЙ АНАЛІЗ ФОНОННИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛУ Tl_4HgI_6

В статті представляємо результати теоретичних розрахунків фононних спектрів кристалу Tl_4HgI_6 . За кімнатної температури кристали описуються центросиметричною тетрагональною просторовою групою симетрії $R4/mnc$. На основі теоретико-групового аналізу здійснена симетрична класифікація фононних мод. Зокрема встановлено розподіл коливань досліджуваного монокристалу за класами симетрії, а також визначено правила відбору коливань для інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання.

Ключові слова: гратка, теоретико-груповий аналіз, базис, фононні спектри.

Вступ

Пошук нових функціональних матеріалів та способів керування їхніми властивостями – це одне із завдань фізики напівпровідників і діелектриків.

При вивченні кристалів змінного складу фононна підсистема дуже чутлива до змін вмісту компонентів.

Фононний спектр кристалу Tl_4HgI_6 досі детально не вивчався. Відомо лише декілька робіт в даному напрямку [1,2], але тільки з експериментальною складовою. Тому нами була поставлена задача встановити рівняння характеристик представлення коливань та визначити правила відбору для фононних спектрів даного кристалу.

Синтез та вирощування монокристалів

Для синтезу кристалів використовувались солі галоїдів металів промислового виготовлення. Вихідні компоненти брались у необхідних еквімолярних співвідношеннях. Попередня очистка солей здійснювалася шляхом багатократною (20 зон) перекристалізації з розплаву у кварцових ампулах.

Вирощування монокристалу Tl_4HgI_6 здійснювалось методом Бріджмена–Стокбаргера в кварцових ампулах діаметром 12 мм з конічним дном. Ампула з сумішшю очищених вихідних галоїдів

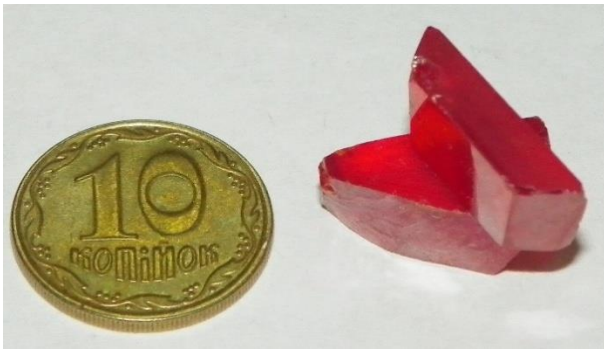
необхідного молярного складу відкачувалась до тиску 10^{-5} мм рт. ст. протягом 3 годин при одночасному нагріванні до $T=200-300^{\circ}C$, після цього відпалювались та поміщалися в ростову піч. У процесі росту ампула опускалась через зону кристалізації з швидкістю 0,5 мм/год. Температура у верхній частині печі встановлювалася приблизно на $50^{\circ}C$ вище температури плавлення речовини. Температура нагрівників підтримувалась постійною електронною схемою регулювання, яка забезпечувала стабільність температури в зоні росту кристала в межах $\pm 10^{\circ}C$.

Після завершення росту температура печі знижувалась до $250^{\circ}C$ і кристал відпалювався протягом доби.

Таким чином нам вдалося одержати монокристал хорошої оптичної якості об'ємом 1-2 см³ (див. рис. 1) [1,5].

Визначення структурних параметрів кристалу

Як повідомлялось раніше [1], параметри гратки для основних кристалографічних осей були отримані з даних дифракції рентгенівських променів і представлені в таблиці 1.


 Рис. 1. Фотографія кристалу Tl_4HgI_6

 Таблиця 1
**Структурні параметри кристалу Tl_4HgI_6
 при 296 К (фаза тетрагональної
 просторової симетрії $P4/mnc$) [1]**

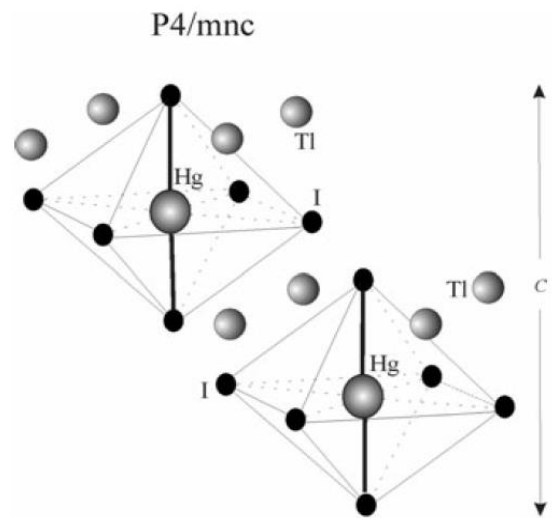
a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ ($^\circ$)	ρ (г/см 3)	V (Å 3)
9,446	9,446	9,260	90	7,15	826,24

Виготовлений кристал при температурі навколишнього середовища відноситься до просторової групи симетрії $P4/mnc$. В елементарній комірці кристалу групи A_4VX_6 наявні дві формульні одиниці [1,6]. Важливою ознакою для даного кристала є те, що Tl_4HgI_6 , по суті, сплющений уздовж осі симетрії C_4 . В поперечному перерізі, перпендикулярному до осі C_4 , елементарна комірка є тетраедричною.

У даній роботі ми представляємо дослідження фононних спектрів фази кристалу за кімнатної температури.

Симетрія фононних мод Tl_4HgI_6

Найбільший експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку. Це пов'язано із тим, що величина хвильового вектора світлової хвилі ($k \sim \lambda^{-1}$) набагато менша розмірів зони Бріллюена ($\sim a^{-1}$), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, близьких до центра зони Бріллюена. Тому при аналізі фононних спектрів обмежуються Γ -точкою ($k=0$), коли вимагається знання лише точкових груп досліджуваних кристалів.


 Рис. 2. Схематичне зображення кристалу Tl_4HgI_6 при температурі 296 К

Моди Γ -точки зони Бріллюена – це тип фундаментальних нормальних коливань, коли всі конгруентні атоми ґратки зміщуються у фазі. Тому для симетричної класифікації достатньо брати за основу саме примітивну комірку кристалу [3].

Досліджуваний кристал Tl_4HgI_6 описується просторовою групою симетрії D_{4h}^6 . З рівняння (1), можна визначити усі можливі операції для даної просторової групи.

$$D_{4h}^6 = D_4^2 + D_4^2 * t(0,0,\tau_z) * h_{25} \quad (1)$$

Встановлено, що для даного кристалу мають місце наступні операції: $h_1 = (x, y, z)$ – тотожне перетворення, $h_2 = (x, -y, -z)$, $h_3 = (-x, y, -z)$, $h_4 = (-x, -y, z)$, $h_{13} = (-y, -x, -z)$, $h_{14} = (-y, x, z)$, $h_{15} = (y, -x, z)$, $h_{16} = (y, x, -z)$ – повороти на певний кут, $h_{25} = (-x, -y, -z)$ – інверсія, $h_{26} = (-x, y, z)$, $h_{27} = (x, -y, z)$, $h_{28} = (x, y, -z)$, $h_{37} = (y, x, z)$, $h_{40} = (-y, -x, z)$ – відображення в площинах, $h_{38} = (y, -x, -z)$, $h_{39} = (-y, x, -z)$ – дзеркальний поворот навколо $(0, 0, 1)$ на 90° .

Фактор-група ґратки Tl_4HgI_6 ізоморфна точковій групі D_{4h}^6 , порядок якої $h = 16$.

Елементарну комірку визначають вектори \vec{a}_i :

$$\vec{a}_1 = (2\tau, 0, 0), \vec{a}_2 = (0, 2\tau, 0), \text{ та } \vec{a}_3 = (0, 0, 2\tau_z).$$

Фононний спектр Tl_4HgI_6 має 66 гілок (22 атоми примітивної комірки, отже, число гілок дорівнює $22 \times 3 = 66$). Три з них – акустичні, коли $k \rightarrow 0$ частота $\omega \rightarrow 0$. Решта 63 гілок – оптичні.

Враховуючи результати дослідження кристалу Tl_4HgI_6 , викладені в роботах [1,2], представимо розташування іонів в елементарній комірці так, як зображено в таблиці 2.

Таблиця 2
Координати атомів в елементарній комірці

Атом	W	(x,y,z)
Tl	8g	$(u, u + \frac{1}{2}, \frac{\tau_z}{2})$
Hg	2a	(0,0,0)

I(1)	4d	$(0, 0, \frac{\tau_z}{2}), (0, 0, \frac{3\tau_z}{2})$
I(2)	8h	$(\frac{2\tau}{3}, \frac{\tau}{3}, 0)$

Встановивши операції просторової групи і перевіривши груповий закон множення, ми встановили, що вектор так званої непримітивної трансляції має наступний вигляд:

$$\vec{v}_\alpha = (0, 0, 0) \quad (2)$$

для операцій: $h_1, h_4, h_{14}, h_{15}, h_{25}, h_{28}, h_{38}, h_{39}$.

$$\vec{v}_\alpha = (\tau, \tau, \tau_z) \quad (3)$$

для операцій: $h_2, h_3, h_{13}, h_{16}, h_{26}, h_{27}, h_{37}, h_{40}$.

В таблиці 3 подаються характери незвідних представлень, в яких кожен елемент групи окремо складає клас. Наявність центра інверсії суттєво впливає на правила відбору.

Таблиця 3

Характери незвідних представлень $4P/mnc$

$D_{4h}^6 = 4P/mnc$		E	$2C_4$	C_2	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2C_2'$	$2C_2''$
		h_1	h_{14}, h_{15}	h_4	h_{25}	h_{38}, h_{39}	h_{28}	h_{26}, h_{27}	h_{37}, h_{40}	h_2, h_3	h_{13}, h_{16}
A_{1g}	τ_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_{1u}	τ_2	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
A_{2g}	τ_3	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	τ_4	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
B_{1g}	τ_5	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
B_{1u}	τ_6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
B_{2g}	τ_7	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
B_{2u}	τ_8	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
E_g	τ_9	+2	0	-2	+2	0	-2	0	0	0	0
E_u	τ_{10}	+2	0	-2	-2	0	+2	0	0	0	0

Для здійснення теоретико-групової симетрійної класифікації фононних мод нами за стандартною методикою [4] були обчислені характери вібраційного представлення Γ_v , що відповідають коливанням комірки як цілого. Оскільки при розгляді акустичних мод число інваріантних (нерухомих) частинок $N=1$ (за об'єкт слугує примітивна комірка як ціле), то для симетрійної операції R характер:

$$\chi_a(R) = \pm 1 + 2 \cos \theta_R. \quad (4)$$

При обчисленні характеристик представлень Γ_v потрібно для кожної операції R визначити конкретне число інваріантних атомів N_R примітивної комірки та перемножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску (4):

$$\chi_v(R) = N_R(\pm 1 + 2 \cos \theta_R). \quad (5)$$

Отримані результати для ґраток Tl_4HgI_6 подані в таблиці 4.

Як бачимо, представлення χ_v і χ_a є звідними. Розклад за характеристиками незвідних представлень Γ_i фактор-групи здійснено за співвідношенням:

$$a_{v,i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_v(R) \chi_i(R),$$

$$a_{a,i} = \frac{1}{h} \sum_R \chi_a(R) \chi_i(R), \quad (6)$$

де коефіцієнти розкладу (табл. 5) вказують на сукупність і типи усіх фононних мод ($a_{v,i}$), в тому числі акустичних ($a_{a,i}$) [3].

Таблиця 4

Характери представлень χ_v і χ_a

Tl_4HgI_6	E	$2C_4$	C_2	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2C_2'$	$2C_2''$
N_R	22	6	6	2	2	10	0	0	0	4
χ_v	66	6	-6	-6	-2	10	0	0	0	-4
χ_a	3	1	-1	-3	-1	1	1	1	-1	-1

Таблиця 5

Коефіцієнти розкладу представлень Γ_v і Γ_a

Tl_4HgI_6	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g	E_u
a_i	4	4	5	5	4	3	3	2	7	11
a_a	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1

Таким чином, теоретико-груповий аналіз дає таку класифікацію коливних мод ґраток Tl_4HgI_6 :

$$\Gamma_v = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_g + 11E_u \quad (7)$$

$$\Gamma_a = A_{2u} + E_u \quad (8)$$

$$\Gamma_{omm} = \Gamma_v - \Gamma_a = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 4A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_g + 10E_u \quad (9)$$

Фононні моди, які відповідають трансляціям, складають акустичні гілки. Оптичні моди згідно розкладу (9) відповідають сукупності нормальних коливань.

Згідно теорії груп, стандартні правила відбору для фононних спектрів визначаються симетрійними властивостями перетворень хвильових функцій початкового та прикінцевого станів при

застосуванні операції симетрії точкової групи кристалу. Умовою того, що відповідні квантові переходи будуть дозволеними, є:

$$\Gamma_i \times \Gamma_\mu \supset \Gamma_1 \quad (10)$$

для інфрачервоних (ІЧ) спектрів;

$$\Gamma_i \times \Gamma_\alpha \supset \Gamma_1 - \quad (11)$$

для спектрів комбінаційного розсіювання (КР). Тут Γ_i – незвідне представлення фактор-групи, яке відповідає симетрії фононної хвильової функції i -ої фононної гілки $\omega_i(\kappa)$, Γ_1 - повно симетричне одиничне представлення [3].

Так, якщо кристал центральносиметричний (як у нашому випадку), то представлення Γ_μ завжди буде непарне, а представлення Γ_α – парне. Оскільки Γ_i можуть бути як парні (g), так і непарні (u) у залежності від типу актуальної фононної моди, то з умов (10) і (11) випливає, що в кристалі Tl_4HgI_6 лише парні фононні моди будуть активними у раманівському спектрі, і лише непарні – в ІЧ-спектрах.

Висновки

Встановлено, що кристал Tl_4HgI_6 , представник групи A_4BX_6 за кімнатної температури описуються центросиметричним тетрагональним класом $R4/mnc$.

В статті теоретично визначено характер вібраційних представлень кристалу Tl_4HgI_6 , які базуються на попередніх експериментальних дослідженнях. На основі теоретико-групового аналізу здійснена симетрична класифікація фононних мод.

Згідно розкладу (9), в кристалі наявні сукупності нормальних коливань, з поміж яких можна виокремити повносиметричні, зовнішні трансляційні коливання та близькі до лібраційних.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Piasecki M., Lakshminarayana G., Fedorchuk A. O., Kushnir O. S., Franiv V. A., Franiv A. V., Myronchuk G., Plucinski K. J. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on // *J.Mater.Sci: Mater.Electron.* – 2013. – P.1187–1193.
2. Badikov D. V., Badikov V. V., Kuz'micheva G. M., Panyutin V. L., Rybakov V. B., Chizikov V. I., Shevyrdyaeva G. S., Shcherbakova E. S. Growth and X-ray Diffraction Study of Crystals // *МАИК "Наука/Interperiodica"*. – 2004. – V. 40, № 3. – P. 314-320.
3. Довгий Я., Тернавська С., Франів А. Фононні спектри твердих розчинів заміщення // *Фізичний збірник НТШ.* – 2002. – Т. 5. – С. 1-31.
4. Пуле А., Матье Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. – М.: "Мир", 1973. – 437 с.
5. Franiv A.V., Kushnir O.S., Girnyk I.S., Franiv V.A., Kityk I., Piasecki M., Plucinski K.J. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl_4CdI_6 single crystals // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2013. – P. 6-14.
6. Brik M.G., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Franiv V.A., Parasyuk O.V. Origin of anisotropy of the near band gap absorption in Tl_4HgBr_6 single crystals // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2014. – P. 2779–2785.

Стаття надійшла до редакції 08.06.2015

A.I. Kashuba, O.M. Popel, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv, M.V. Solovyov
Department of Experimental Physics, Ivan Franko National University, Kyrylo and Mephody Str.,
8a, Lviv, 79005

GROUP-THEORY ANALYSIS PHONON SPECTRA OF CRYSTALS Tl_4HgI_6

In this work we present the results of theoretical calculations of phonon spectra of Tl_4HgI_6 crystal. Based on group theory analysis the symmetry classification of phonon modes carried out. Moreover the distribution of vibrations for symmetry classes of single crystals and the selection rules for vibrations in the IR- and Raman spectra are obtained.

Keywords: lattice, group theory analysis, basis, phonon spectra.

А.И. Кашуба, А.М. Попель, О.В. Бовгира, А.В. Франив,
Н.В. Соловьёв

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 8а,
Львов, 79005

ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛА Tl_4HgI_6

В статье представлены результаты теоретических расчетов фононных спектров кристалла Tl_4HgI_6 . При комнатной температуре кристаллы описываются центросимметрической тетрагональной пространственной группой симметрии $R4/mnc$. На основе теоретико-группового анализа осуществлена симметричная классификация фононных мод. В частности установлено распределение колебаний исследуемого монокристалла по классам симметрии, а также определены правила отбора колебаний для инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: решетка, теоретико-групповой анализ, базис, фононные спектры.