

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

На правах рукопису

**Бокотей Олеся Володимирівна**



УДК 535.323; 535.56; 544.223; 544.225

**ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ ТА  
ФОНОННИХ ПІДСИСТЕМ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ ТИПУ  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Небола Іван Іванович,

доктор фізико-математичних наук,

професор

Ужгород – 2017

## ЗМІСТ

|  |          |
|--|----------|
| <b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....</b> | <b>5</b> |
|--|----------|

|                   |          |
|-------------------|----------|
| <b>ВСТУП.....</b> | <b>6</b> |
|-------------------|----------|

### РОЗДІЛ 1

|  |           |
|--|-----------|
| <b>КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГАЛОГЕНІДІВ МЕРКУРІЮ ТИПУ <math>\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2</math>.....</b> | <b>16</b> |
|--|-----------|

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Загальні відомості про кристали родини кордероїту..... | 16 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 1.2. Синтез та вирощування кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ..... | 18 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| 1.3. Кристалічна будова сполук зі структурою кордероїту..... | 19 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 1.4. Особливості структури кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ..... | 25 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| 1.5. Поліморфізм кристалів $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})_2$ ..... | 27 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 1.6. Фазові рівноваги в системах $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ ..... | 33 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| 1.7. Хімічні зв'язки в халькогалогенідах меркурію..... | 41 |
|--|----|

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| Висновки до розділу 1 ..... | 44 |
|-----------------------------|----|

### РОЗДІЛ 2

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ РОДИНИ КОРДЕРОЇТУ <math>\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2</math> (<math>\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}</math>; <math>\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}</math>).....</b> | <b>45</b> |
|--|-----------|

|   |    |
|---|----|
| 2.1. Методика розрахунків зонної структури кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ..... | 45 |
|---|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.2. Теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронного спектра кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Умови сумісності..... | 46 |
|---|----|

|  |    |
|--|----|
| 2.3. Електронна структура кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ..... | 55 |
|--|----|

|   |    |
|---|----|
| 2.4. Край фундаментального поглинання кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .....                            | 61 |
| 2.5. Вплив точкових дефектів на зонну структуру і густину станів кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ..... | 64 |
| 2.6. Зонна структура та оптичні переходи в кристалі $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ .....                       | 70 |
| 2.7. Електронна структура кристала $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .....   | 76 |
| 2.8. Електронна структура кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ та $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ .....  | 80 |
| Висновки до розділу 2 .....   | 88 |

### РОЗДІЛ 3

|  |     |
|--|-----|
| <b>ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ДИНАМІКИ ГРАТКИ КРИСТАЛА <math>\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2</math></b> .....                               | 90  |
| 3.1. Методика розрахунку фононних спектрів.....  | 90  |
| 3.2. Дисперсія фононів в кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .....  | 91  |
| 3.3. Симетрія фундаментальних коливань групи $T^5-I2_13$ . Правила відбору.....  | 94  |
| 3.4. Аналіз загальної та парціальних густин фононних станів кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .....                               | 105 |
| 3.5. Спектри комбінаційного розсіювання світла в кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ : теоретичний та експериментальний підхід..... | 107 |
| Висновки до розділу 3 .....  | 114 |

### РОЗДІЛ 4

#### ОПТИЧНА АКТИВНІСТЬ ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$

|  |     |
|--|-----|
| (X = Se, Te).....  | 115 |
| 4.1. Природа виникнення оптичної активності в кубічних кристалах. Теоретичні аспекти гіротропії..... | 115 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.2. Симетрія тензора гірації. Вказівні поверхні.....   | 117 |
| 4.3. Розрахунок тензора гірації для кристалів з структурою кордеройту.....  | 118 |
| 4.4. Теоретичний аналіз гіротропних властивостей кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Міжзонні оптичні переходи..... | 119 |
| Висновки до розділу 4 .....   | 127 |

## РОЗДІЛ 5

### РЕФРАКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Te}$ ).....

|   |     |
|---|-----|
| 5.1. Роль структурних факторів у визначенні оптичних характеристик кристалів кубічної сингонії..... | 128 |
| 5.2. Методика теоретичних розрахунків показника заломлення. ....                                    | 129 |
| 5.3. Рефрактивні властивості кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Модель Харрісона.....   | 130 |
| 5.4. Вплив поліморфізму на оптичні властивості кристала $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ...      | 134 |
| Висновки до розділу 5.....  | 139 |

### ВИСНОВКИ.....

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ**

ДТА – диференціально-термічний аналіз;

ОЦК – об’ємцентрована кубічна ґратка;

ЗБ – зона Брилюєна;

DFT (ТФГ) – теорія функціонала густини;

LDA (НЛГ) – наближення локальної густини;

GGA (НУГ) – наближення узагальненого градієнта;

DOS (ГС) – густина станів;

PDOS (ПГС) – парціальна густина станів;

КР – комбінаційне розсіювання;

ІЧ – інфрачервоне поглинання;

## ВСТУП

### Актуальність теми

Кристали родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) представляють собою унікальний клас потрійних сполук і є привабливими об'єктами для вивчення фізичних властивостей, обумовлених взаємозв'язком електронної, фононної та дефектних підсистем.

Варто відмітити, що халькогалогеніди ртуті є перспективними матеріалами сучасної фізики конденсованого стану. Вони викликають інтерес як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах, який обумовлений їх фізико-хімічними властивостями [1–10]. Однією з основних характерних особливостей сполук родини кордероїту є здатність утворювати неперервні ряди твердих розчинів, що дозволяє варіювати їх фізичні та хімічні властивості. Їх оптичні властивості визначають сфери застосування в областях нелінійної оптики, оптоелектроніки та нанофізики. За результатами попередніх досліджень встановлено, що кристали типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  характеризуються значною оптичною активністю, великими показниками заломлення, широким діапазоном прозорості у видимій та ІЧ-областях, фотопровідністю та електрооптичним ефектом [6, 11–13]. Наноматеріали на основі кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  мають величезний потенціал у вирішенні таких проблем як розробка нових джерел енергії та вдосконалення медичної техніки. Практичне використання даних матеріалів вимагає знання їх фундаментальних характеристик, зокрема електронної структури та оптичних властивостей.

Кубічна структура халькогалогенідів ртуті типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  дозволяє ефективно використовувати першопринципні методи розрахунку, в рамках яких можна отримати інформацію про просторовий розподіл зарядів, особливості будови країв енергетичних зон і хімічного зв'язку, динаміку ґратки та передбачити нові фізичні властивості. До початку виконання цієї роботи такі дані були відсутні, і теоретичні дослідження основних фізичних

властивостей сполук родини кордероїту нами проводилися вперше.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дана робота виконана у державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла та на кафедрі прикладної фізики у рамках таких держбюджетних тем: «Симетрійно-топологічні передумови будови кристалічних сполук змінного складу та їхніх одночастинкових спектрів» ДР–0105U009078, «Узагальнені симетрії та еволюція спектрів елементарних збуджень у складних кристалічних утвореннях і наноструктурах» ДР–0109U000859, «Вплив електрон-фононої взаємодії, ангармонізму та ефектів просторових обмежень на одночастинкові збудження складних кристалічних утворень» ДР–0112U001557, «Плазмонні ефекти та анізотропія фототекуності в наноструктурованих аморфних системах  $\text{Ag}(\text{Au})\text{-As-S}(\text{Se})$ » ДР–0113U002365, «Вплив катіонного заміщення та процеси розупорядкування в нових кристалічних, композитних та аморфних суперіонних провідниках» ДР–0116U004787.

**Метою роботи** було теоретичне дослідження у рамках методу функціонала густини в наближеннях LDA та LDA+U зонних структур, повних та парціальних густин електронних станів кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Встановлення природи формування енергетичних станів та хімічного зв'язку в кубічних халькогалогенідах меркурію. Дослідження природи донорних та акцепторних центрів, що індукуються вакансіями хлору та телуру в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Проведення розрахунків динаміки ґратки у рамках методу теорії функціонала густини в наближенні GGA для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Дослідження механізму та природи виникнення гіротропії, її зв'язку з кристалічною структурою та вкладу міжзонних оптичних переходів в оптичне обертання кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ), використовуючи першопринципні розрахунки зонних структур. Проведення розрахунків оптичних параметрів кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Te}$ ) у рамках методу

зв'язуючих орбіталей Харрісона в наближенні узагальненої одноелектронної моделі.

При цьому ставились наступні **завдання**:

1. Вивчити будову електронних енергетичних спектрів та особливостей формування забороненої зони в кристалах типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  зі структурою кордероїту. Дослідити вплив симетрійних та структурних факторів на топологію зонних спектрів.
2. Провести інтерпретацію експериментальних даних з дослідження краю фундаментального поглинання та дифузних спектрів відбивання в кристалах халькогалогенідів ртуті  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ).
3. Змодельовати з перших принципів вплив дефектів на рівноважну структуру та зонний спектр кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Дослідити локальні енергетичні стани вакансій хлору та телуру в околі забороненої зони.
4. Дослідити особливості динаміки ґратки та провести симетрійний аналіз фундаментальних мод для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Провести інтерпретацію результатів експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , використовуючи першопринципні розрахунки динаміки ґратки.
5. Провести співставлення розрахунків зонної структури з експериментальними результатами по дослідженню оптичної активності в кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Розрахувати компоненти тензора гірації для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ .
6. Провести теоретичні розрахунки значень показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалічних фаз ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) -  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

**Об'єктом дослідження** є напівпровідникові кристали родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

**Предметом дослідження** є електронні енергетичні спектри кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ; донорні та акцепторні локальні енергетичні стани вакансій хлору та телуру в околі забороненої зони

кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ; динаміка ґратки кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ; гіротропні властивості кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ; рефрактивні властивості кристалів  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

**Методи дослідження.** Метод розрахунку зонної структури базується на теорії функціонала густини (DFT) з використанням наближення (LDA) та з врахуванням поправки Хабарда на кулонівську взаємодію (LDA+U) для обмінно-кореляційного функціонала. Практична реалізація даного методу здійснена в програмному пакеті SIESTA. Розрахунки фононного спектра проводилися в рамках теорії функціонала густини (DFT) в наближенні узагальненого градієнта (GGA) з використанням програмного пакета ABINIT. Для дослідження гіротропних властивостей використовувалися аналіз зонної структури та метод класичних теоретичних розрахунків. Рефрактивні властивості досліджувалися в наближенні одноелектронної моделі в рамках методу зв'язуючих орбіталей Харрісона.

**Наукова новизна** отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Проведено розрахунки електронних енергетичних спектрів кубічних кристалів родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) в рамках методу функціонала густини в наближеннях LDA та LDA+U. Встановлено вплив симетрійних та структурних факторів на топологію їх зонних спектрів.
2. Досліджено енергетичний спектр кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  при наявності вакансій хлору та телуру в елементарній комірці з використанням методу суперкомірок. Встановлено генезис дефектних станів та їх вплив на формування забороненої зони.
3. Проведено першопринципні розрахунки динаміки ґратки для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Представлено комплексний теоретичний аналіз структурної інтерпретації кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ : розрахунки дисперсійних залежностей фононного спектра, симетрійний аналіз фундаментальних коливань та моделювання спектра комбінаційного розсіювання світла.

4. Проведено інтерпретацію експериментальних спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  в порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки.
5. Проведено інтерпретацію експериментальних спектрів по дослідженню оптичної активності в гіротропних кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) на основі розрахунків електронних енергетичних спектрів. Розглянуто механізм появи гіротропії в ацентричних структурах кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ , його зв'язок з мікроструктурою та енергетичними станами.
6. Встановлено, що величина та дисперсія обертальної здатності кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) пов'язані з прямими міжзонними переходами. Проведено розрахунки компонент тензора гірації для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ .
7. Проведено розрахунки показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалів  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  в рамках моделі зв'язуючих орбіталей Харрісона.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Результати першопринципних розрахунків електронних та фононних підсистем можуть бути використані для інтерпретації спектроскопічних характеристик та інших функціональних властивостей у залежності від складу та поліморфної модифікації вихідних об'єктів. Результати, одержані в модельних підходах, важливі як для пояснення, так і модифікації або прогнозування особливостей фізичних властивостей кристалів родини кордероїту. Зокрема, вони вказують на перспективність практичного застосування гіротропних кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  у сучасних оптоелектронних та акусто-оптичних пристроях: модуляторах, елементах динамічної голографії, дефлекторах та інших пристроях, дія яких заснована на явищах взаємодії світлових пучків, що дозволяє вважати кристали типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  та наноматеріали на їх основі одними з перспективних матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки.

### **Особистий внесок здобувача**

Автором проводилися: дослідження електронних енергетичних спектрів кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  та впливу дефектів вакансій на формування забороненої зони кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ; дослідження динаміки ґратки кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ; теоретичні розрахунки гіротропних та рефрактивних властивостей кристалів  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . Автор приймала участь у постановці задач та аналізі першопринципних розрахунків електронних та фононних спектрів, інтерпретації результатів експериментальних досліджень та проведенні теоретичних розрахунків оптичних властивостей кристалів, сформулювала висновки роботи та її наукову новизну.

### **Апробація роботи**

Основні результати дисертаційної роботи були представлені на наступних наукових конференціях, семінарах та симпозіумах:

- International meeting «Clusters and Nanostructured Materials (CNM 2006)» (Uzhhorod, Ukraine, 2006);
- The 3<sup>th</sup> Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (Uzhhorod, Ukraine, 2010);
- International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2015) (Lviv, Ukraine, 2015);
- The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, Ukraine, 2015);
- Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, Ukraine, 2015);
- IV International Conference Nanobiophysics 2015: Fundamental and Applied Aspects (Kyiv, Ukraine, 2015);
- International meeting «Clusters and Nanostructured Materials (CNM 2015)» (Uzhhorod, Ukraine, 2015);
- The 5<sup>th</sup> Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems

(Uzhhorod, Ukraine, 2015);

- International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016) (Lviv, 2016);
- VIII<sup>th</sup> Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2016) (Lviv-Chynadiyevo, Ukraine, 2016);
- VII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-7) (Dnipro, Ukraine, 2016);
- 6<sup>-й</sup> Семінар сегнетоелектричних та суперіонних систем (Ужгород, Україна, 2016);
- 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016) (Tbilisi, Georgia, 2016).

### **Публікації**

За матеріалами дисертації опубліковано 27 наукових робіт: 9 статей у фахових журналах [14–22] та 18 тез доповідей [23–40].

### **Об'єм та структура роботи**

Робота складається з вступу, п'ятих розділів, висновків та списку використаних джерел в розмірі 116 найменувань. Дисертація викладена на 155 сторінках, містить 48 рисунків та 40 таблиць.

**Перший розділ** включає огляд загальних відомостей про фізичні властивості кристалів родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Розглянуто процеси синтезу та вирощування кристалів. Висвітлено основні структурні особливості: кристалоструктурні характеристики сполук, класифікацію структурних типів та поліморфізм досліджуваних кристалів. Розглянуто фазові рівноваги в системах  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ . Представлено детальний аналіз характеристик діаграм стану систем  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2^1$  -  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2^2$ .

У **другому розділі** наведено методику розрахунків зонної структури кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Представлено результати розрахунків електронних енергетичних спектрів, повних та локальних парціальних густин станів та

просторового розподілу електронної густини валентного заряду в кубічних кристалах типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Представлено теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронних спектрів та проаналізовано умови сумісності. В цьому ж розділі наведено дослідження краю фундаментального поглинання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

З метою вивчення впливу вакансій телуру та хлору на електронні властивості кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  проведено першопринципні розрахунки зонної структури, використовуючи модель суперкомірки  $[2 \times 2 \times 1]$ . Досліджено вплив локальних енергетичних станів вакансій хлору та телуру на формування забороненої зони досліджуваного кристала.

**Третій розділ** присвячений дослідженню динаміки ґратки кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Описано методику розрахунку фононного спектра досліджуваного кристала. Проаналізовано наявну експериментальну інформацію, отриману з оптичних досліджень. Вихідними експериментальними даними для розрахунку фононного спектра кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  були кристалографічні дані з рентгеноструктурних досліджень, результати оптичних досліджень фононів у далекій інфрачервоній частині спектра та результати досліджень комбінаційного розсіювання світла.

Представлено розрахунки фононного спектра досліджуваного кристала у рамках теорії функціонала густини в наближенні узагальненого градієнта. Для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  отримано оптимізовані параметри ґратки в хорошому узгодженні з експериментальними даними. Проведено аналіз дисперсії фононів, загальної та парціальних густин фононних станів та встановлено правила відбору для раман-активних та ІЧ-активних коливних мод. Варто відмітити, що аналіз фононних спектрів є визначальним при інтерпретації кінетичних та оптичних явищ у напівпровідниках. Обговорюється в деталях ідентифікація фундаментальних мод у центрі зони Брилюєна.

Проведено моделювання раман-спектра кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Розраховані з перших принципів частоти фононів в центрі зони Брилюєна

порівнюються з експериментальними даними комбінаційного розсіювання світла в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

Проведено ідентифікацію фононних характеристичних смуг для визначення коливань атомів на основі їх симетрійного аналізу в порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки кристала. Встановлено якісне та кількісне узгодження теорії з експериментом.

**Четвертий розділ** присвячений вивченню природи виникнення гіротропії в кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ), її зв'язку з кристалічною структурою та вкладу міжзонних оптичних переходів в оптичне обертання досліджуваних кристалів. Проведено співставлення розрахунків зонної структури з експериментальними результатами по дослідженню оптичної активності в кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ).

Гіротропія кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  має молекулярну природу і пов'язана з індукованою асиметризацією хромофора  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$ , що визначається просторовою групою симетрії досліджуваних кристалів. На основі розрахунків зонної структури кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів. Проведено розрахунки величин компонентів тензора гірації для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ .

У **п'ятому розділі** проаналізовано взаємозв'язок між структурними та оптичними властивостями поліморфів  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Представлено результати теоретичних розрахунків показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалічних фаз ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) –  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , використовуючи метод зв'язуючих орбіталей, запропонований Харрісоном. Розрахунки рефрактивних властивостей проводилися в рамках узагальненої одноелектронної моделі для спектральної області, далекої від краю поглинання.

Для оцінки енергій заповнених електронних станів у досліджуваних кристалах використовувалися значення термів Хартрі-Фока для валентних

рівнів. На основі аналізу поляризованості та сприйнятливості розраховано показники заломлення та коефіцієнти відбивання досліджуваних кристалів. Проведені розрахунки оптичних параметрів показують задовільне узгодження з експериментальними результатами.

## РОЗДІЛ 1

### КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ХАЛЬКОГАЛОГЕНІДІВ МЕРКУРІЮ ТИПУ $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$

#### 1.1. Загальні відомості про кристали родини кордероїту

Кристали родини кордероїту представляють клас потрійних сполук  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Вони отримали свою назву завдяки природним мінералам кордероїту  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [1–5]. Структури кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  досліджено в роботах [1–12]. Пізніше в працях [41–50] проведені систематичні дослідження псевдобінарних та псевдопотрійних систем халькогенідів та халькогалогенідів меркурію. Варто відмітити, що тернарні сполуки типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  реалізуються в системах  $\text{HgX-HgY}_2$ .

Процес синтезу кубічних халькогалогенідів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  та їх поліморфізм досліджено в роботах [6, 11, 51–55]. Структура досліджуваних кристалів трактується в термінах «модульного» принципу [56–60]. Підградка аніонів галогену близька до наближеної примітивної кубічної; ця підградка є об'ємцентрованою аніонами халькогена та гранецентрованою катіонами меркурію.

Переважає більшість потрійних сполук типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  володіє цінними електрофізичними й оптичними характеристиками та є пріоритетними матеріалами в нелінійній оптиці, акустооптиці, акустoeлектроніці, електрооптиці. Науковий інтерес представляють халькогалогеніди меркурію, з яких сполуки структурного типу кордероїту мають ацентричну структуру та характеризуються значною оптичною активністю, великими показниками заломлення, широким діапазоном прозорості у видимій та ІЧ-областях, фотопровідністю та електрооптичним ефектом.

У роботах [61–63] представлено дослідження краю власного поглинання та комбінаційного розсіювання світла у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Автори [12] вивчили структурні особливості кристалів халькогалогенідів

меркурію методом довгохвильової ІЧ-спектроскопії. У роботі [64] представлено розрахунки акустооптичних характеристик кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Швидкість звуку у кристалах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  складає  $v = 4.1 \cdot 10^{15}$  см/с та  $v = 4.0 \cdot 10^{15}$  см/с. Величини середніх фотопружних компонент  $P_{\text{ср}}$  рівні 0.12 та 0.13 для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  відповідно.

Дослідження дифузних спектрів відбивання сполук типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  проведено в роботі [51]. Гіротропні властивості кубічних халькогалогенідів меркурію досліджено у роботах [6, 11, 65]. Варто відмітити, що  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  повертає площину поляризованого світла вправо, а  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  – вліво.

Крім того, в роботі [6] проведено дослідження дисперсії показника заломлення та питомого обертання площини поляризації світла в кристалах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Величини показників заломлення рівні 3.06 при 4930 Å та 2.68 при 7000 Å, а кути питомого обертання площини поляризації світла на тих самих довжинах хвиль складають 400 та 95 град/мм.

Халькогалогеніди меркурію прозорі в широкому діапазоні довжин хвиль (0.4–20 мкм для  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , 0.6–30 мкм для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ) [13], що робить їх перспективними матеріалами для використання в ІЧ-техніці.

Фототропні властивості кристалів  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$  досліджені у працях [66, 67]. Спостерігається рівномірне зниження коефіцієнту відбивання при опроміненні світлом в області поглинання цих сполук, при цьому селенойодид меркурію володіє найбільшою світлочутливістю. Нагрівання до 353–423 К відновлює початкове забарвлення зразків, а потемніння халькогалогенідів меркурію під дією світла пов'язане з утворенням центрів забарвлення.

Як видно із літературного огляду фізичних та оптичних характеристик кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ , властивості цих сполук мало вивчені. З метою дослідження їх характерних особливостей та областей практичного застосування виникає необхідність більш детального дослідження

фундаментальних характеристик кристалів родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), зокрема оптичних властивостей.

## 1.2. Синтез та вирощування кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$

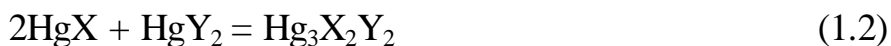
Вперше халькогенгалогеніди ртуті  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  зі структурою кордероїту були одержані Р. Ніцше [6] в запаяних скляних ампулах методом сублімації згідно реакції:



Методом ДТА він встановив, що під тиском власних парів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  плавиться при 893К. Для пониження тиску парів ртуті ( $1.52 \cdot 10^6$  Па при 873К) використовувався надлишок телуру, що паралельно призвело до значного прискорення росту. Полікристалічний продукт синтезу жовтого кольору після плавлення набув безбарвного склоподібного вигляду. При цьому період гратки не змінюється, що свідчить про інконгруентний характер сублімації та плавлення даної сполуки.

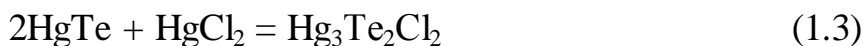
У роботах [6, 11, 51] представлено найбільш поширений спосіб отримання халькогалогенідів ртуті з бінарних компонент в стехіометричному співвідношенні або з незначним надлишком галогену. Варто відмітити, що сполуки типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  можна приготувати шляхом пропускання сульфору вуглецю через розчин солі ртуті у воді або метанолі [2]. У роботі [11] пропонується спосіб отримання халькогенідів ртуті за допомогою окисно-відновних реакцій. Деякі специфічні реакції приготування досліджуваних кристалів детально представлено в роботах [1, 3, 52–54]. Усі сполуки халькогалогенідів ртуті є стійкими кристалічними речовинами на повітрі.

Сполуки  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  синтезували з бінарних складових  $\text{HgX}$  та  $\text{HgY}_2$  [11] у кількостях, що відповідають їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні:



Монохалькогеніди ртуті синтезували з елементарних компонент, використовуючи дані відповідних діаграм станів [68]. Дихлорид ртуті синтезували згідно методики [69] з наступною двократною сублімацією.

Вирощування кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  проводилося і на базі НДІ ФХТТ Ужгородського національного університету методом сублімації в запаяних кварцевих ампулах у двозонній печі:



Температуру в зоні джерела та зоні кристалізації змінювали в межах від 453–733 до 423–663 К у залежності від складу кристалів. Температурний градієнт у зоні росту складав  $(12-14) \cdot 10^2$  К/м. При цьому утворювалася велика кількість центрів кристалізації, що заважало росту монокристалів. В ампулах були отримані одиничні прозорі кристали розмірами  $7 \times 5 \times 16$  мм<sup>3</sup> світло-жовтого кольору, які кристалізувалися в кубічній сингонії ( $a = 9.326$  Å). Мікротвердість отриманих кристалів  $8.2 \cdot 10^8$  Па при навантаженні 20г, температура плавлення згідно ДТА 895 К. Аналогічним способом були отримані монокристали сполук-аналогів  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ .

Кристали  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  одержали у вигляді безбарвних голок,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  – світло-жовтих поліедрів (до  $3 \cdot 10^{-3}$  м),  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  – оранжевих поліедрів (до  $2 \cdot 10^{-3}$  м),  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  – жовтих поліедрів,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  – дрібних (до  $(1.5-2) \cdot 10^{-3}$  м) рожевих кристалів. Періоди ґраток, розраховані по дифрактограмам (ДРОН-0.5), з точністю до  $0.01 \cdot 10^{-10}$  співпадають з літературними даними. Склад сполук підтверджений хімічним аналізом [55].

### 1.3. Кристалічна будова сполук зі структурою кордероїту

Халькогалогеніди ртуті типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  кристалізуються у структурі кордероїту. Основною структурною особливістю кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  є наявність ковалентних пірамід  $[\text{XHg}_3]$  та лінійних груп  $-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$  [3, 7, 9, 10]. Структура кордероїту реалізується у випадках, коли розмір аніону

халькогену більший за аніон галогену:  $S^{2-}$  (0.182 нм),  $Se^{2-}$  (0.193 нм),  $Te^{2-}$  (0.211 нм) >  $Cl^-$  (0.181 нм);  $Te^{2-}$  (0.211 нм) >  $Br^-$  (0.196 нм).

Особливістю структур кордероїтів є більш сильне впорядкування в аніонних підгратках у порівнянні з катіонними за рахунок ковалентних зв'язків  $Hg-X$ . Ці зв'язки утворюють різні конфігурації з майже тими ж фіксованими довжинами зв'язків.

Головним структурним елементом в усіх сполуках є псевдотригональна піраміда  $[XHg_3]$ , яка формує двовимірні шари або просторові каркаси шляхом з'єднання пірамід між собою суміжними атомами меркурію. Октаедрично спотворені порожнини в каркасі займають іони галогенів. Міцні ковалентно-зв'язані піраміди  $[XHg_3]$  та близькі до лінійних угруповання  $-X-Hg-X-$ , які в різних структурних типах утворюють різні просторові модифікації, формують структури досліджуваних кристалів. Жорсткі ковалентні зв'язки перешкоджають індивідуальному впорядкуванню важких атомів, а структурний фрагмент  $[XHg_3]$  бере участь у побудові кристалів як одне ціле [10, 57, 58]. Кристалоструктурні характеристики сполук типу  $Hg_3X_2Y_2$  [60] представлені в таблиці 1.1.

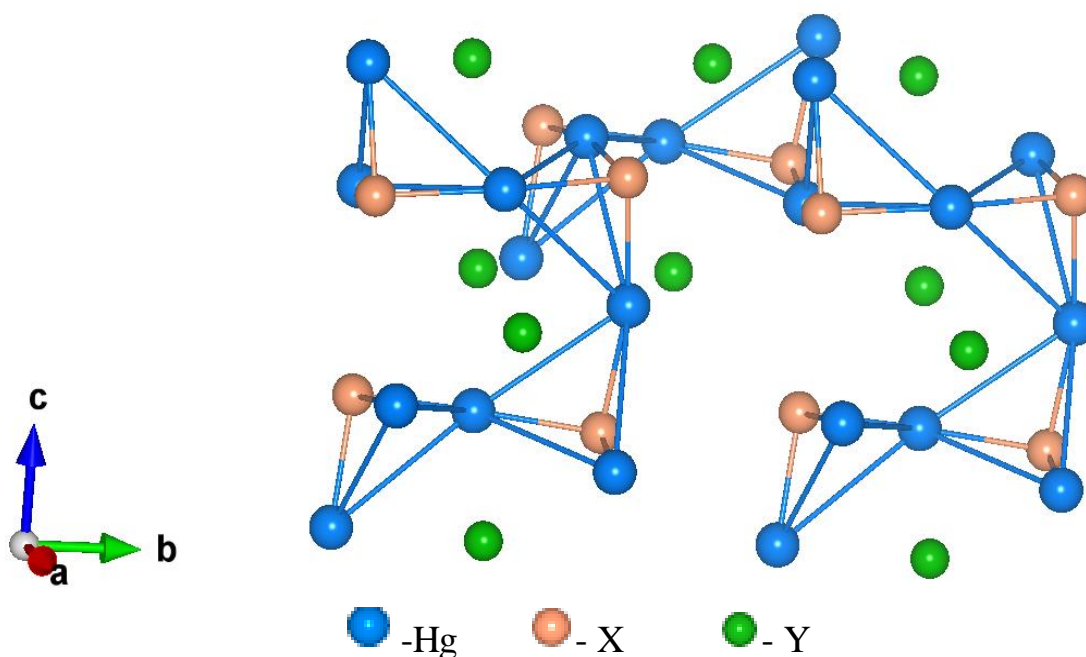


Рис.1.1. Кристалічна структура сполук типу  $Hg_3X_2Y_2$ .

Таблиця 1.1.

Кристалоструктурні характеристики сполук типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  [60].

| Сполука  | Пр.гр.                | Форм.<br>од./<br>ком. | Параметри ґратки |           |           |                 |
|--|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------|-----------|-----------------|
|  |                       |                       | а, нм            | б, нм     | с, нм     | $\beta$ , град. |
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$                            | $I2_13$               | 4                     | 0.814(0)         | —         | —         | —               |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$                           | $I2_13$               | 4                     | 0.8387           | —         | —         | —               |
| $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$                    | $I2_13$               | 4                     | 0.8905(3)        | —         | —         | —               |
| $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$                     | $\text{Pm } \bar{3}n$ | 32                    | 1.7925(7)        | —         | —         | —               |
| $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$                    | $\text{Pbmm}$         | 8                     | 0.9328(5)        | 1.682(1)  | 0.9081(6) | —               |
| $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$                    | $\text{C2/m}$         | 8                     | 1.7996(4)        | 0.9281(4) | 1.0289(2) | 116.14(2)       |
| $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$                     | $\text{C2/m}$         | 8                     | 1.7273(4)        | 0.9374(3) | 0.9473(3) | 89.78(5)        |
| $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$                    | $\text{P4}_22_12$     | 8                     | 1.314            | —         | 0.889     | —               |
| $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1,5}\text{Br}_{0,5}$ | $\text{C2}$           | 8                     | 1.6852(3)        | 0.9136(2) | 0.9457(2) | 90.09(3)        |
| $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{1,5}\text{Br}_{0,5}$  | $\text{Pm } \bar{3}n$ | 32                    | 1.8006(2)        | —         | —         | —               |
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$                            | $\text{C2/m}$         | 8                     | 1.8120(15)       | 0.9425(6) | 1.0570(6) | 116.98(6)       |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$                          | $I2_13$               | 4                     | 0.906(1)         | —         | —         | —               |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$                          | $\text{C2/m}$         | 8                     | 1.7529(6)        | 0.9408(4) | 0.9775(4) | 89.51(3)        |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$                           | $\text{C2/m}$         | 8                     | 1.9392(7)        | 0.9652(7) | 1.0918(3) | 116.64(7)       |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$                          | $I2_13$               | 4                     | 0.9326(3)        | —         | —         | —               |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$                          | $I2_13$               | 4                     | 0.953(1)         | —         | —         | —               |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$                           | $\text{Cc}$           | 8                     | 1.4276(3)        | 0.9722(3) | 1.4382(3) | 100.11(2)       |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$                           | $\text{C2}$           | 8                     | 1.8376(5)        | 0.9587(2) | 1.0575(2) | 90.12(2)        |
| $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}_{0,67}\text{I}_{0,33})_2$   | $\text{Pp42}_12$      | 4                     | 1.332(1)         | —         | 0.4465(5) | —               |

|                            |               |   |           |           |           |   |
|----------------------------|---------------|---|-----------|-----------|-----------|---|
| $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$ | Pbca          | 8 | 1.1522(4) | 1.2140(4) | 1.2683(2) | — |
| $\text{Hg}_3\text{TeBr}_4$ | Pbca          | 8 | 1.2360(5) | 1.2523(4) | 1.2868(5) | — |
| $\text{Hg}_3\text{TeI}_4$  | $F \bar{4}3m$ | 1 | 0.6244(1) | —         | —         | — |

Галогени заповнюють простір між ланцюгами або каркасами цих стереохімічно-активних елементів структури та компенсують позитивний заряд. Ступені вільності атомів галогенів не фіксовані так жорстко, а їх упорядкування кристалографічними площинами більш ефективне. Показником особливої ролі галогенів у структуроутворенні є переважаюче розміщення їх у часткових позиціях. Для ковалентно-зв'язаних атомів ці позиції можуть бути незручними при невідповідності симетрії зв'язків з точковою симетрією позиції. З точки зору підвищення стійкості кристалічної побудови заповнення часткових позицій безумовно вигідне, тому що в них атоми позбуваються ступенів вільності і таким чином енергія системи знижується.

Варто відмітити, що структура телуройодиду  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$  не схожа на всі дотепер відомі типи кордероїтів, по-перше, співвідношенням параметрів елементарної комірки ( $a:b:c$  1.5:1:1.5; в інших структур  $a:b:c$  2:1:1), по-друге, координаційні піраміди  $[\text{TeHg}_3]$  не утворюють нескінченні ланцюги або каркаси. Структура складається з шарів, паралельних площині XZ. Шари, складені з тригональних пірамід  $[\text{TeHg}_3]$ , чергуються з шарами, складеними з атомів йоду, втім один з трьох атомів ртуті лежить не у своєму шарі, а в сусідньому. Координація атомів ртуті спотворено-октаедрична —  $[\text{HgTe}_2\text{I}_4]$ . Аніони йоду оточені неправильними 5- і 7-вершинниками з атомів ртуті. Валентні кути Hg-Te-Hg коливаються в межах 88.3–100° [60].

Головною особливістю структурного мотиву структурного типу халькогенгалогенідів ртуті є нескінченні ланцюги  $(\text{Hg}_3\text{X}_2)_{2n}^{2+}$  з тригональних пірамід  $[\text{XHg}_3]$ , з'єднаних атомами ртуті, спільними для двох пірамід. Ланцюги об'єднуються в тривимірний каркас, в октаедричних

порожнинах якого розміщені іони галогену. Класифікацію сполук родини кордероїту за структурними типами та підтипами [60] представлено в таблицях 1.2–1.3. Критерієм класифікації є співвідношення радіусів аніонів  $R(X^2)/R(Hal^-)$ , представлені в дужках.

Таблиця 1.2.

Класифікація структурних типів сполук  $Hg_3X_2Y_2$  [60].

| Організація структурних елементів $[XHg_3]$ | Симетрія  |   |
|---|---|---|
|   | Висока (кубічна)  | Низька (моноклінна)   |
| Нескінчені ланцюги $[Hg_3X_2]_\infty$       | $\alpha$ - $Hg_3S_2Cl_2$<br>( $Hg_3S_2F_2$ , $Hg_3Se_2F_2$ ,<br>$Hg_3Se_2Cl_2$ , $Hg_3Te_2Cl_2$ ,<br>$Hg_3Te_2Br_2$ )<br>(1.005–1.45) | $\beta$ - $Hg_3S_2Br_2$<br>( $Hg_3Se_2Br_2$ )<br>(0.93–0.99)                |
| Каркас з кубооктаєдрів $[HalHg_{12}X_8]$    | $\beta$ - $Hg_3S_2Cl_2$<br>(1.005)  | $\alpha$ - $Hg_3S_2Br_2$<br>( $Hg_3S_2I_2$ , $Hg_3Se_2I_2$ )<br>(0.83–0.93) |
| –   | –   | $Hg_3Te_2I_2$<br>(0.96)   |

Всі структури типу  $Hg_3X_2Y_2$ , не беручи до уваги метастабільні  $\gamma$ -модифікації сульфохлориду та сульфоброміду ртуті, належать до п'яти структурних типів, які можна розбити на дві підгрупи: високосиметричні структурні типи  $\alpha$ - $Hg_3S_2Cl_2$  та  $\beta$ - $Hg_3S_2Cl_2$ , в яких співвідношення радіусів аніонів більше за 1 та низькосиметричні структурні типи  $\alpha$ - $Hg_3S_2Br_2$ ,  $\beta$ - $Hg_3S_2Br_2$  та  $Hg_3Te_2I_2$ , в яких це співвідношення менше за 1.

Таблиця 1.3.

Структурні типи та співвідношення радіусів аніонів у сполуках  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  [60].

| Сполука                                   | Пр.гр.                       | Структурний<br>тип                        | Співвідношення<br>радіусів аніонів<br>$\text{X}^{2-}/\text{NaI}$ |
|---|------------------------------|---|--|
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$         | $\text{I}2_13$               | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | 1.37   |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$        | $\text{I}2_13$               | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | 1.45   |
| $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | $\text{I}2_13$               | власний                                   | 1.005  |
| $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  | $\text{Pm } \bar{3}\text{n}$ | власний                                   |  |
| $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | $\text{Pbmm}$                | власний                                   |  |
| $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ | $\text{C}2/\text{m}$         | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ | 0.93   |
| $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  | $\text{C}2/\text{m}$         | власний                                   |  |
| $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ | $\text{P}4_22_12$            | власний                                   |  |
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$         | $\text{C}2/\text{m}$         | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ | 0.83   |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$       | $\text{I}2_13$               | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | 1.07   |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$       | $\text{C}2/\text{m}$         | $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  | 0.99   |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$        | $\text{C}2/\text{m}$         | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ | 0.88   |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$       | $\text{I}2_13$               | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | 1.17   |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$       | $\text{I}2_13$               | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | 1.08   |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$        | $\text{Cc}$                  | власний                                   | 0.96   |

З іншого боку, всі структури (крім  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$ ) можна розподілити з огляду на те, в які просторові утворення з'єднуються в них між собою координаційні піраміди  $[\text{XHg}_3]$ , також на дві підгрупи. У першій вони утворюють нескінченні ланцюги, а у другій – каркас з кубооктаедрів  $[\text{HalHg}_{12}\text{X}_8]$ .

Для тетрарних фаз, наведених в табл. 1.2, величина співвідношення радіусів аніонів розраховувалася за формулою:

$$\frac{R(\text{X}^{2-})}{R(\text{Hal}^-)} = \frac{R(\text{X}^{2-})}{x \times R(\text{Hal}(1)^-) + (1-x) \times R(\text{Hal}(2)^-)}, \quad (1.4)$$

де  $x$ ,  $1-x$  – стехіометричні коефіцієнти у формулі тетрарної сполуки  $\text{Hg}_3\text{X}_2(\text{Y}^1_x \text{Y}^2_{1-x})_2$ .

Структури  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  є кубічними, які походять від структурного типу  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Для цих стехіометричних складів значення  $R(\text{X}^{2-})/R(\text{Hal})$  більші за одиницю (1.005-1.45). Для структур, де це значення близьке до одиниці, можуть утворюватися як низькосиметрична, так і високосиметрична модифікації.

#### 1.4. Особливості структури кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Сполуки халькогалогеніду меркурію  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  кристалізуються у федорівській групі  $T^5\text{-I}_{21}3$ . Елементарна комірка об'ємоцентрованої 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, поділяючи ці лінії навпіл [63].

Структура представляє собою тривимірний каркас із атомів меркурію та телуру з атомами хлору в його порожнинах. Як і в інших кордероїтах для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , основними структурними елементами є піраміди  $[\text{TeHg}_3]$ . Вони з'єднані між собою атомами меркурію у нескінченні гвинтоподібні ланцюжки, які простягаються у площині XZ паралельно один до одного.

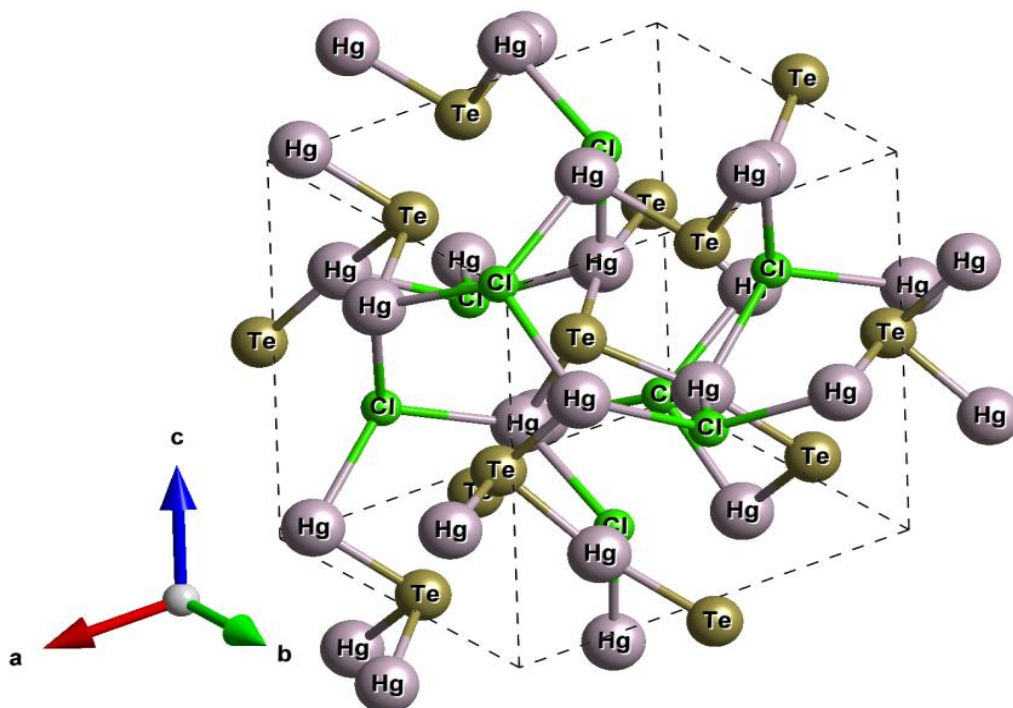


Рис. 1.2. Кристалічна структура  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

Просторова група  $T^5$  характеризується наступним набором можливих атомних позицій:  $C_2(4)$ ,  $C_2(6)$ ,  $C_1(12)$  [63]. Рентгеноструктурний аналіз показує, що атоми телуру та хлору займають позиції, симетрія яких описується точковою групою  $C_3$ , а атоми ртуті займають позиції з симетрією  $C_2$ .

Атоми займають позиції:

$12\text{Hg}$  (b)  $[0.31 \ 0 \ 0.25]$ ,  $8\text{Te}$  (a)  $[0.28 \ 0.28 \ 0.28]$ ,  $8\text{Cl}$  (a)  $[0.025 \ 0.025 \ 0.025]$ ,

які визначаються за схемою:

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

$8\text{A} (3) - \{x, x, x\}, \{1/2 + x, 1/2-x, -x\}, \{1/2-x, -x, 1/2+x\}, \{-x, 1/2+x, 1/2-x\}.$

Паралельні гвинтоподібні нескінченні ланцюжки, що є складним катіоном  $[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ , з'єднані між собою також атомами ртуті вздовж осі Y. Аніони хлору розміщені у структурі між спіралеподібними елементами двох різних ланцюжків. Величина валентних кутів Hg-Te-Hg складає  $91^\circ$ .

Всі атоми ртуті у структурі мають спотворено-октаедричну координацію. Вони розміщені у 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 2.65 Å. Найменші віддалі  $\text{Hg}-\text{Cl}$  і  $\text{Te}-\text{Cl}$  відповідно 2.99 та 3.96 Å. Оскільки ґратка Браве – об'ємоцентрована, то примітивна комірка містить 14 атомів. Період ґратки складає  $a = 9.33 \text{ Å}$  [63].

### 1.5. Поліморфізм кристалів $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})_2$

Будова природних та синтезованих халькогалогенідів ртуті викликає науковий інтерес як утворенням багатьох поліморфних модифікацій, так і наявністю ізоморфних заміщень в аніонних підґратках. Прикладом є природні халькогалогеніди двовалентного ртуті з загальною формулою  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Y}_2$ : мінерали кордероїту –  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , Br-кордероїту  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}, \text{Cl})_2$ , лаврентьєвиту  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ , арказиту  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}, \text{Cl})_2$ , радткеїту  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{ClI}$ , а також недавно відкритого кеншуаїту  $x\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , що має непостійний склад у залежності від того, яка кількість і яких галогенів входить до складу кристалічної структури. Єдиний відомий природний халькогалогенід, аніонна підґратка якого включає крім сульфура майже всі галогени – Cl, Br та I, – це мінерал гречищевіту  $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})_2$  [57–59].

Така особливість халькогалогенідів ртуті типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ , як схильність до поліморфних варіацій, є наслідком великої конформаційної ємності ртутій-халькогенної складової, що утворює найбільш стійко зв'язану частину структури [58]. Феномен поширення ізоморфних заміщень у галогенній підґратці, в якій «проростають» ковалентні зв'язки  $\text{Hg}-\text{X}$ , пояснюється тим, що для стійкості галогенної підґратки необхідною умовою є перевага одного із видів галогену. Інші позиції можуть бути зайняті

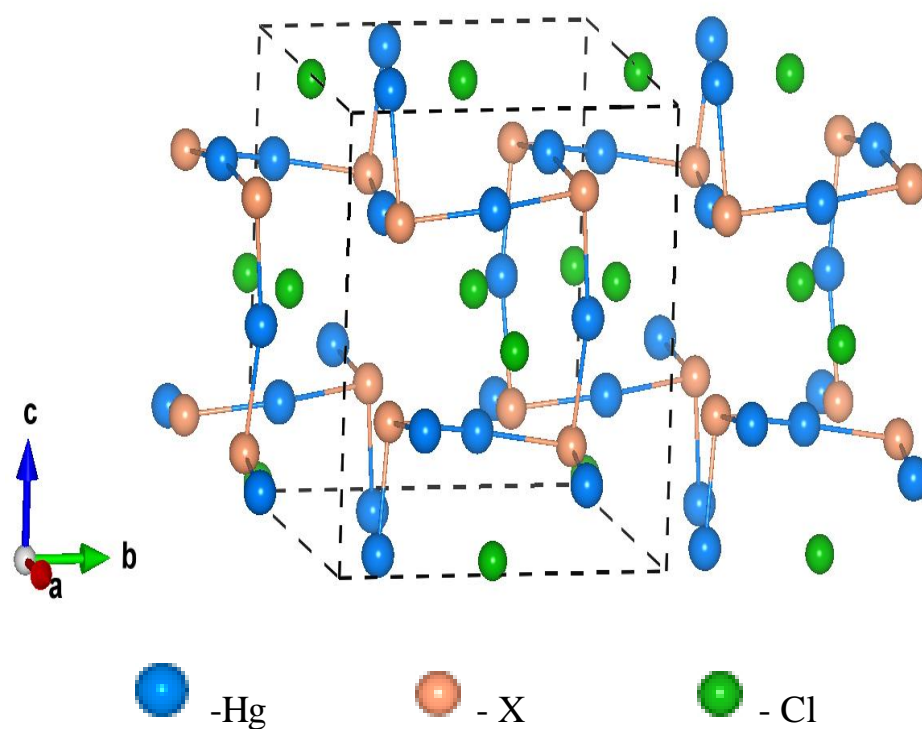
іншими галогенами. Структура гречищевіту є одним із варіантів такого розподілу галогенів.

У синтетичних та природних зразках співвідношення галогенів (Br, Cl, I) може змінюватися при збереженні структури та при незначних змінах параметрів ґратки. Це явище аналогічне тому, що має місце у сполуках зі структурними типами (високосиметричними) граната, шпінелі, апатита і т.д., коли є набір реперних позицій, що визначають структуру, а заповнюватися вони можуть наборами атомів, які подібні за розмірами та властивостями.

У структурах халькогалогенідів меркурію типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  реперними позиціями є положення галогенів, що утворюють ґратку, близьку до примітивної кубічної. Для збереження геометрії бажано, щоб розміри атомів, які заповнюють цю ґратку, не сильно відрізнялися. Середній за розмірами аніон бромів стабілізує підґратку галогенів в структурі-аналогу гречищевіту, оскільки по кількості вдвічі переважає число відносно малих аніонів хлору та великих аніонів йоду. Аналіз досліджень свідчить про близький до одиниці атомний вміст бромів в формулі  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  та про доповнюючий один одного до одиниці вміст йоду та хлору. При надлишку хлору можливе часткове його входження в позицію бромів, що суттєво не змінить ефективний розмір цього стабілізуючого структуру аніона.

Родина халькогалогенідів меркурію представляє велику різноманітність кристалічних фаз, для неї характерний ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) – поліморфізм для сполук  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  [2, 5, 8] відповідно при 628 і 633 К.  $\gamma$ -модифікації цих сполук є метастабільними і були одержані гартуванням парів або з розчину [2]. На рис. 1.3 представлено структуру поліморфа  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , а в таблиці 1.4 наведено позиційні та теплові параметри атомів у цій структурі.

У структурному типі  $\beta$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  піраміди  $[\text{SHg}_3]$  також зв'язані між собою у тривимірний каркас. Уздовж потрійних осей елементарної комірки простежуються ланцюги вигляду  $-\text{SHg}_3-\text{Cl}-\text{Hg}_3\text{S}-\text{Cl}-\text{SHg}_3-$  з атомами хлору в кубооктаедрах  $[\text{ClHg}_{12}]$ , трикутні грані яких центровані атомами сульфуру (рис. 1.4). Трикутні грані кубооктаєдрів центровані атомами сульфуру.

Рис. 1.3. Структура поліморфа  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Таблиця 1.4.

Позиційні та теплові параметри атомів в структурі  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [60].

| Атом | Позиція | x/a        | y/b        | z/c        | $V_{\text{ізо/екв}} \times 10^2$<br>$\text{нм}^2$ |
|------|---------|------------|------------|------------|---|
| Hg   | 12b     | 0.3029(5)  | 0          | 1/4        | 2.74(3)   |
| S    | 8a      | 0.2709(29) | 0.2709(29) | 0.2709(29) | 1.5(3)  |
| Cl   | 8a      | 0.0107(28) | 0.0107(28) | 0.0107(28) | 1.8(2)  |

На рис. 1.4–1.5 представлено структури  $\beta$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\gamma$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Атомні параметри структури  $\beta$ -сульфохлориду ртутію [49, 60] наведені в таблиці 1.5.

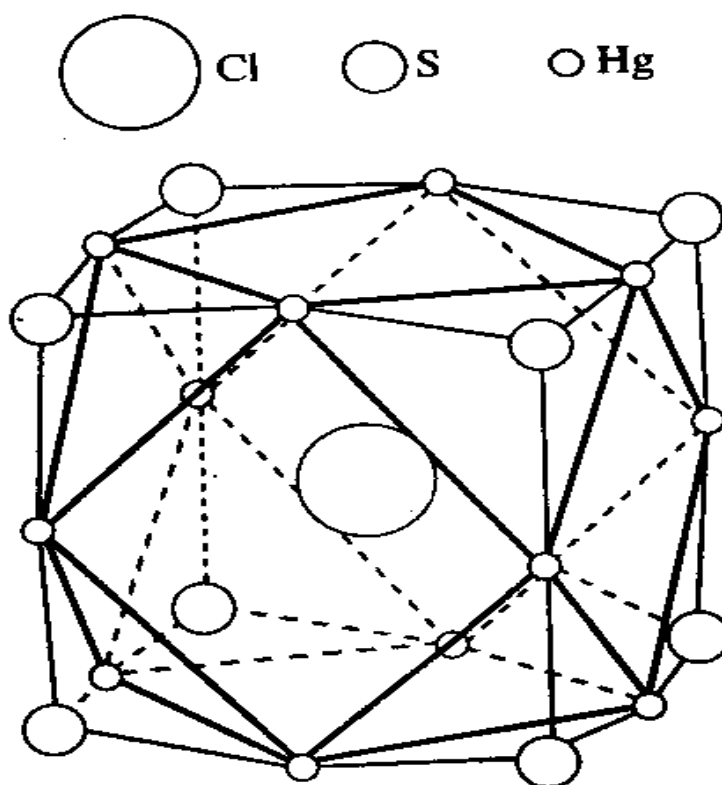


Рис. 1.4. Кубооктаедри  $[\text{ClHg}_{12}]$  в структурі  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [60].

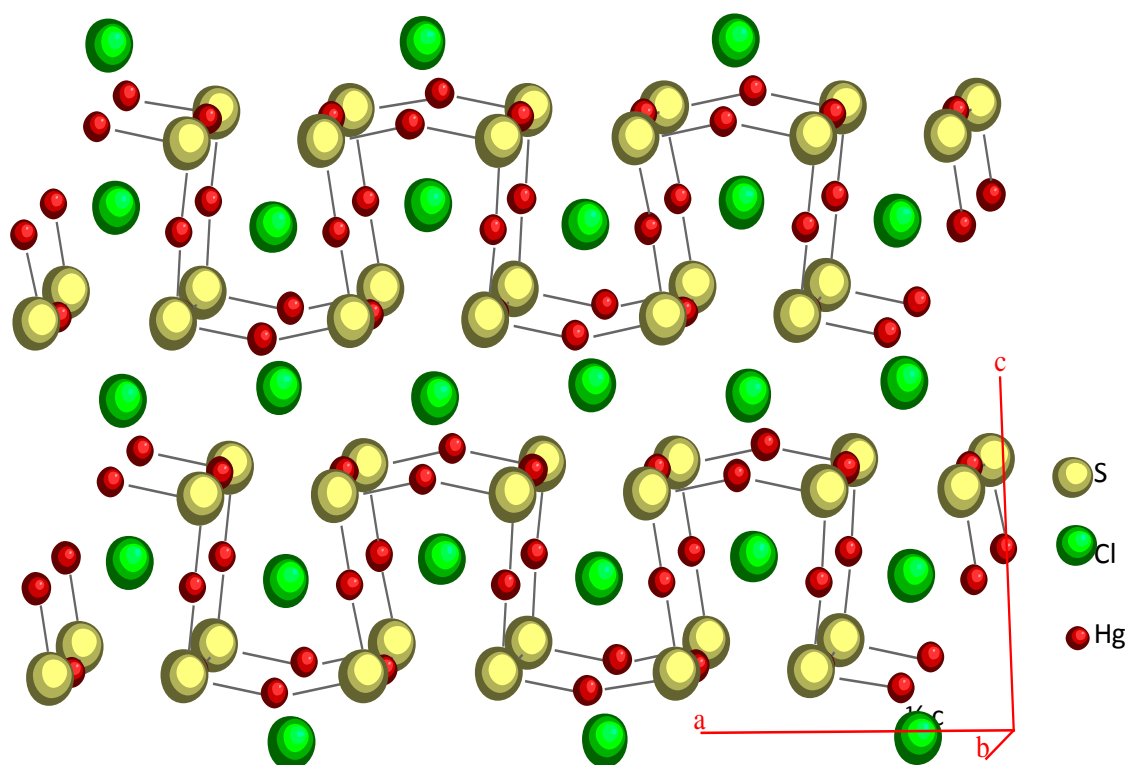


Рис. 1.5. Кристалічна структура  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [60].

Таблиця 1.5.

Позиційні та теплові параметри атомів в структурі  $\beta$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [60].

| Атом  | Позиція | x/a       | y/b       | z/c       | $B_{\text{ізо/екв}}, \times 10^2 \text{ нм}^2$ |
|-------|---------|-----------|-----------|-----------|--|
| Hg(1) | 24j     | 1/4       | 0.1434(1) | 0.3566(1) | 2.86(10)                                       |
| Hg(2) | 24k     | 1/2       | 0.1157(3) | 0.1420(3) | 2.49(13)                                       |
| Hg(3) | 24k     | 0.1452(3) | 0         | 0.1358(3) | 2.40(13)                                       |
| Hg(4) | 24k     | 0.1150(3) | 0         | 0.3634(3) | 2.23(10)                                       |
| S(1)  | 16i     | 0.131(3)  | 0.131(3)  | 0.131(3)  | 0.9(5)   |
| S(2)  | 48l     | 0.3832(9) | 0.133(4)  | 0.3668(9) | 2.7(6)   |
| Cl(1) | 2a      | 0         | 0         | 0         | 7.9(4)   |
| Cl(2) | 6d      | 1/2       | 0         | 1/4       | 0.8(14)  |
| Cl(3) | 6b      | 1/2       | 0         | 1/2       | 1.1(21)  |
| Cl(4) | 6c      | 1/4       | 0         | 1/2       | 1.6(15)  |
| Cl(5) | 8e      | 1/4       | 1/4       | 1/4       | 2.1(9)   |
| Cl(6) | 12f     | 0         | 0         | 0.242(16) | 2.8(29)  |
| Cl(7) | 24k     | 0.254(8)  | 0.243(8)  | 1/2       | 2.9(13)  |

Структуру  $\gamma$ -модифікації  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  повністю розшифровано у роботі [5] як структуру типу порядок-безпорядок, яка складається з різних політипів з переважним представництвом блоків симетрії  $A2/m$  або  $F2/m$ . Структура була розшифрована до  $R = 13.5\%$  за 190 незалежними рефlekсами.

Основним мотивом структури  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  є ланцюги  $(\text{Hg}_3\text{S}_2)_n^{2+}$ , у петлях яких розташовані атоми хлору. Ці ланцюги з'єднуються у двовимірні шари, паралельні площині  $YZ$  (рис. 1.5). Атомні параметри для одного шару структури ( $c^* = \frac{1}{2}c$ ) [5] представлені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6.

Позиційні параметри атомів одного шару структури  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [5, 60].

| Атом   | Кратність | x/a       | y/b | z/c        |
|--------|-----------|-----------|-----|------------|
| Hg(1)  | 4         | 0.125     | 1/4 | 1/2        |
| Hg(2)  | 4         | 0.1514(3) | 0   | 0.2218(4)  |
| Hg(3)  | 4         | 0         | 1/4 | 0.1987(3)  |
| S      | 8         | 0.1423(8) | 1/4 | 0.2471(13) |
| Cl(1a) | 2         | 0         | 0   | 0.4708(31) |
| Cl(1b) | 2         | 0         | 1/2 | 0.4708(31) |
| Cl(2a) | 2         | 0         | 0   | 0.0162(22) |
| Cl(2b) | 2         | 0         | 1/2 | 0.0162(22) |

Структура  $\gamma$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  типу порядок-безпорядок складається з еквівалентних шарів, для кожного з яких є два можливі варіанти розташування відносно попереднього шару. Пари, сформовані попереднім та наступним шаром у будь-якому з цих двох варіантів, геометрично рівноцінні.

### 1.6. Фазові рівноваги в системах $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$

У табл. 1.7 представлено характеристики діаграм стану систем  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}^1_2\text{-Hg}_3\text{X}_2\text{Y}^2_2$  [41–50], де границі твердих розчинів наведені при температурі відпалу та вказано молярні відсотки другого компоненту.

Таблиця 1.7.

Характеристика діаграм стану систем  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}^1_2\text{-Hg}_3\text{X}_2\text{Y}^2_2$  [60].

| Система   | Характеристика діаграми стану   |
|---|---|
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$   | Евтектика (775 К, 87 мол. %), обмежені тверді розчини $\alpha$ (0–80 мол. %), $\beta$ (90–100 мол. %).  |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ | Евтектика (810 К, 80 мол. %), обмежені тверді розчини $\alpha$ (0–66 мол. %), $\beta$ (95–100 мол. %).  |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ | Неперервний ряд твердих розчинів.   |
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$    | Перитектика (719 К, 50 мол. %), евтектика (642 К, 85 мол. %), впорядкована тетрарна фаза $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}_{0,67}\text{I}_{0,33})_2$ ( $\alpha'$ ), обмежені тверді розчини $\alpha$ (0–72 мол. % (з розривом)), $\gamma$ (93–100 мол. %), $\alpha'$ (25–41 мол. %), $\beta$ (0–28 мол. % вище 628 К). |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2\text{-Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$  | Перитектика (703 К, 95 мол. %), обмежені тверді розчини $\alpha$ (0–74 мол. %), $\beta$ (82–100 мол. %).  |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2\text{-Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$  | Перехідна точка (795 К, 50 мол. %), перитектика (777 К, 70 мол. %), тетрарна фаза $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$ ( $\gamma$ ), обмежені тверді розчини $\alpha$ (0–16 мол. %), $\beta$ (73–100 мол. %), $\gamma$ (44–65 мол. %).  |

Спільним для діаграм систем  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{X}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Br}_2\text{-Hg}_3\text{X}_2\text{I}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) є набагато більша протяжність твердих розчинів на основі  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  (для перших) та  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Br}_2$  (для других) у порівнянні з твердими розчинами на основі другого компонента (відповідно  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{I}_2$ ). Це пояснюється більшою стабільністю структури при заміні хлору на бром (брому на йод), ніж навпаки.

Таблиця 1.8.

Фази, які існують в системах  $\text{HgX-HgY}_2^1\text{-HgY}_2^2$  при 470 К [60].

| Система                            | Кількість і перелік існуючих фаз  |
|------------------------------------|---|
| $\text{HgS-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  | 6 - $\text{HgS}$ , $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{HgBr}_2$ ,<br>$\gamma$ -фаза $(\text{HgCl}_2)_{0,45-0,18}(\text{HgBr}_2)_{0,55-0,82}$ |
| $\text{HgSe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ | 6 - $\text{HgSe}$ , $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{HgBr}_2$ , $\gamma$ -фаза  |
| $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ | 6 - $\text{HgTe}$ , $\text{Hg}_3\text{Te}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$ (HPTP), $\text{Hg}_3\text{Te}(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_4$ (HPTP), $\text{HgCl}_2$ , $\text{HgBr}_2$ , $\gamma$ -фаза                        |
| $\text{HgS-HgBr}_2\text{-HgI}_2$   | 5 - $\text{HgS}$ , $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ , $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}_{0,67}\text{I}_{0,33})_2$ , $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$ ,<br>$\text{Hg}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ (HPTP)        |
| $\text{HgSe-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  | 4 - $\text{HgSe}$ , $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ , $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ , $\text{Hg}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ (HPTP)  |
| $\text{HgTe-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  | 6 - $\text{HgTe}$ , $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ , $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$ , $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{I}_2$ , $\text{Hg}_3\text{TeBr}_4$ ,<br>$\text{Hg}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ (HPTP)       |

У твердих розчинах заміщення більші за розміром атоми, заміщуючи менші, «розпирають» ґратку, але до певних меж заміщення структура залишається стійкою. У протилежному випадку менші за розміром атоми другого компоненту, заміщуючи більші атоми першого, «коливаються» в координаційних багатогранниках без торкання один одного, що зводить структуру до термодинамічно нестійкого стану.

Аналіз ізотермічних перерізів потрійних систем  $\text{HgX-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  та  $\text{HgX-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  вказує, що на характер взаємодії в них впливають, по-перше, бінарні системи, які обмежують потрійні. Так, на складність взаємодії впливає кількість потрійних сполук у бінарних системах  $\text{HgX-HgY}_2$ . У системах  $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  та  $\text{HgTe-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  наявність сполук типу  $\text{Hg}_3\text{TeY}_4$  ускладнює взаємодію. Але ізоструктурність цих халькогалогенідів, навпаки, спрощує картину у першій із зазначених систем.

На фазові рівноваги в системах  $\text{HgX-HgY}_2^1\text{-HgY}_2^2$  також впливає характер взаємодії між галогенідами ртуті. Існування  $\gamma$ -фази в системі  $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  робить більш складними нижні частини систем  $\text{HgX-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  в порівнянні з системами  $\text{HgX-HgBr}_2\text{-HgI}_2$ , де галогеніди ртуті при 470 К утворюють неперервний ряд твердих розчинів. По-друге, на фазові рівноваги в потрійних системах впливає характер взаємодії між потрійними халькогалогенідами – існування між ними обмежених твердих розчинів і, особливо, утворення тетрарних фаз ( $\text{Hg}_3\text{S}_2(\text{Br}_{0,67}\text{I}_{0,33})_2$  і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$ ). З цих міркувань найбільш простою є взаємодія в системі  $\text{HgSe-HgBr}_2\text{-HgI}_2$ , а найбільш складною –  $\text{HgTe-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  (табл.1.8).

В усіх системах  $\text{HgS}(\text{Se,Te})\text{-HgCl}_2(\text{Br}_2,\text{I}_2)$  утворюються сполуки типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . У системах  $\text{HgTe-HgCl}_2$ ,  $\text{HgTe-HgBr}_2$  і  $\text{HgTe-HgI}_2$  існує ще по одній сполуці:  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$ ,  $\text{Hg}_3\text{TeBr}_4$  та  $\text{Hg}_3\text{TeI}_4$  [60]. На рис. 1.6 представлено діаграму стану системи  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  евтектичного типу з обмеженими твердими розчинами на основі компонентів. Ліквідус системи складається з двох гілок первинної кристалізації  $\alpha$ - і  $\beta$ -твердих розчинів на основі сульфохлориду та сульфоброміду ртуті відповідно.

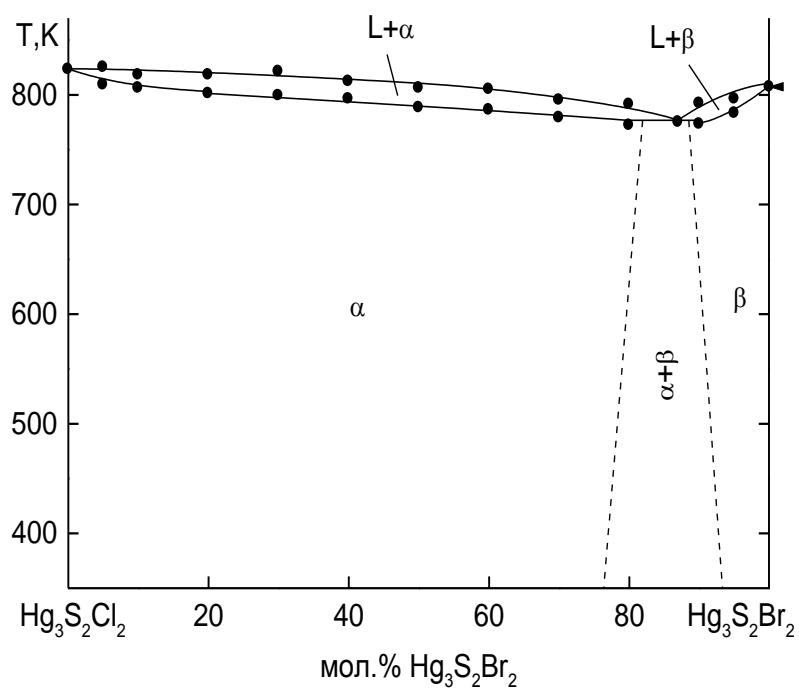


Рис. 1.6. Діаграма стану системи  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  [60].

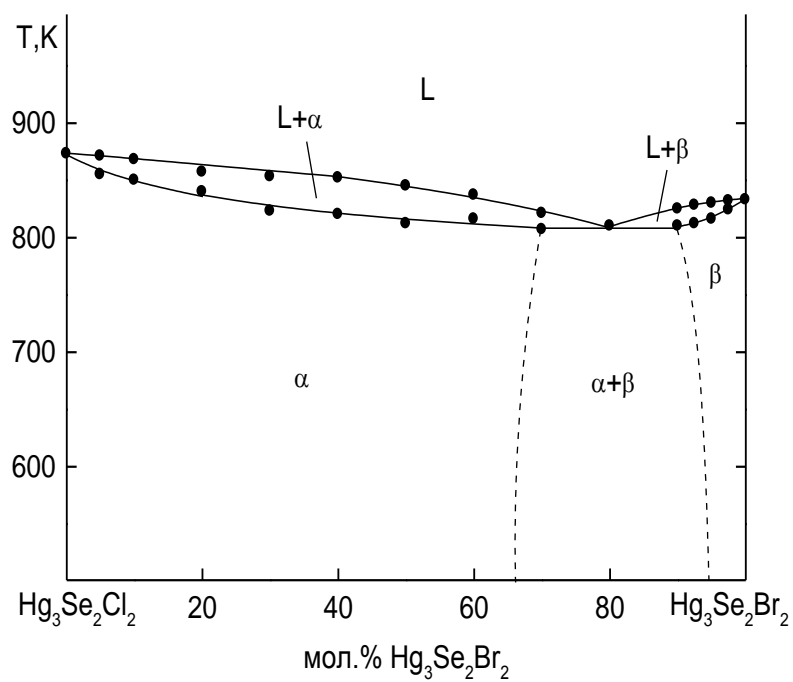


Рис. 1.7. Діаграма стану системи  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  [60].

Температура евтектичної горизонталі 775K, склад евтектики 87 мол.%  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ . Область гомогенності  $\alpha$ -твердого розчину простягається до 80 мол.%  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ , тоді як сульфобромід ртуті розчиняє до 10 мол.%  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . На рис. 1.7 представлено діаграму стану системи  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ . Селенохлорид та селенойодид ртуті взаємодіють з утворенням евтектики з координатами 810 K і 80 мол.%  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ .  $\alpha$ -твердий розчин на основі селенохлориду ртуті існує до 66 мол.%  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ , а розчинність  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  в  $\beta$ -твердому розчині на основі селенойодиду ртуті складає лише 5 мол.% [46].

У системі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ - $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  телурахлорид та телуройодид ртуті, маючи однакову структуру, взаємодіють з утворенням неперервного ряду твердих розчинів [48].

У системі  $\text{HgCl}_2$ - $\text{HgBr}_2$  (рис. 1.8) виявлено існування  $\gamma$ -фази змінного складу, близького до  $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{Br}_4$ . Область гомогенності цієї сполуки при 470 K знаходиться в межах  $(\text{HgCl}_2)_{0,45-0,18}(\text{HgBr}_2)_{0,55-0,82}$ .

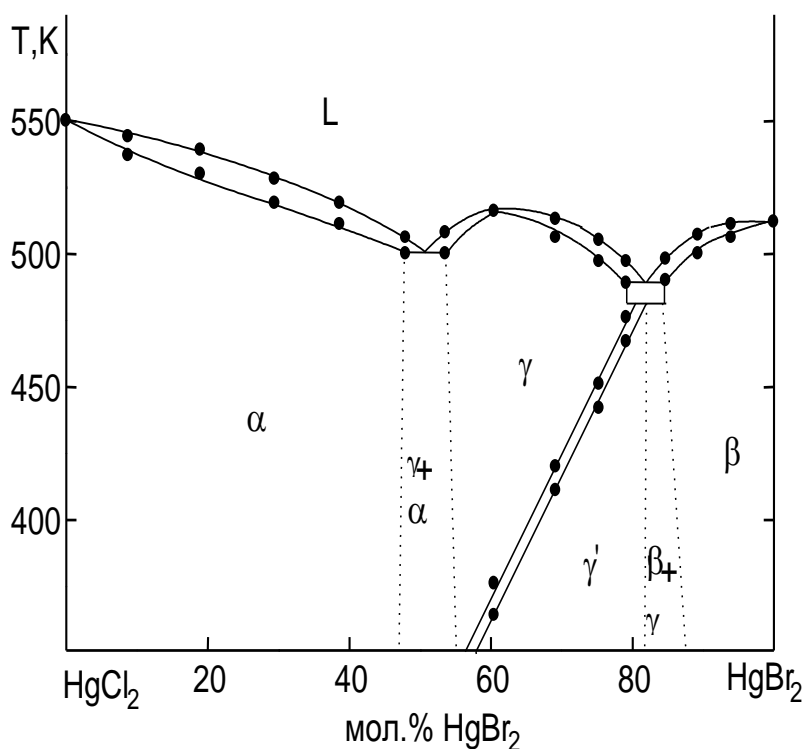


Рис. 1.8. Діаграма стану системи  $\text{HgCl}_2$ - $\text{HgBr}_2$  [60].

Ця фаза плавиться конгруентно при 516 К і зазнає поліморфне перетворення, температура якого зростає із збільшенням вмісту брому. Дифрактограму  $\gamma$ -фази проіндексовано в орторомбічній комірці з параметрами  $a=0.4164(6)$ ,  $b=0.6795(4)$ ,  $c=1.3175(2)$  нм. У системі існують протяжні тверді розчини на основі вихідних галогенідів, які містять до 48 мол. %  $\text{HgBr}_2$  ( $\alpha$ -твердий розчин) та до 14 мол. %  $\text{HgCl}_2$  ( $\beta$ -твердий розчин) [48].

На рис. 1.9 зображено ізотермічний переріз системи  $\text{HgS-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  при 470 К, який був побудований на основі діаграми стану системи  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ , діаграм стану квазібінарних систем, які є сторонами трикутника концентрацій, а також аналізу ряду додаткових сплавів.

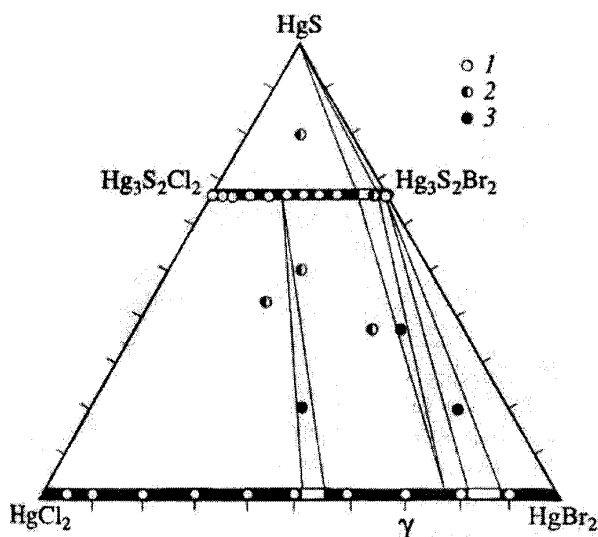


Рис. 1.9. Ізотермічний переріз системи  $\text{HgS-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  при 470 К (1 – однофазні, 2 – двофазні, 3 – трифазні сплави) [60].

Твердий розчин на основі сульфохлориду ртутію знаходиться в рівновазі з твердим розчином на основі хлориду ртутію,  $\gamma$ -фазою складу  $(\text{HgCl}_2)_{0,45-0,18}(\text{HgBr}_2)_{0,55-0,82}$ , яка утворюється в системі  $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ , а також з  $\text{HgS}$ . Твердий розчин на основі  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  знаходиться в рівновазі з  $\gamma$ -фазою і твердим розчином на основі  $\text{HgBr}_2$ , а також з сульфідом ртутію [46, 60].

Ізотермічний переріз системи  $\text{HgSe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  при 470 К представлено на рис. 1.10. Відмінність від попереднього ізотермічного перерізу полягає лише в тому, що області трифазних рівноваг в даній системі ( $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2 + \text{HgSe}$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2 + \gamma$ ) мають більшу ширину внаслідок більшої протяжності двофазної області на політермічному перерізі  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$ .

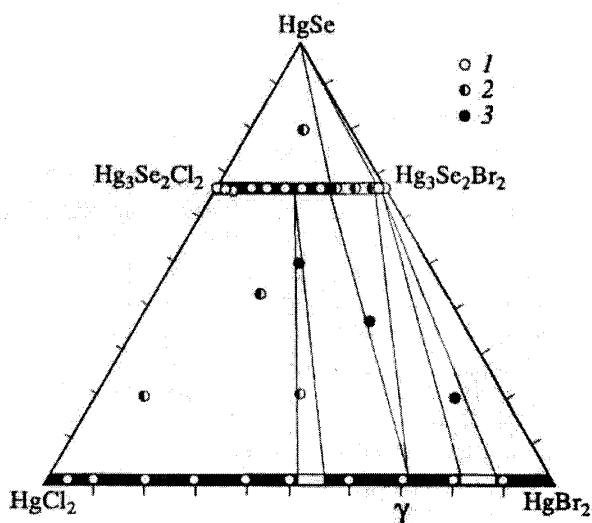


Рис. 1.10. Ізотермічний переріз системи  $\text{HgSe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  при 470 К (1 – однофазні, 2 – двофазні, 3 – трифазні сплави) [60].

Система  $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ , представлена на рис. 1.11, відрізняється від двох попередніх наявністю двох халькогалогенідних сполук у системах  $\text{HgTe-HgCl}_2$  та  $\text{HgTe-HgBr}_2$ , які утворюють між собою попарно ( $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ;  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$  та  $\text{Hg}_3\text{TeBr}_4$ ) неперервні ряди твердих розчинів унаслідок їх ідентичної будови.

Цими перетинами ізотермічний переріз системи  $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  при 470 К поділяється на три частини, дві з яких (верхня і середня) є суцільними полями двофазних рівноваг ( $\text{HgTe} + \text{Hg}_3\text{Te}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_2 + \text{Hg}_3\text{Te}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_4$ ).

У нижній частині ізотермічного перерізу системи  $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  знаходяться три області двофазних рівноваг, які розмежовуються двома

вузькими трифазними областями, які відповідають двофазним рівновагам в системі  $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  [48].

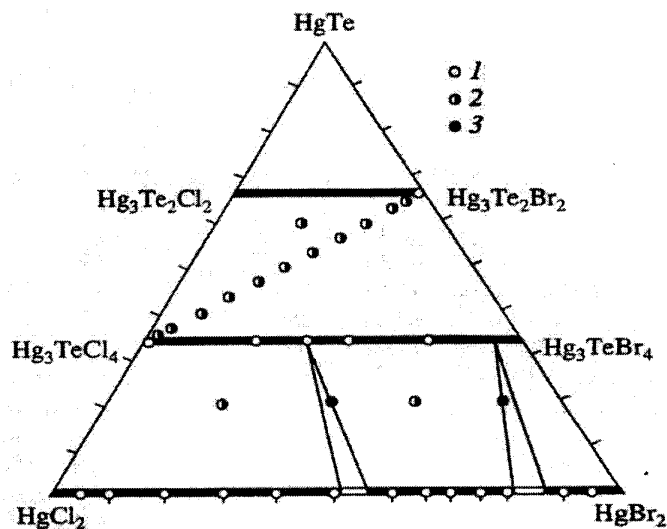


Рис. 1.11. Ізотермічний переріз системи  $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  при 470 К (1 — однофазні, 2 — двофазні, 3 — трифазні сплави) [60].

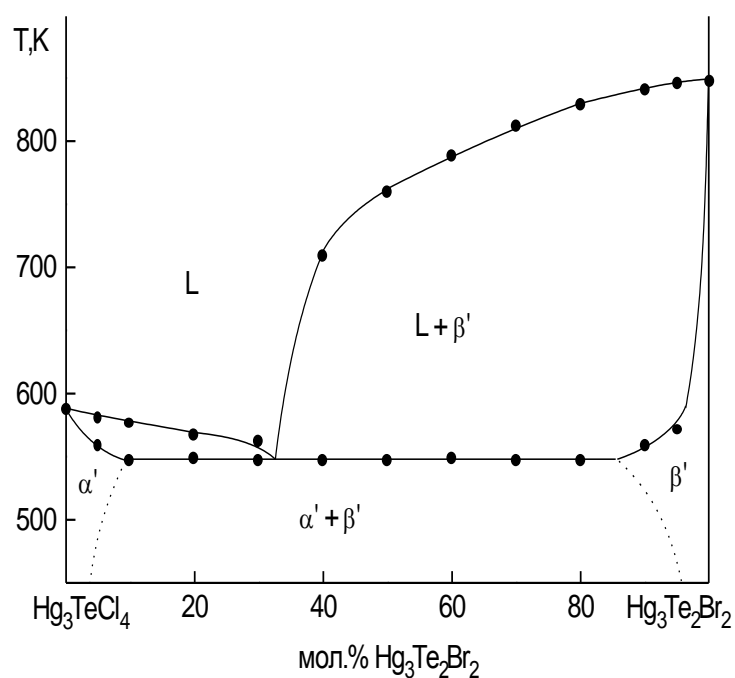


Рис. 1.12. Діаграма стану системи  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{-Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  [60].

На рис. 1.12 представлено діаграму стану системи  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4\text{-Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ , яка має евтектичний тип взаємодії. Евтектична точка складу 33 мол. %  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  зміщена до  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$  внаслідок великої різниці температур

топлення компонентів. Розчинність компонентів при евтектичній температурі (550 K) складає 7 мол. %  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  для  $\alpha'$ -твердого розчину та 10 мол. %  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$  для  $\beta'$ -твердого розчину.

### 1.7. Хімічні зв'язки в халькогалогенідах меркурію

Для структур халькогалогенідів меркурію із загальною формулою  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) характерні ковалентні зв'язки  $\text{Hg}-\text{X}$ , причому двовалентний меркурій прагне до лінійної координації  $-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$ , а атоми халькогенів – до типу пірамід  $[\text{XHg}_3]$  з кутами  $\text{X}-\text{Hg}-\text{X} \sim 100^\circ$ .

Зв'язки  $\text{Hg}-\text{Y}$  є іонними, але масивні аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  дають значний вклад в утворення структури. Вони формують достатньо регулярну підгратку з елементарною коміркою, по формі близькій до кубічної примітивної з ребром  $\sim 4,5 \text{ \AA}$ . Доказом їх впливу на структуроутворення є великий ступінь їх упорядкованості кристалографічними площинами (навіть у порівнянні з важкими атомами меркурію) та переважним розміщенням в окремих позиціях федорівських груп. Галогенні підгратки в усіх структурах центровані атомами халькогену так, що галогени та халькогени разом утворюють підгратки типу  $\text{CsCl}$ , але упорядкованість халькогенів на порядок нижча, ніж у галогенів. Три грані цих підграток, які сходяться в одній вершині, центровані катіонами  $\text{Hg}^{2+}$ . Відповідно, блок-модулем усіх цих структур є куб, на вершинах якого – галогени, у центрі – атом халькогена, а в центрі трьох суміжних по двох ребрах граней – атоми меркурію.

Лінійні зв'язки  $-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$ , що виходять з центру куба, зв'язують даний модуль із сусіднім, але два власні зв'язки  $-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$  сусіднього модуля можуть бути орієнтовані чотирма способами, які відрізняються поворотом навколо зв'язку  $-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$  на  $90^\circ$ . Такий алгоритм побудови структур теоретично дає нескінченну множину варіантів – острівних, ланцюгових, шарових та тримірних [56–59]. У таблиці 1.9 представлено координаційні числа атомів меркурію, міжатомні відстані  $\text{Hg}-\text{X}$  та  $\text{Hg}-\text{Y}$  та валентні кути  $\text{Hg}-\text{XHg}$  у структурах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ .

Таблиця 1.9.

Координаційні числа атомів ртуті, міжатомні відстані Hg–X та Hg–Y та валентні кути Hg–X–Hg у структурах Hg<sub>3</sub>X<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> [60].

| Сполука  | К.ч.    | Відстані, нм |             | Кути, град. |
|--|---------|--------------|-------------|-------------|
|  |         | Hg–X         | Hg–Y        |             |
| $\alpha$ -Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 4       | 0.245        | 0.292       | 92          |
| $\beta$ -Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  | 6       | 0.236–0.240  | 0.270–0.364 | 94.8–98.0   |
| $\gamma$ -Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 6       | 0.244        | 0.267–0.355 | 94–96       |
| $\alpha$ -Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | 6       | 0.238–0.241  | 0.285–0.371 | 95.8–98.5   |
| $\beta$ -Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>  | 4, 5, 6 | 0.224–0.269  | 0.264–0.339 | 84.4–109.3  |
| Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> I <sub>2</sub>            | 6       | –            | –           | –           |
| Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>          | 4       | 0.251        | 0.290       | 92          |
| Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>          | 6       | 0.250–0.254  | 0.282–0.373 | 93.8–94.6   |
| Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> I <sub>2</sub>           | 6       | 0.236–0.266  | 0.279–0.409 | 85.7–108.4  |
| Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>          | 4       | 0.265        | 0.299       | 91          |
| Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>          | 4       | 0.264        | 0.308       | 92          |
| Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> I <sub>2</sub>           | 6       | 0.262–0.277  | 0.299–0.417 | 88.3–100.0  |
| Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> BrI                      | 6       | 0.252–0.276  | 0.285–0.401 | 88.7–100.2  |

Показником особливої ролі галогенів у структуроутворенні є переважання розміщення їх у часткових позиціях. Для ковалентно-зв'язаних атомів ці позиції можуть бути незручними при невідповідності симетрії

зв'язків з точковою симетрією позиції. Слід відмітити, що існування ефекту упорядкування жорстких атомних фрагментів  $-X-Hg-X-$  та  $[XHg_3]$  може слабшати, якщо вони «шарнірно» зв'язані сильними міжатомними взаємодіями. У цьому випадку спостерігається «проростання» таких компонентів у матриці інших відносно ізольованих атомів. Таким чином, у структурах халькогалогенідів меркурію типу  $Hg_3X_2Y_2$  структуроутворюючим фактором виступає ковалентно-зв'язаний радикал  $\{Hg_3X_2\}$ , що пронизує (проростає) регулярну (псевдокубічну) підгратку атомів галогену.

## Висновки до розділу 1

1. Представлено огляд науково-технічної літератури із загальних фізичних властивостей кристалів родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).
2. Проаналізовано основні структурні особливості халькогалогенідів меркурію типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Розглянуто кристалоструктурні характеристики сполук, класифікацію структурних типів та поліморфізм досліджуваних кристалів.
3. Розглянуто фазові рівноваги у системах  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ . Представлено детальний аналіз характеристик діаграм стану систем  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2^1\text{-Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2^2$ .

## РОЗДІЛ 2

### ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ РОДИНИ КОРДЕРОЇТУ $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )

#### 2.1. Методика розрахунків зонної структури кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$

Всі розрахунки енергетичних зонних структур були проведені нами в рамках теорії функціонала густини [70–74] в наближенні локальної густини з врахуванням ефектів обміну та кореляції [75, 76], з використанням програмного пакета SIESTA [77]. У роботі [78] показано, що у випадку розрахунків зонних структур для сполук, до складу яких входять важкі елементи, для покращення точності обчислення значення ширини забороненої зони краще враховувати обмінно-кореляційну взаємодію в наближенні локальної густини (LDA), ніж в наближенні узагальненого градієнта (GGA). Слід зазначити, що врахування електронної кореляції у вигляді додаткового доданку  $U$  дозволило істотно підвищити точність обчислення ширини забороненої зони [79, 80], у той час як якісно характер особливостей спектрів валентної зони при цьому не змінюється.

В якості розрахункового базису використовувалися лінійні комбінації атомних орбіталей. Періодична структура кристала враховувалася через граничні умови на межах елементарної комірки. У розрахунках використовувалися першопринципні атомні нормо-зберігаючі псевдопотенціали [81, 82] атомних електронних конфігурацій: Hg – [Xe]  $5d^{10}6s^2$ , S – [Ne]  $3s^23p^4$ , Se – [Ar]  $4s^24p^4$ , Te – [Kr]  $4d^{10}5s^25p^4$ , F – [He]  $2s^22p^5$ , Cl – [Ne]  $3s^23p^5$ , Br – [Ar]  $3d^{10}4s^24p^5$ .

Енергія відсікання плоских хвиль для самоузгодженого розрахунку обиралася таким чином, щоб одержати збіжність по повній енергії комірки не гірше 0.001 Ry/атом та дорівнювала  $E_{\text{відс.}} = 1200\text{--}4500$  Ry в залежності від типу сполуки. При цьому базис нараховував порядка 12416 атомних

орбіталей. Густина сітки  $k$ -точок в оберненому просторі для самоузгодженого розрахунку обиралася з таких же міркувань. Електронна густина розрахована методом спеціальних точок на сітці  $4 \times 4 \times 4$  для всіх сполук в оберненому просторі. Повна та парціальні густини електронних станів визначалися модифікованим методом тетраєдрів, для якого спектр енергії та хвильові функції розраховувалися на  $k$ -сітці, яка містила від 75 (для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ) до 108 (для  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ) точок. Інтегрування по незвідній частині зони Брилюєна проводилось з використанням методу спеціальних  $k$ -точок [83, 84]. Варто відмітити, що метод DFT є найбільш точним методом для розрахунку електронних структур твердих тіл [85–88].

## 2.2. Теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронного спектра кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Умови сумісності

Проведення розрахунків зонної структури кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  з перших принципів [20, 21, 26, 28, 31, 33, 34, 36, 39] вказує на формування енергетичної структури в околі забороненої зони шляхом гібридизації  $p$ -орбіталей атомів халькогенів та галогенів. Дно зони провідності формується  $p/d$ -станами атомів халькогенів та  $s$ -станами атомів ртуті. Таким чином з аналізу зонної структури кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  можна вважати, що розділені електронні стани ртуті та гібридизовані стани галогенів та халькогенів формують заборонену зону. Детальний аналіз електронних структур ізоструктурних кубічних кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  представлено в наступних підпунктах.

Для подальшої деталізації електронної структури проведемо теоретико-груповий опис симетрійних характеристик енергетичної структури зон. Сполуки типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  кристалізується в кубічній структурі, симетрія якої описується просторовою групою  $T^5-I_{213}$  (№ 199) [89] з об'ємноцентрованою ґраткою та чотирма формульними одиницями (примітивна ґратка та  $1/8$  зони Брилюєна приведені на рис. 2.1–2.2).

Базисні вектори прямої та оберненої ґратки:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a(1, 1, -1); \quad \vec{b}_1 = \frac{\pi}{a}(1, 1, 0); \\ \vec{a}_2 &= a(1, -1, 1); \quad \vec{b}_2 = \frac{\pi}{a}(1, 0, 1); \\ \vec{a}_3 &= a(-1, 1, 1); \quad \vec{b}_3 = \frac{\pi}{a}(0, 1, 1);\end{aligned}\tag{2.1}$$

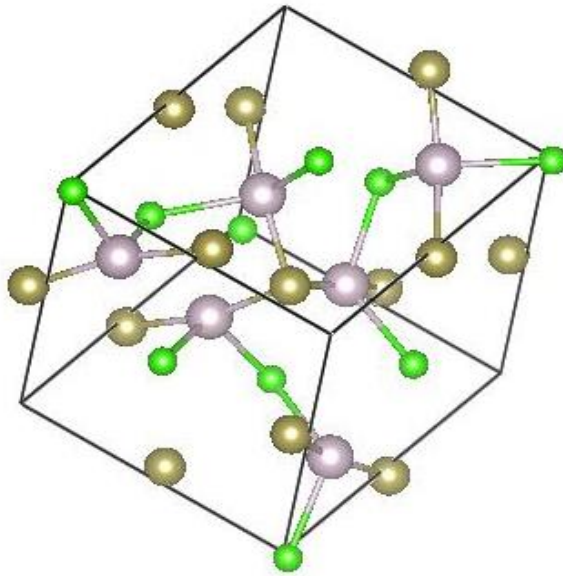


Рис. 2.1. Примітивна ґратка структури типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ .

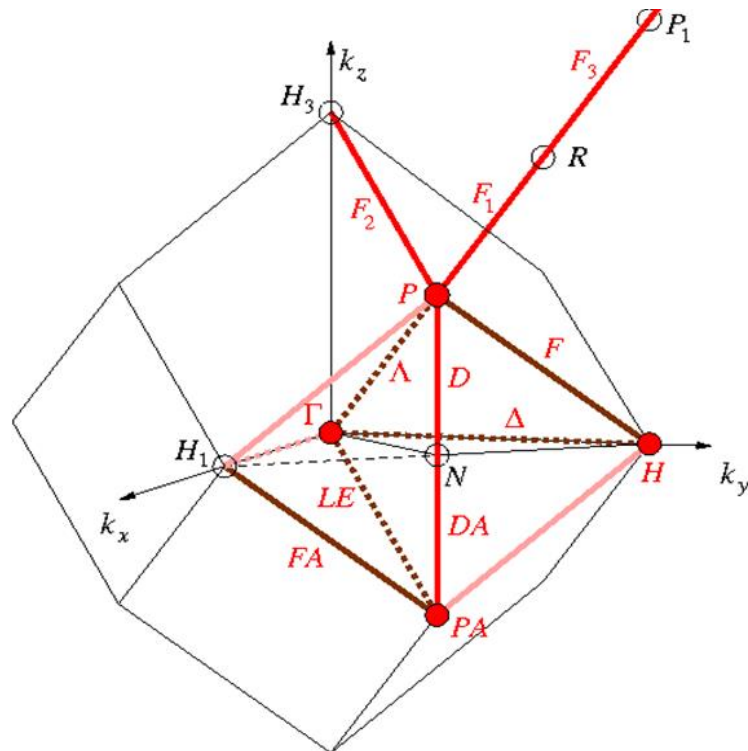


Рис. 2.2. Зона Брилюєна ОЦК ґратки.

Таблиця 2.1.

Типи k-векторів просторової групи  $T^5-I_{2,3}$  (№ 199).

| Опис k-вектора  |                               |                    |         |   |     |                          |
|---|-------------------------------|--------------------|---------|---|-----|--------------------------|
|   |                               | Обернений<br>базис | Позиції |   |     | Координати               |
| Позначення  | Примітивний<br>базис          |                    | Викофа  |   |     |                          |
| GM  | 0,0,0                         | 0,0,0              | 4       | a | 23. | 0,0,0                    |
| H   | 1/2,-1/2,1/2                  | 0,1,0              | 4       | b | 23. | 0,1/2,0                  |
| H~R   |                               |                    | 4       | b | 23. | 1/2,1/2,1/2              |
| P   | 1/4,1/4,1/4                   | 1/2,1/2,1/2        | 4       | c | 23. | 1/4,1/4,1/4              |
| PA  | -1/4,-1/4,3/4                 | 1/2,1/2,-1/2       | 4       | d | 23. | 1/4,1/4,-1/4             |
| P~P <sub>1</sub>                                      |                               |                    | 4       | d | 23. | 3/4,3/4,3/4              |
| LD  | u,u,u ex                      | 2u,2u,2u           | 16      | e | .3. | x,x,x : 0 < x < 1/4      |
| F   | 1/2-u,-<br>1/2+3u,1/2-u<br>ex | 2u,1-2u,2u         | 16      | e | .3. | x,1/2-x,x : 0 < x < 1/4  |
| F~F <sub>1</sub> =[P R]                               |                               |                    | 16      | e | .3. | x,x,x : 1/4 < x < 1/2    |
| F~F <sub>2</sub> =[P H <sub>3</sub> ]                 |                               |                    | 16      | e | .3. | x,x,1/2-x : 0 < x < 1/4  |
| LE  | -u,-u,3u ex                   | 2u,2u,-2u          | 16      | e | .3. | x,x,-x : 0 < x < 1/4     |
| LE~LD <sub>1</sub> =[P <sub>1</sub> GM <sub>1</sub> ] |                               |                    | 16      | e | .3. | x,x,x : 3/4 < x < 1      |
| FA  | -1/2+u,1/2-<br>3u,1/2+u ex    | 1-2u,2u,-2u        | 16      | e | .3. | 1/2-x,x,-x : 0 < x < 1/4 |

|   |                |             |    |   |     |  |
|---|----------------|-------------|----|---|-----|--|
| FA~F <sub>3</sub> [R P <sub>1</sub> ]   |                |             | 16 | e | .3. | x,x,x : 1/2 < x < 3/4  |
| LD+F <sub>1</sub> +LD <sub>1</sub> +F <sub>3</sub> =[GM GM <sub>1</sub> ] \ [P, R, P <sub>1</sub> ] |                |             | 16 | e | .3. | x,x,x : 0 < x < 1, x!=1/4,1/2,3/4  |
| DT  | u,-u,u         | 0,2u,0      | 24 | f | 2.. | 0,y,0 : 0 < y < 1/2  |
| N   | 0,0,1/2 ex     | 1/2,1/2,0   | 24 | g | 2.. | 1/4,1/4,0  |
| D   | u,u,1/2-u ex   | 1/2,1/2,2u  | 24 | g | 2.. | 1/4,1/4,z : 0 < z < 1/4  |
| DA  | -u,-u,1/2+u ex | 1/2,1/2,-2u | 24 | g | 2.. | 1/4,1/4,z : -1/4 < z < 0   |
| N+D+DA=[P PA]   |                |             | 24 | g | 2.. | 1/4,1/4,z : -1/4 < z < 1/4   |
| GP  | u,v,w          | w+v,u+w,u+v | 48 | h | 1   | x,y,z : -x <= z <= x < y < 1/2-x, x!=0 U U x,y,z : -y < z < y <= x <= 1/2-y. |

Елементарна комірка ґратки є октаедром, обмеженим площинами:

$$x, y, z = \pm a \text{ та } \pm x \pm y \pm z = 3a/2; \quad (2.2)$$

Перша зона Брилюєна є ромбододекаедром, обмеженим площинами:

$$\pm k_x \pm k_y = \frac{\pi}{a}, \pm k_y \pm k_z = \frac{\pi}{a}, \pm k_z \pm k_x = \frac{\pi}{a}; \quad (2.3)$$

Високосиметричні точки ЗБ в позначеннях [89] приведені у табл. 2.2.

Для ґратки C<sub>v</sub>:

$$\begin{aligned} \Sigma &= k_4, G = k_6, \Lambda = /5 \times k_6, \Lambda' = k_8, \\ N &= k_9, P = k_{10}, \Gamma = k_{11}, \\ X &= /5 \times k_{12}, X' = k_{12}, F = /5 \times k_{13}, F' = k_{13}; \end{aligned} \quad (2.4)$$

Таблиця 2.2.

## Високосиметричні точки зони Брилюена.

| Вектори $\vec{k}_i$ як лінійні комбінації векторів $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$      | Вектори $\vec{k}_i$ в компонентах на осі координат $k_x, k_y, k_z$  | Елементи $h_j$ класу $O_h$ , які не міняють вектор $\vec{k}_i$ або міняють його на вектор оберненої ґратки  |
|---|---|---|
| $\vec{k}_1 = \mu(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) + \mu_3 \vec{b}_3$                                | $\frac{(\mu_3 - \mu)\pi}{\tau}, \frac{(\mu_3 + \mu)\pi}{\tau}, 0$   | $h_1, h_{28}$   |
| $\vec{k}_1 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) + \mu_3 \vec{b}_3$                                | $\frac{(\mu_3 + \mu)\pi}{\tau}, \frac{(\mu_3 + \mu)\pi}{\tau}, \frac{2\mu\pi}{\tau}$                        | $h_1, h_{37}$   |
| $\vec{k}_3 = \mu_1 \vec{b}_1 + \mu_2 \vec{b}_2 + \frac{1}{2}(1 - \mu_1 - \mu_2)\vec{b}_3$ | $\frac{(1 - \mu_1 + \mu_2)\pi}{\tau}, \frac{(1 + \mu_1 - \mu_2)\pi}{\tau}, \frac{(\mu_1 + \mu_2)\pi}{\tau}$ | $h_1, h_{40}$   |
| $\vec{k}_4 = \mu \vec{b}_3$   | $\frac{\mu\pi}{\tau}, \frac{\mu\pi}{\tau}, 0$   | $h_1, h_{16}, h_{28}, h_{37}$   |
| $\vec{k}_5 = \mu(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) + \frac{1}{2}\vec{b}_3$                           | $\frac{(1 - 2\mu)\pi}{\tau}, \frac{(1 + 2\mu)\pi}{\tau}, 0$   | $h_1, h_{13}, h_{28}, h_{40}$   |
| $\vec{k}_6 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 - \vec{b}_3) + \frac{1}{2}\vec{b}_3$               | $\frac{\pi}{2\tau}, \frac{\pi}{2\tau}, \frac{2\mu\pi}{\tau}$  | $h_1, h_4, h_{37}, h_{40}$  |
| $\vec{k}_7 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$                                      | $\frac{2\mu\pi}{\tau}, \frac{2\mu\pi}{\tau}, \frac{2\mu\pi}{\tau}$  | $h_1, h_5, h_9, h_{37}, h_{41}, h_{45}$   |
| $\vec{k}_8 = \mu(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 - \vec{b}_3)$                                      | $0, \frac{2\mu\pi}{\tau}, \frac{2\mu\pi}{\tau}$   | $h_1, h_4, h_{14}, h_{15}, h_{26}, h_{27}, h_{37}, h_{40}$  |
| $\vec{k}_9 = \frac{1}{2}\vec{b}_3$  | $\frac{\pi}{2\tau}, \frac{\pi}{2\tau}, 0$   | $h_1, h_4, h_{13}, h_{16}, h_{25}, h_{28}, h_{37}, h_{40}$  |
| $\vec{k}_{10} = \frac{1}{4}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3)$                           | $\frac{\pi}{2\tau}, \frac{\pi}{2\tau}, \frac{\pi}{2\tau}$   | $h_1, h_2, h_3, h_4, h_5, h_6, h_7, h_8, h_9, h_{10}, h_{11}, h_{12}, h_{37}, h_{38}, h_{39}, h_{40}, h_{41}, h_{42}, h_{43}, h_{44}, h_{45}, h_{46}, h_{47}, h_{48}$ |
| $\vec{k}_{11} = 0$  | $0, 0, 0$   | $h_1, h_2, h_3, \dots, h_{48}$  |
| $\vec{k}_{12} = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 - \vec{b}_3)$                           | $0, 0, \frac{\pi}{\tau}$  | $h_1, h_2, h_3, \dots, h_{48}$  |

Теоретико-груповий аналіз вироджень у високосиметричних точках ЗБ та їх зміна при переході від однієї високосиметричної точки до іншої дозволяє побудувати відповідні умови сумісності [33], які представлені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3.

## Умови сумісності.

|   |  |   |
|---|--|---|
| $\begin{array}{c} (N) \Sigma_1 \leftarrow \Gamma_1 \rightarrow \Delta_1 (H) \\ \downarrow \\ \lambda_1 (P) \end{array}$ | $\begin{array}{c} \Sigma_1 + \Sigma_1 \leftarrow (\Gamma_2 + \Gamma_3) \rightarrow \Delta_1 + \Delta_1 \\ \downarrow \\ \lambda_2 + \lambda_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \Sigma_1 + \Sigma_1 + \Sigma_1 \leftarrow \Gamma_4 \rightarrow \Delta_2 + \Delta_2 + \Delta_1 \\ \downarrow \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \end{array}$ |
| $\begin{array}{c} \lambda_2 + \lambda_3 \leftarrow P_1(2) \rightarrow F_2 + F_3 \\ \downarrow \\ D_1 + D_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \lambda_1 + \lambda_3 \leftarrow P_2(2) \rightarrow F_1 + F_2 \\ \downarrow \\ D_1 + D_2 \end{array}$                                    | $\begin{array}{c} \lambda_1 + \lambda_2 \leftarrow P_3(2) \rightarrow F_1 + F_3 \\ \downarrow \\ D_1 + D_2 \end{array}$   |
| $\begin{array}{c} G_1 + G_2 \leftarrow P_1(2) \rightarrow \lambda_1 + \lambda_2 \\ \downarrow \\ N_1 + N_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} G_1 + G_2 \leftarrow P_2(2) \rightarrow \lambda_1 + \lambda_3 \\ \downarrow \\ N_1 + N_2 \end{array}$                                    | $\begin{array}{c} G_1 + G_2 \leftarrow P_3(2) \rightarrow \lambda_2 + \lambda_3 \\ \downarrow \\ N_1 + N_2 \end{array}$   |
| $\begin{array}{c} D_1 \leftarrow N_1 \rightarrow \Sigma_1 \\ \downarrow \\ G_1 \end{array}$                             | $\begin{array}{c} D_2 \leftarrow N_2 \rightarrow \Sigma_1 \\ \downarrow \\ G_2 \end{array}$  |   |
| $\begin{array}{c} \Delta_2 \leftarrow X_1 \rightarrow F_1 \\ \downarrow \\ \Sigma_1 \end{array}$                        | $\begin{array}{c} \Delta_2 + \Delta_2 \leftarrow X_2 + X_3 \rightarrow F_2 + F_3 \\ \downarrow \\ \Sigma_1 + \Sigma_1 \end{array}$                         | $\begin{array}{c} \Delta_1 + \Delta_1 + \Delta_2 \leftarrow X_4(3) \rightarrow F_1 + F_2 + F_3 \\ \downarrow \\ \Sigma_1 + \Sigma_1 + \Sigma_1 \end{array}$                     |

Комбінації розмірностей незвідних зображень та енергетичні виродження у високосиметричних точках добре корелюють. Приведені комбінації зміни вироджень при русі від однієї точки до іншої дозволяє досить однозначно описати симетрію енергетичних зон. Детальний аналіз зміни симетрійних характеристик приведений на енергетичних схемах в околі забороненої зони кристала типу  $Hg_3X_2Y_2$  (рис. 2.3).

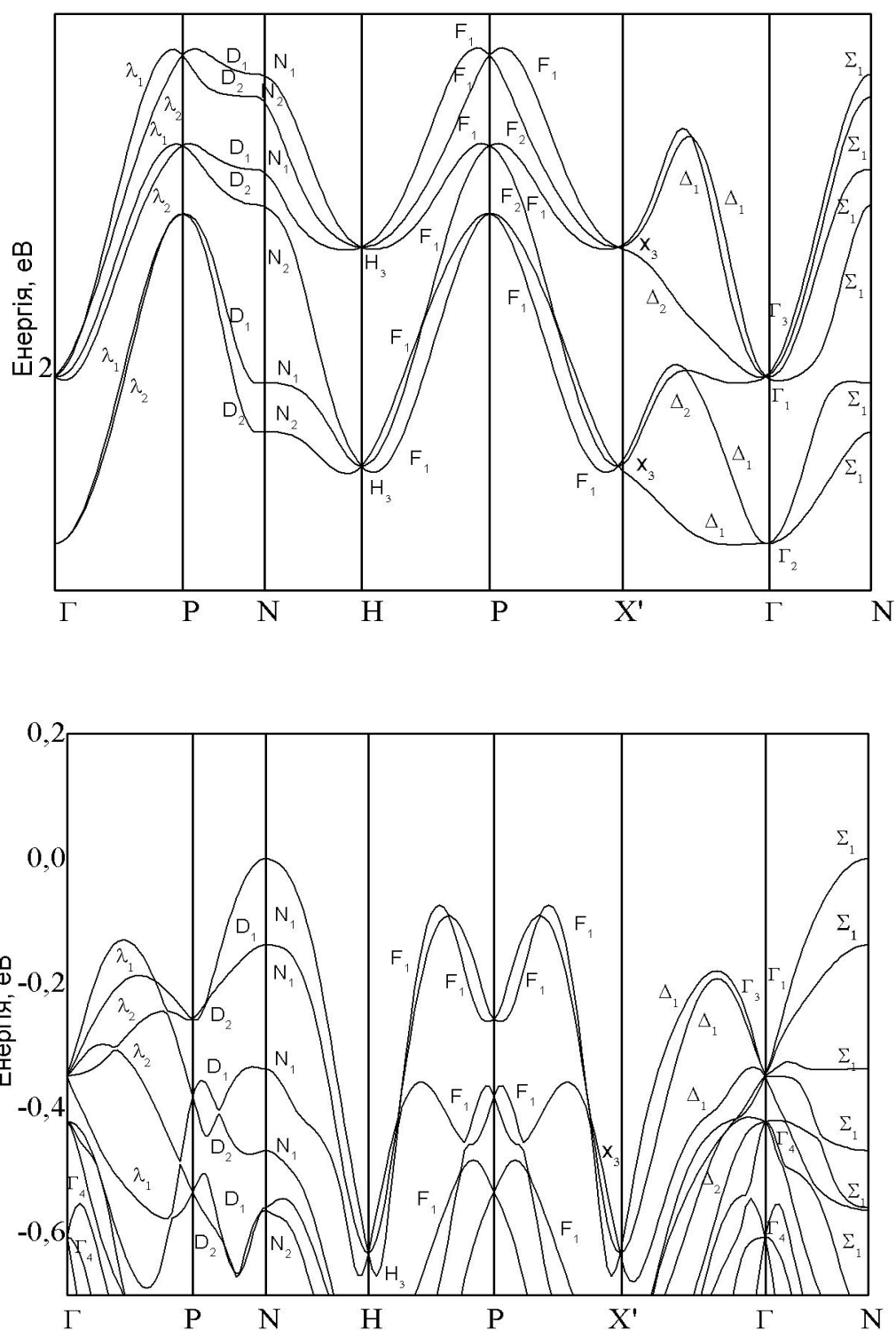


Рис. 2.3. Енергетичні схеми в околі забороненої зони кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

В таблицях 2.4–2.8 представлені незвідні зображення групи хвильового вектора у високосиметричних точках ЗБ:

$$[\vec{k}_6-24, \vec{k}_7-185, \vec{k}_8-3, \vec{k}_{10}-187, \vec{k}_{11}-186, \vec{k}_{12}-228, \vec{k}_{13}-269]; \quad (2.5)$$

Таблиця 2.4.

Незвідні зображення групи хвильового  
вектора в т.  $\Gamma$   $(0, 0, 0)$   $[\vec{k}_{11}]$ .

| T186       | $h_1$   | $h_2$   | $h_3$   | $h_4$   | $h_5$   | $h_6$   |
|------------|---|---|---|---|---|---|
| $\Gamma_1$ | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| $\Gamma_2$ | 1   | 1   | 1   | 1   | $\varepsilon$   | $\varepsilon$   |
| $\Gamma_3$ | 1   | 1   | 1   | 1   | $\varepsilon^2$   | $\varepsilon^2$   |
| $\Gamma_4$ | $\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}$   | $\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix}$   | $\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{matrix}$ |
| T186       | $h_7$   | $h_8$   | $h_9$   | $h_{10}$  | $h_{11}$  | $h_{12}$  |
| $\Gamma_1$ | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| $\Gamma_2$ | $\varepsilon$   | $\varepsilon$   | $\varepsilon^2$   | $\varepsilon^2$   | $\varepsilon^2$   | $\varepsilon^2$   |
| $\Gamma_3$ | $\varepsilon^2$   | $\varepsilon^2$   | $\varepsilon$   | $\varepsilon$   | $\varepsilon$   | $\varepsilon$   |
| $\Gamma_4$ | $\begin{matrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix}$   | $\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix}$ |

Таблиця 2.5.

Незвідні зображення групи хвильового  
вектора в точках  $X'$  та  $H$   $[\vec{k}_{12}]$ .

| T228           | $h_1$  | $h_2$   | $h_3$  | $h_4$   | $h_5$  | $h_6$   |
|----------------|--|---|--|---|--|---|
| $X'_1$   $H_1$ | 1  | 1   | -1   | -1  | 1  | 1   |
| $X'_2$   $H_2$ | 1  | 1   | -1   | -1  | $\varepsilon$  | $\varepsilon$   |
| $X'_3$   $H_3$ | 1  | 1   | -1   | -1  | $\varepsilon^2$  | $\varepsilon^2$   |
| $X'_4$   $H_4$ | $\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}$  | $\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{matrix}$  | $\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix}$  | $\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{matrix}$ |
| T228           | $h_7$  | $h_8$   | $h_9$  | $h_{10}$  | $h_{11}$   | $h_{12}$  |
| $X'_1$   $H_1$ | -1   | -1  | 1  | 1   | -1   | -1  |
| $X'_2$   $H_2$ | $-\varepsilon$   | $-\varepsilon$  | $\varepsilon^2$  | $\varepsilon^2$   | $-\varepsilon^2$   | $-\varepsilon^2$  |
| $X'_3$   $H_3$ | $-\varepsilon^2$   | $-\varepsilon^2$  | $\varepsilon$  | $\varepsilon$   | $-\varepsilon$   | $-\varepsilon$  |
| $X'_4$   $H_4$ | $\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{matrix}$  | $\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix}$  | $\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{matrix}$  |

Таблиця 2.6.

Незвідні зображення групи хвильового  
вектора в точці P  $[\vec{k}_{10}]$ ,  $(\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\frac{7\pi}{12}})$ .

| T187  | $h_1$   | $h_2$   | $h_3$   | $h_4$   | $h_5$   | $h_6$   |
|-------|---|---|---|---|---|---|
| $P_1$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$                            | $\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$                           | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$                           | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$                            | $\gamma^* \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}$                    | $\gamma^* \begin{pmatrix} i & 1 \\ -i & 1 \end{pmatrix}$                  |
| $P_2$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$                            | $\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$                           | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$                           | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$                            | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}$      | $\gamma^* \begin{pmatrix} \varepsilon^* & 1 \\ -i & 1 \end{pmatrix}$      |
| $P_3$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$                            | $\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$                           | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$                           | $\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$                            | $\varepsilon^2 \gamma^* \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix}$      | $\gamma^* \begin{pmatrix} \varepsilon^{2*} & 1 \\ -i & 1 \end{pmatrix}$   |
| T187  | $h_7$   | $h_8$   | $h_9$   | $h_{10}$  | $h_{11}$  | $h_{12}$  |
| $P_1$ | $\gamma^* \begin{pmatrix} 1 & i \\ -1 & i \end{pmatrix}$                  | $\gamma^* \begin{pmatrix} i & -1 \\ i & 1 \end{pmatrix}$                  | $\gamma^* \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}$                  | $\gamma^* \begin{pmatrix} i & i \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$                  | $\gamma^* \begin{pmatrix} i & -i \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$                  | $\gamma^* \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ i & i \end{pmatrix}$                  |
| $P_2$ | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} 1 & i \\ -1 & i \end{pmatrix}$    | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} i & -1 \\ i & 1 \end{pmatrix}$    | $\varepsilon^{2*} \gamma^* \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}$ | $\varepsilon^{2*} \gamma^* \begin{pmatrix} i & i \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$ | $\varepsilon^{2*} \gamma^* \begin{pmatrix} i & -i \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$ | $\varepsilon^{2*} \gamma^* \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ i & i \end{pmatrix}$ |
| $P_3$ | $\varepsilon^{2*} \gamma^* \begin{pmatrix} 1 & i \\ -1 & i \end{pmatrix}$ | $\varepsilon^{2*} \gamma^* \begin{pmatrix} i & -1 \\ i & 1 \end{pmatrix}$ | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}$    | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} i & i \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$    | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} i & -i \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$    | $\varepsilon^* \gamma^* \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ i & i \end{pmatrix}$    |

Таблиця 2.7.

Незвідні зображення групи хвильового  
вектора в точці N і на лініях симетрії D  $[\vec{k}_6]$  та  $\Delta$   $[\vec{k}_8]$ .

| T24   |       | $h_1$ | $h_4$ | T3         | $h_1$ | $h_4$ |
|-------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|
| $D_1$ | $N_1$ | 1     | i     | $\Delta_1$ | 1     | 1     |
| $D_2$ | $N_2$ | 1     | -i    | $\Delta_2$ | 1     | -1    |

Таблиця 2.8.

Незвідні зображення групи хвильового  
вектора на лінії симетрії  $\Lambda$   $[\vec{k}_7]$ .

| T185        | $h_1$ | $h_5$           | $h_9$           |
|-------------|-------|-----------------|-----------------|
| $\Lambda_1$ | 1     | 1               | 1               |
| $\Lambda_2$ | 1     | $\varepsilon$   | $\varepsilon^2$ |
| $\Lambda_3$ | 1     | $\varepsilon^2$ | $\varepsilon$   |

### 2.3. Електронна структура кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Дослідження зонної структури, особливостей гібридизації електронних станів та природи хімічних зв'язків кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  необхідні для інтерпретації їх оптичних та електронних властивостей. Першопринципні розрахунки зонної структури широко використовуються для ідентифікації оптичних піків, які відносяться до переходів між зонами та підзонами.

Зонна структура кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розрахована в моделі LDA+U [20, 28, 31] вздовж контуру, що містить найбільшу кількість високосиметричних точок ЗБ:  $\Gamma \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{X}' \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{N}$  без врахування спин-орбітальної взаємодії, представлена на рис. 2.4. Координати точок ЗБ:  $\Gamma$  (0, 0, 0);  $\text{P}$  (1/4, 1/4, 1/4);  $\text{N}$  (0, 0, 1/2);  $\text{H}$  (1/2, -1/2, 1/2);  $\text{X}'$  (1/2, 1/2, -1/2). Величини параметрів прямої кулонівської та обмінної взаємодій склали: для атомів ртуті  $U = 3$  еВ та  $J = 0.3$  еВ; для атомів телуру  $U = 3$  еВ,  $J = 0.3$  еВ для  $s/d$ -станів та  $U = 7.2$  еВ,  $J = 0.72$  еВ для  $p$ -станів; для атомів хлору  $U = 3$  еВ,  $J = 0.3$  еВ для  $s/d$ -станів та  $U = 7.2$  еВ,  $J = 0.72$  еВ для  $p$ -станів.

Аналіз умов сумісності для верхніх рівнів валентної зони (табл. 2.3) та результатів розрахунків показує, що абсолютний екстремум валентної зони  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  розташований у точці  $\text{N}$ . Дно зони провідності може бути локалізоване в одному із конкуруючих мінімумів, які знаходяться в точці  $\Gamma$  або на лінії  $\Delta$ . Таким чином розрахунки вказують на реалізацію у сполуці  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  непрямоzonної забороненої зони, яка локалізується між точкою  $\Gamma$  симетрії  $\Gamma_2$  або на лінії  $\Delta$  симетрії  $\Delta_1$  та точкою  $\text{N}$  симетрії  $\text{N}_1$ .

Зв'язок через умови сумісності точки  $\Gamma$  і точки  $\text{X}'$  на прикладі дна зони провідності чітко демонструє той факт, що незвідне зображення  $\text{X}_4$  з умовами сумісності  $\text{X}_4 \rightarrow \Delta_1 + \Delta_1 + \Delta_2$  реалізується з двократно виродженим зображенням  $\Gamma_2 \rightarrow \Delta_1 + \Delta_1$  і  $\Delta_2$  з  $\Gamma_4$ . Отже,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  є непрямоzonним напівпровідником з розрахованою шириною непрямої забороненої зони  $E_{\text{gi}} = 2.628$  еВ (перехід  $\text{N} \rightarrow \Gamma$ ). Величина прямого міжзонного переходу складає  $E_{\text{gd}} = 2.714$  еВ (перехід  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ).

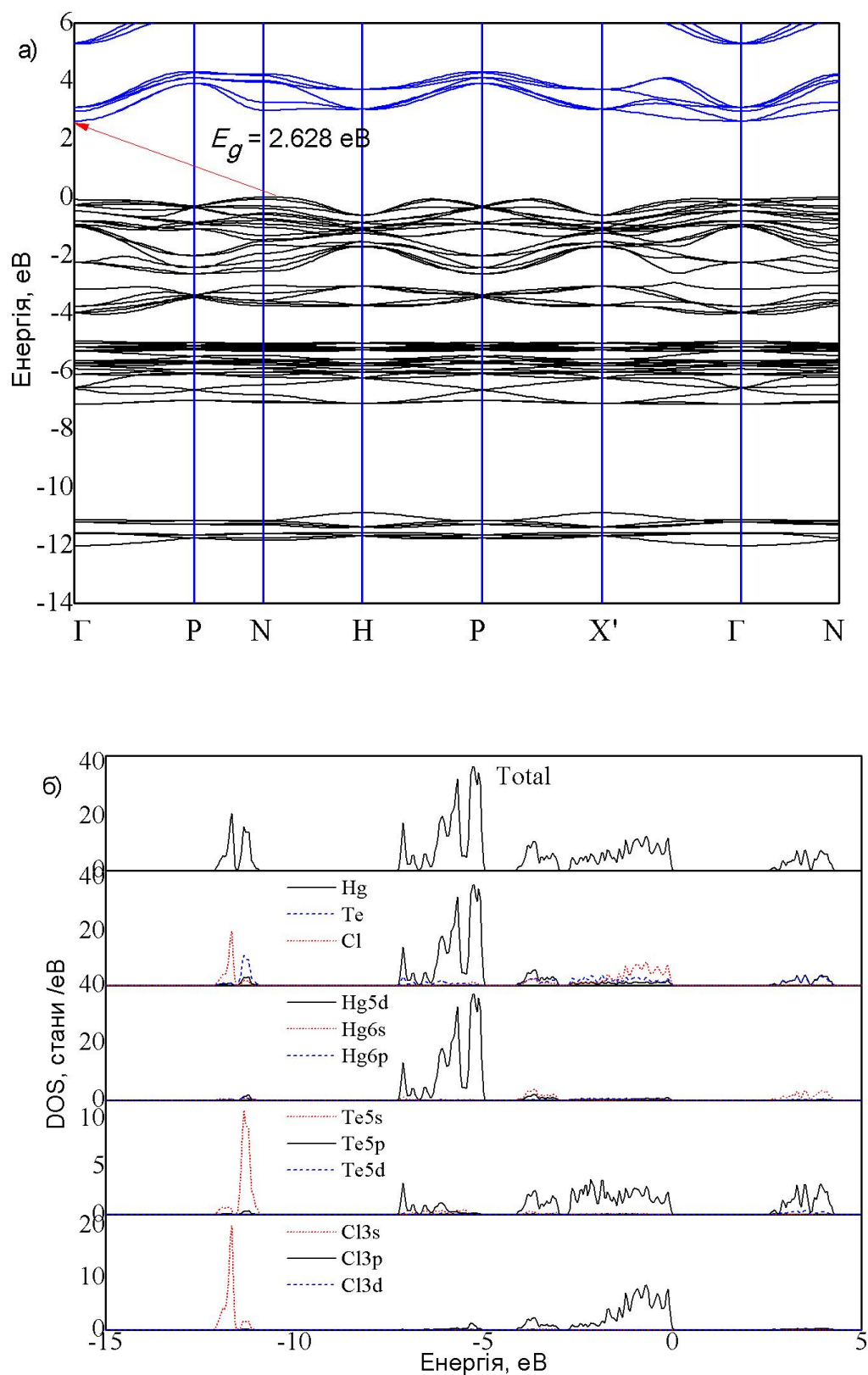


Рис. 2.4. Зонна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) (б) кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розраховані в наближенні LDA+U.

В роботі [61] автори провели дослідження краю власного поглинання для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та встановили значення ширини забороненої зони, що дає можливість порівняти теоретично розраховане значення в рамках DFT з достовірними експериментальними даними.

Величини непрямого та прямого міжзонних енергетичних переходів складають 2.63 eV та 2.82 eV відповідно. Слід відмітити, що першопринципні розрахунки в рамках узагальненої теорії функціонала густини в наближенні локальної густини точно описуючи дисперсію валентних зон, дають занижені майже у два рази значення ширини забороненої зони  $E_g$ . Різниця між розрахунками LDA та експериментальними результатами обумовлена обмеженнями наближення локальної густини. Використання поправки Хабарда (U) дає хорошу кореляцію розрахованих значень ширини забороненої зони з даними, отриманими з експериментальних спектрів.

Варто відмітити, що повна та парціальні густини електронних станів  $N(E)$  визначають значну частину електронних властивостей твердих тіл. Знання повної густини електронних станів необхідне для правильної інтерпретації експериментальних рентгенівських та ультрафіолетових фотоелектронних спектрів кристалів.

Структура валентної зони кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  включає в себе ефекти, зумовлені головним чином взаємодією в октаедрах  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$  та гвинтоподібних ланцюжках  $-\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}-$  з ковалентним типом зв'язку. Результати розрахунків зонної структури показують, що найнижча валентна підзона утворена  $s$ -станами хлору та телуру з невеликою домішкою  $d$ -станів ртуті. Піки, що знаходяться в області енергій від -7 до -5 eV, сформовані переважно  $d$ -станами ртуті та  $p/s/d$ -станами телуру з незначною домішкою  $p$ -станів хлору. Вершина валентної зони утворена гібридизованими  $p$ -станами хлору та телуру з незначним внеском  $p/s$ -станів ртуті. Загалом весь діапазон валентних станів має комплексний гібридний характер, обумовлений взаємодією всіх сортів атомів, які входять до складу досліджуваного кристала. Дно зони провідності формується

шляхом гібридизації  $p/d$ -станів телуру та  $s$ -станів меркурію.

На рис. 2.5 представлено розрахунки зонної структури кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  з урахуванням спіно-орбітальної взаємодії. Як показали наші розрахунки, врахування спіно-орбітальної взаємодії для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  призводить до зняття виродження, незначного розщеплення та подвоєння енергетичних рівнів у високосиметричних точках  $\Gamma$ ,  $X'$ ,  $H$  та  $P$  зони Брилюена й несуттєво впливає на величину забороненої зони, зміну місця локалізації максимуму вершини валентної зони та енергетичного положення деяких підзон валентної зони.

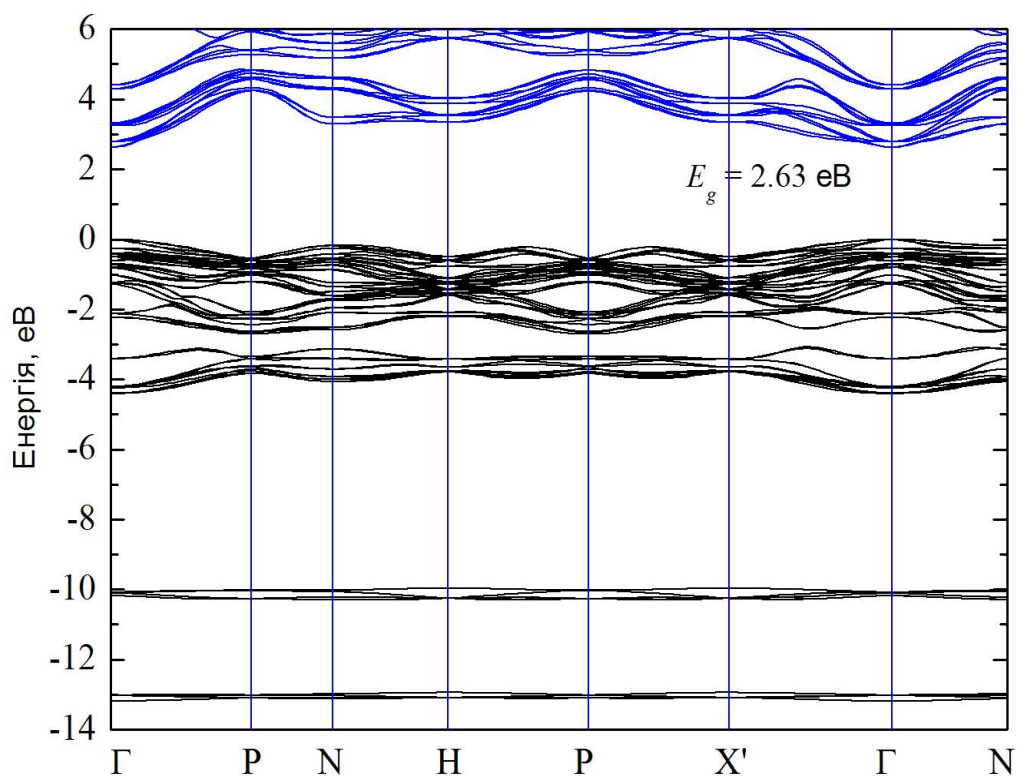


Рис. 2.5. Зонна структура кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розрахована з урахуванням спіно-орбітальної взаємодії.

Розподіл валентного заряду між іонами в октаедрах  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$  ілюструють карти електронної густини, наведені на рис. 2.6–2.7. Октаедри пов'язані спільними ребрами у гвинтоподібні ланцюжки.

На рис. 2.6 представлені карти електронної густини в площинах, які проходить через спільні ребра та зв'язки  $\text{Hg-Te}$  та  $\text{Hg-Cl}$ .

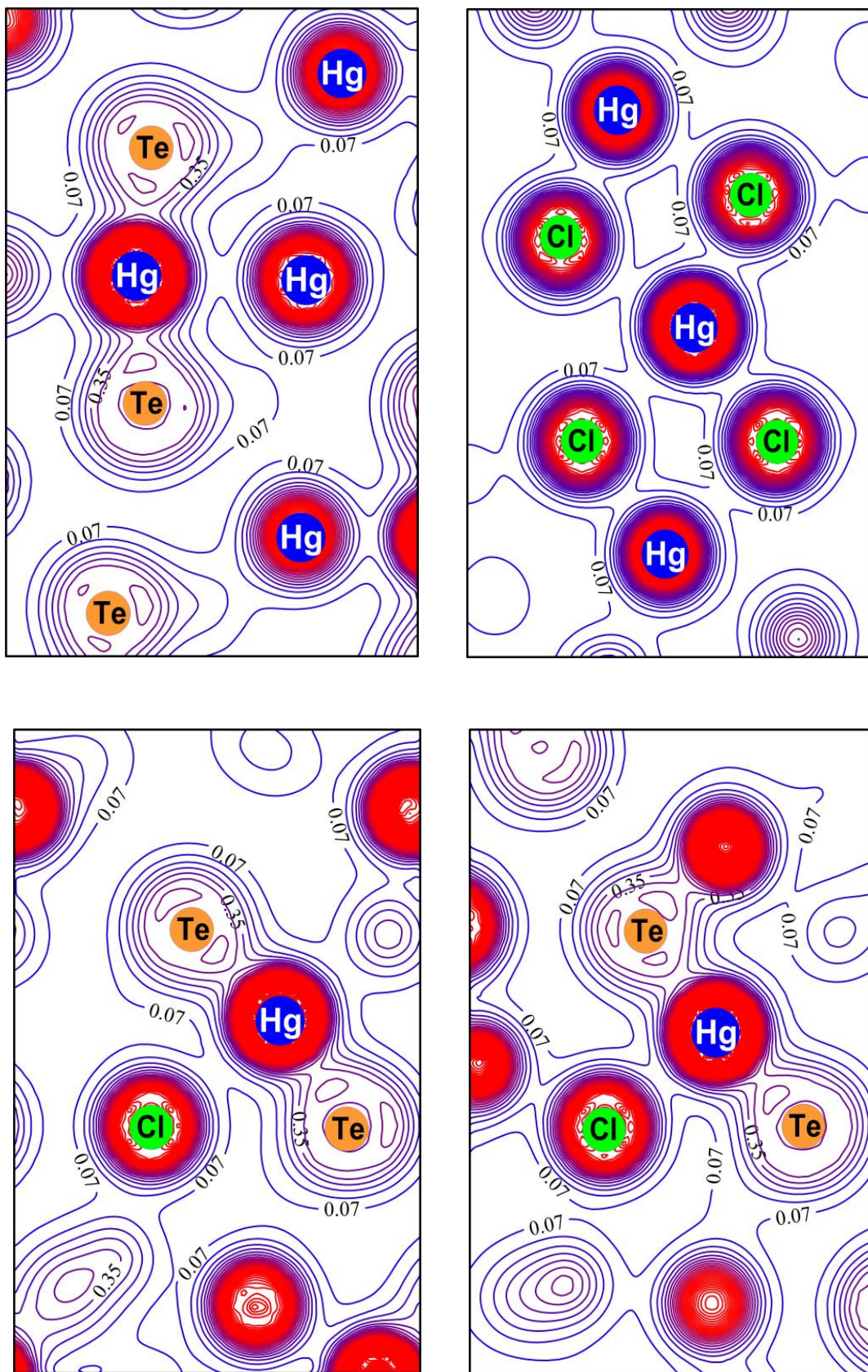


Рис. 2.6. Карты просторового розподілу густини заряду в октаедрах  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$ .

Природа міжатомних взаємодій у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  має комбінований характер і включає іонну та ковалентну складові. З аналізу розподілу електронної густини заряду впливає, що в результаті взаємодії халькогену та ртуті електронний заряд перерозподіляється від атомів ртуті на атоми халькогену вздовж лінії зв'язку  $\text{Hg-Te}$ , забезпечуючи ковалентну складову хімічного зв'язку всередині октаедрів  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$ .

Іонний зв'язок характеризується збільшенням заряду навколо аніона та скороченням заряду на ковалентному зв'язку між іонами всередині октаедрів [20, 34]. На рис. 2.7 представлено розподіл густини заряду вздовж гвинтоподібних ланцюжків  $-\text{Hg-Te-Hg-Te-}$ .

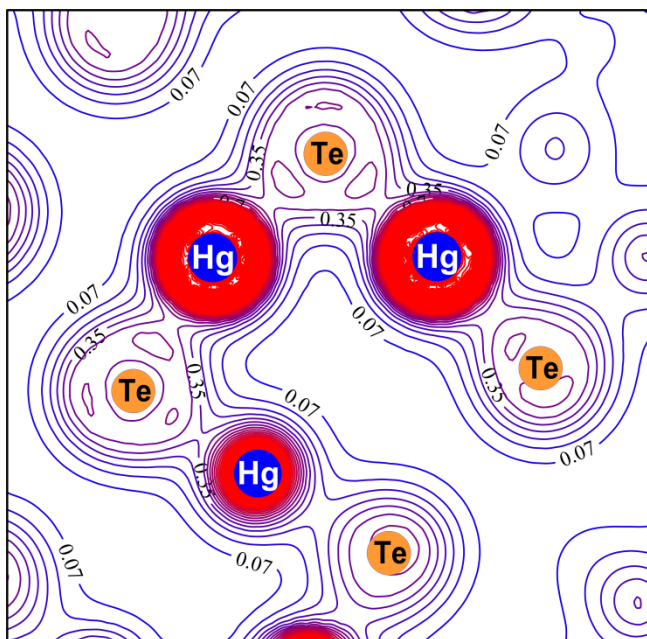


Рис. 2.7. Карта просторового розподілу густини заряду у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  вздовж гвинтоподібних ланцюжків  $-\text{Hg-Te-Hg-Te-Hg-}$ .

В ізольованих октаедрах  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$  є загальні контури густини  $\rho(\mathbf{r})$ , що охоплюють як атоми халькогену, так і аніони в цілому, а також атоми халькогену та ртуті. У площині (001), яка проходить через спільні ребра, є спільні контури, що охоплюють два місткові атоми халькогену та два атоми ртуті, що належать двом сусіднім октаедрам  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$ .

Слід відмітити, що зміна характеру ув'язування координаційних

октаедрів  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$  у нескінченних гвинтоподібних ланцюжках  $-\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-$  структур типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  супроводжується перебудовою електронної структури, яка проявляється у наступному: зменшенні загальної ширини валентної зони та ширини забороненої зони; перекритті валентних підзон; локалізації абсолютних максимумів вершини валентної зони та дна зони провідності.

#### 2.4. Край фундаментального поглинання кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

У роботах [61, 62] проведено дослідження спектра поглинання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  при 295К з метою визначення характеру міжзонних переходів, відповідальних за формування довгохвильового краю власного поглинання та визначення ширини забороненої зони. На рис. 2.8–2.9 представлено результати експериментальних досліджень краю поглинання для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , аналіз якого вказує на присутність як непрямих, так і прямих дозволиваних оптичних переходів у досліджуваному кристалі.

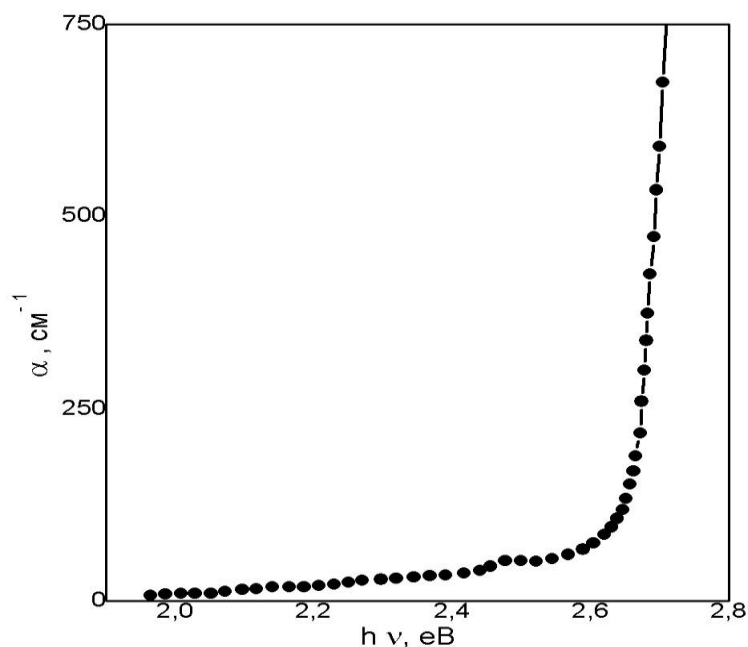


Рис. 2.8. Спектр крайового поглинання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [61].

Як видно з рис. 2.8, в спектрі присутній додатковий пік поглинання поблизу 2.5 еВ, який найбільш імовірно створюють вакансії. Коефіцієнт

поглинання при цьому різко зростає вище 2.632 еВ. Ширина непрямого міжзонного переходу складає 2.63 еВ, а прямого – 2.82 еВ, що добре корелюється з теоретичними розрахунками. Наявність дефектів призводить до появи локальних неоднорідних електричних полів, які проявляються в появі сильного фоторефрактивного ефекту. Край фундаментального поглинання в напівпровідниках відповідає порогу електронних переходів, вивчення якого дає інформацію про електронні стани поблизу екстремумів зон. Дослідження краю поглинання полягає у вимірюванні спектральної прозорості зразка, по якій розраховується коефіцієнт поглинання  $\alpha$ . Аналіз спектральної залежності коефіцієнта поглинання дає можливість встановити тип переходів (прямі чи непрямі) та визначити ширину забороненої зони кристала. Домінуючий механізм міжзонних переходів, відповідальних за форму кривої крайового поглинання  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , визначався аналізом залежності  $\alpha = f(h\nu)$  із врахуванням співвідношення виду  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^n$ , де  $n=1/2$  та 2 для прямих і непрямих дозволених переходів відповідно, де  $E_g$  – ширина забороненої зони. Отримана залежність  $\alpha = f(h\nu)$  наведена на рис. 2.9.

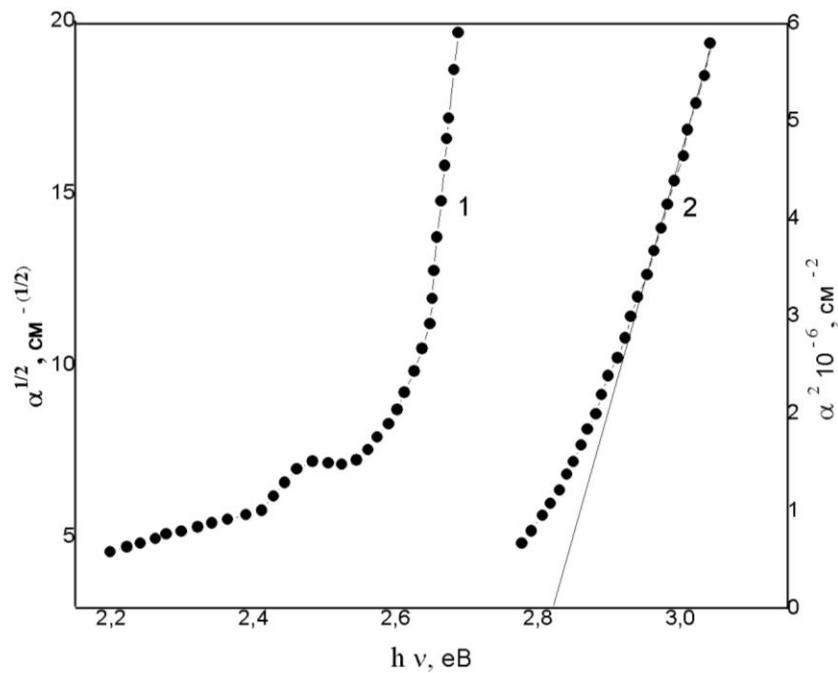


Рис. 2.9. Залежність  $\alpha^{1/2}$  (1) та  $\alpha^2$  (2) від енергії фотона для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [61].

У довгохвильовому інтервалі, де поглинання не перевищує  $60 \text{ см}^{-1}$ , коефіцієнт поглинання слабо змінюється з енергією фотона, обумовлюючи затягнутий хвіст поглинання в області малих значень  $\alpha$ . При енергії  $\sim 2.49 \text{ eV}$  спостерігається невеликий поріг поглинання, який більш чітко проявляється в залежності  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$ .

Походження цієї особливості пов'язане, насамперед, з наявністю домішок, які формують широкий акцепторний рівень поблизу вершини валентної зони або донорний рівень поблизу дна зони провідності. Переходи з домішкових рівнів в зону провідності або із валентної зони на донорні рівні утворюють неперервний спектр поглинання, що є результатом суттєвого розмиття довгохвильового краю поглинання [61]. Високоенергетичне порогове значення домішкового поглинання визначає спектральне положення досліджуваної особливості. Стрімке наростання кривої поглинання в області енергій, де  $\alpha > 2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ , дає можливість стверджувати, що тут мають місце прямі дозволені переходи.

Електронні властивості кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  залежать від наявності структурних дефектів та сильної електрон-фононної взаємодії, обумовленої наявністю аніонів. Найпростішими точковими дефектами є вакансії, що виникають за рахунок недосконалої «упаковки» ґратки у процесі кристалізації чи теплових коливань атомів при більш високих температурах. В останньому випадку, коли теплова енергія внаслідок вібрації збільшується, завжди існує підвищена ймовірність того, що окремі атоми змінять свої позиції найменшої енергії.

Наявність точкових дефектів має важливе значення в кінетиці дифузії та окислення. Відомо, що аніонні вакансії є домінуючими дефектами ґратки, які відповідають за іонну провідність у кристалах. Аніонні дефекти виступають донорами, підвищуючи концентрацію електронів. Звичайно, наявність дефектів ґратки є небажаним явищем, але деякі типи дефектів мають важливе значення для практичного застосування напівпровідників.

## 2.5. Вплив точкових дефектів на зонну структуру і густину станів кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

До найбільш простого виду дефектних структур можуть бути віднесені структури з великою кількістю неупорядкованих вакансій, які реалізовані в різних симетричних кристалічних орбітах. Така ситуація виходить за рамки класичного теоретико-групового опису, який передбачає повну наповненість орбіт атомами одного сорту. Узагальнення, необхідне для врахування еквівалентності виду атомів або вакансій у позиціях орбіт, може бути описане в концепції надпросторової симетрії.

Надпросторовий підхід з використанням  $(3+d)$ -вимірної базису дозволяє досліджувати з єдиної точки зору широкий ряд сполук, базуючись на понятті базової структури та збільшенні розмірності простору. Даний підхід дозволяє описати за допомогою незвідних зображень у кожній точці зони Брилюєна енергетичні зони або вітки фононного спектра, передбачити стик зон, екстремальні точки та закони дисперсії в їх околі. При цьому використання різних комбінацій базисів прафази і реальної структури дозволяє, використовуючи сукупність векторів модуляції, описувати структури сильно неоднорідних середовищ з використанням функцій ймовірнісної окупації та функцій модуляції зміщення. Надпросторові особливості структури можуть бути використані для опису фазових переходів різного роду, що часто зустрічаються у складних кристалах. Саме використання концепції надпросторової симетрії дозволяє послідовно досліджувати особливості одночастинкових спектрів складних кристалічних утворень у залежності від їх композиційного упорядкування у структурі [14–16, 23, 24].

Узагальнена симетрія у складних кристалах проявляється через додаткову трансляційну інваріантність, що реалізується між позиціями природних надграток. Подальше узагальнення точкової симетрії реалізується через побудову модуляційних функцій збурення масового, векторного та

тензорного типу. Вибір  $(3+d)$ -базису дозволяє генерувати 32 вузли для локалізації масових характеристик мотиву складного кристалу, що дає можливість сформулювати модель гіпотетичної 32-атомної щільно упакованої складної ґратки. Це дозволяє застосовувати надпросторовий підхід для опису дефектних структур та складних кристалів з деформованим базисом.

З метою дослідження впливу дефектів на формування зонної структури кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  проведено моделювання точкових дефектів у наближенні 32-атомних суперкомірок  $[2 \times 2 \times 1]$ . Для моделювання точкових дефектів використовуються кластери (суперкомірки), що дозволяє розглядати неперіодичні атомні конфігурації в рамках теореми Блоха. Для цього необхідно сконструювати велику комірку з необхідною атомною конфігурацією та періодично повторити її у просторі [90–93].

У методі суперкомірки задача знаходження електронних станів у кристалі з дефектами зводиться до розрахунку зонного спектра кристала з періодично розташованими дефектами. На рис. 2.10–2.11 представлені електронні структури, повні та локальні парціальні густини станів кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розраховані в наближенні суперкомірки  $[2 \times 2 \times 1]$  з вакансією хлору та телуру [20, 26, 39].

Як вже відзначалося вище (п 2.3), бездефектні кристали  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованою шириною забороненої зони  $E_{\text{gi}} = 2.628$  eV, що добре узгоджується з експериментально отриманими даними  $E_{\text{gi}} = 2.63$  eV [61]. Проте, задовільну кореляцію з експериментом вдалося отримати тільки з урахуванням екситонних ефектів, так як відомо, що екситони сильно впливають на оптичні властивості в області краю фундаментального поглинання. Як відомо, вклад екситонів має важливе значення для кількісного узгодження з експериментальними даними, але це не призводить до зміни положення піків густини станів. Дослідження краю власного поглинання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [61] показало, що невеликий поріг у безпосередній близькості від 2.5 eV зумовлений наявністю дефектів у досліджуваному кристалі.

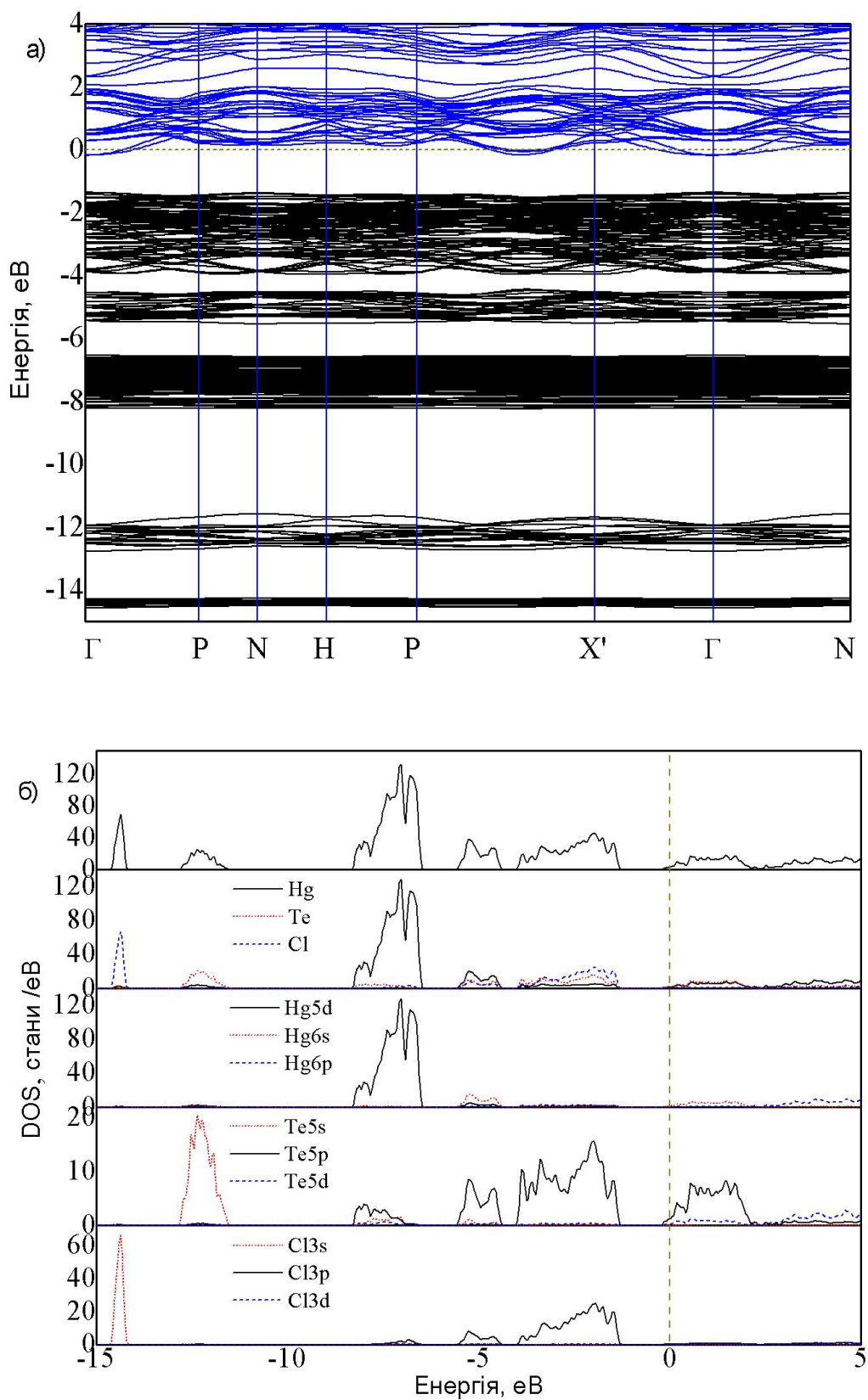


Рис. 2.10. Електронна структура (а) та повна й локальні парціальні густини станів (б)  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розраховані в наближенні суперкомірки  $2 \times 2 \times 1$  з вакансією хлору.

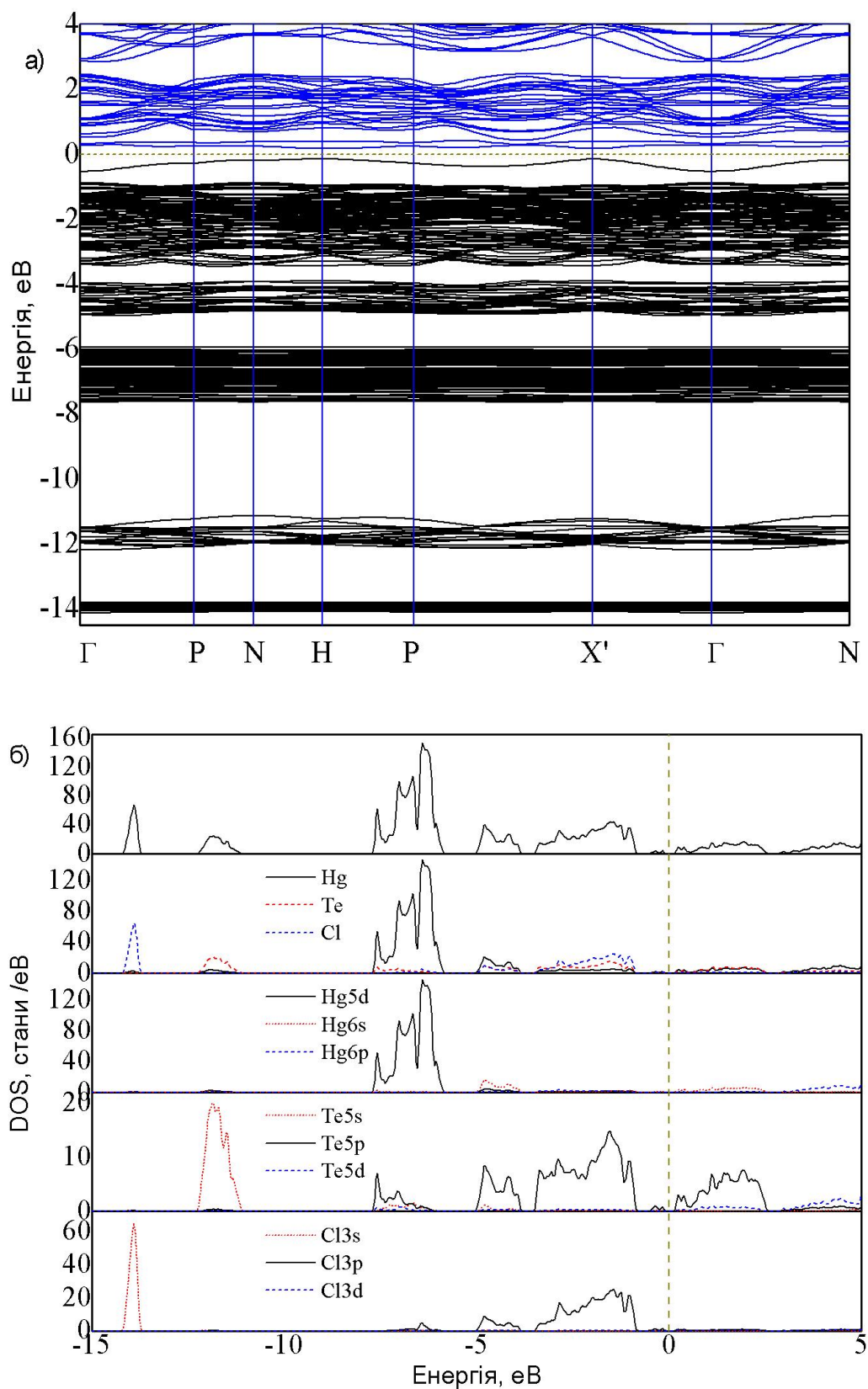


Рис. 2.11. Електронна структура (а) та повна й локальні парціальні густини станів (б)  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розраховані в наближенні суперкомірки  $2 \times 2 \times 1$  з вакансією телуру.

Дефекти типу вакансій зміщують зону провідності в область нижчих енергій, в результаті чого зменшується ширина забороненої зони. Додаткові енергетичні рівні створюють додаткові «пастки» для носіїв заряду. Атоми телуру та хлору є аніонами й утворюють нейтральні вакансії для збереження нейтральності системи. Вакансії створюють нові дефекти, пов'язані з енергетичними станами в забороненій зоні або резонансні стани у валентній зоні або зоні провідності.

Слід відмітити, що наявність вакансій змінює локалізацію міжзонних переходів. У випадку вакансій хлору та телуру у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  вершина валентної зони та дно зони провідності локалізовані в центрі зони Брилюена за рахунок внеску потенціалу сил далекодії, який формується в основному  $p$ -станами обох аніонів. З вище сказаного можна зробити висновок, що кристали  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  з вакансіями телуру та хлору є прямозонними напівпровідниками (перехід  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ).

Порівняння зонних структур бездефектних та дефектних кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  показує, що вакансії телуру та хлору створюють додаткові енергетичні рівні в околі забороненої зони. Розширення зони рівнів аніонних вакансій є донором і енергетичні стани краю зони провідності мають  $p$ -характер, в той час як енергетичні стани краю валентної зони мають гібридизований  $p/s$ -характер. За рахунок вакансій телуру виникають локальні рівні поблизу вершини валентної зони та дна зони провідності. Акцепторний рівень, розташований вище вершини валентної зони, утворений  $p$ -станами аніонів, а донорні рівні в околі дна зони провідності формуються шляхом гібридизації  $p/d$ -станів телуру та  $s$ -станів меркурію. Локальні рівні створюються за рахунок гібридизації цих орбіталей. Як видно з рис. 2.10, вакансії хлору створюють додаткові локальні рівні тільки нижче дна зони провідності. В околі вершини валентної зони не спостерігається ніяких змін у порівнянні з кристалом  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  без наявності дефектів.

Вакансія аніону є донором, тому рівень Фермі зміщується в зону провідності. Отже, таким чином спостерігається заповнення локальних

дефектних станів. Важливий електронний перехід активується у видимій області спектра з піками, які були утворені аніонними точковими дефектами. Зменшення енергії електронного переходу з валентної зони в зону провідності відповідає за оптичне поглинання світла у видимій частині спектра кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Дисперсія енергетичних зон в порівнянні з напрямком зони Брилюена для дефектної структури має таку саму особливість, яка спостерігається для ідеального кристала.

Як видно з рис. 2.10–2.11, форма енергетичних кривих, що утворюють валентну зону, проявляє дисперсію переважно в точках Р та Г, що відображає внесок потенціалу дальньої дії, сформованого переважно *p*-станами обох аніонів. Інші точки високої симетрії та напрямки зони Брилюена менш чутливі до делокалізації. Значна дисперсія в околі дна зони провідності спостерігається в напрямку  $X'-\Gamma \rightarrow N$ .

Аналіз розрахованих енергетичних спектрів показує, що додатковий донорний рівень енергії, локалізований на напрямку  $X'-\Gamma$ , утворений *p*-станами телуру. Цей енергетичний рівень формує дно зони провідності. Вершина валентної зони формується з гібридизованих *p/s*-станів катіону та аніонів. Варто відмітити, що *p*-стани атома телуру домінують в обох зонах та впливають на формування зонної структури поблизу рівня Фермі.

Досліджувані кристали характеризуються переважно ковалентним типом зв'язку, а аналіз даного типу кристалів проводився з використанням кореляції потенціалу дальньої дії з малим параметром розподілу. Якщо дефект високої симетрії індукує декілька вироджених дефектних рівнів, то він пов'язаний з нестабільністю Яна-Теллера. Крім того, неспарені електрони розриваються та спотворюють дефект до більш низької симетрії, яка знімає виродження енергетичних рівнів дефектів. Виграш енергії в результаті релаксації може бути настільки сильним, що електрон-електронне відштовхування може бути подолано для захоплення ще одного електрона.

Енергетичні спектри, розраховані в наближенні суперкомірки  $[2 \times 2 \times 1]$  з вакансією телуру та хлору, демонструють зміни в забороненій зоні та в

позиціях енергетичних рівнів як валентної зони, так і зони провідності. Такі зміни електронних енергетичних спектрів, очевидно, відображають важливу роль електрон-фононої взаємодії у природі спонтанної поляризації кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

## 2.6. Зонна структура та оптичні переходи в кристалі $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$

Електронна структура та густини електронних станів кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , розраховані методом LDA+U [21, 36] без врахування спин-орбітальної взаємодії, представлені на рис. 2.12. Розрахунки зонної структури проводилися в точках і напрямках високої симетрії в зоні Брилюена кубічної ґратки. Величини параметрів прямої кулонівської та обмінної взаємодій склали: для атомів меркурію  $U = 5$  eV та  $J = 0.5$  eV; для атомів селену  $U = 5$  eV,  $J = 0.5$  eV для  $s/d$ -станів та  $U = 13$  eV,  $J = 1.3$  eV для  $p$ -станів; для атомів хлору  $U = 5$  eV,  $J = 0.5$  eV для  $s/d$ -станів та  $U = 13$  eV,  $J = 1.3$  eV для  $p$ -станів.

Структура енергетичних зон кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  має характерну топологію і подібна до структур інших кубічних халькогалогенідів меркурію. Валентна зона має слабку дисперсію та утворює енергетично відокремлені підзони, яким в повних густинах станів  $N(E)$  відповідають окремі смуги з чітко вираженими максимумами (рис. 2.12).

У структурі  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  чітко виділяються октаедри  $[\text{HgSe}_2\text{Cl}_4]$ , які виступають в якості оптично активного хромофора. Вони утворюють спіральні ланцюжки з потрійною гвинтоподібною віссю в напрямках (111) елементарного куба. Структурною особливістю досліджуваних сполук є наявність двох видів спіралей октаедрів з різними радіусами та напрямками їх закручування. Вони розміщені поруч, орієнтовані в одному й тому ж напрямку та послідовно чергуються. Але спіраль, яка закручується проти годинникової стрілки, має більший радіус. Крок обох спіралей однаковий. Кут  $\text{Y-Hg-Y}$  відіграє вирішальну роль, так як усереднення за чотирма кутами  $\text{X-Hg-Y}$  призводить до одного й того ж значення. Слід відмітити, що заміщення атома халькогена веде до більш значних варіацій кута  $\text{Y-Hg-Y}$  та

сильніше відображається на величині оптичної активності, ніж заміна атома галогену [65].

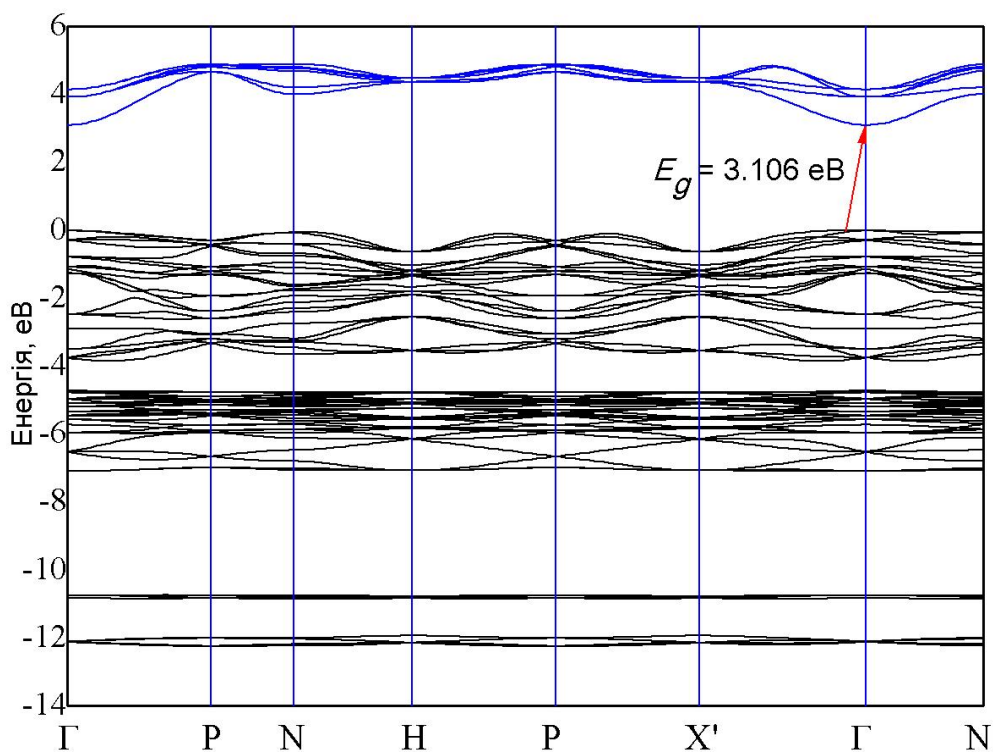


Рис. 2.12. Зонна структура кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ .

Із розрахунків зонної структури слідує, що кристал  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  є непрямоzonним напівпровідником: вершина валентної зони локалізована на напрямку  $\Gamma$ – $X'$ , а дно зони провідності – у центрі зони Брилюена (т.  $\Gamma$ ). Ширина забороненої зони складає  $E_g = 3.106$  eV. Слід відмітити, що реалізація непрямих міжзонних оптичних переходів зумовлена взаємодією електронів з коливаннями кристалічної ґратки. Крім того, розрахунки зонної структури показують, що в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  дозволені і прямі оптичні переходи. Аналіз досліджень дифузних спектрів відбивання для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  вказує, що ширина забороненої зони складає  $E_g = 3.2$  eV [51]. Крім того, із дослідження спектрів оптичної активності для  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  слідує, що  $E_g = 3.72$  eV (при  $\lambda = 3332$  Å) [11]. Різниця між експериментальними значеннями та розрахунками, отриманими з перших принципів, є відомою особливістю методу теорії функціонала густини в наближенні LDA. Таким чином, можна зробити висновок про те, що значення розрахованої ширини забороненої

зони добре узгоджується із значеннями, отриманими зі спектрів дифузного відбивання та дисперсії обертання для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  [11, 51].

Розрахунки загальної та локальних парціальних густин електронних станів (DOS/PDOS) для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  представлені на рис. 2.13. Слід відмітити, що загальна та парціальні густини електронних станів  $N(E)$  визначають електронні властивості кристалів, а локальні парціальні густини електронних станів дозволяють визначити природу їх походження.

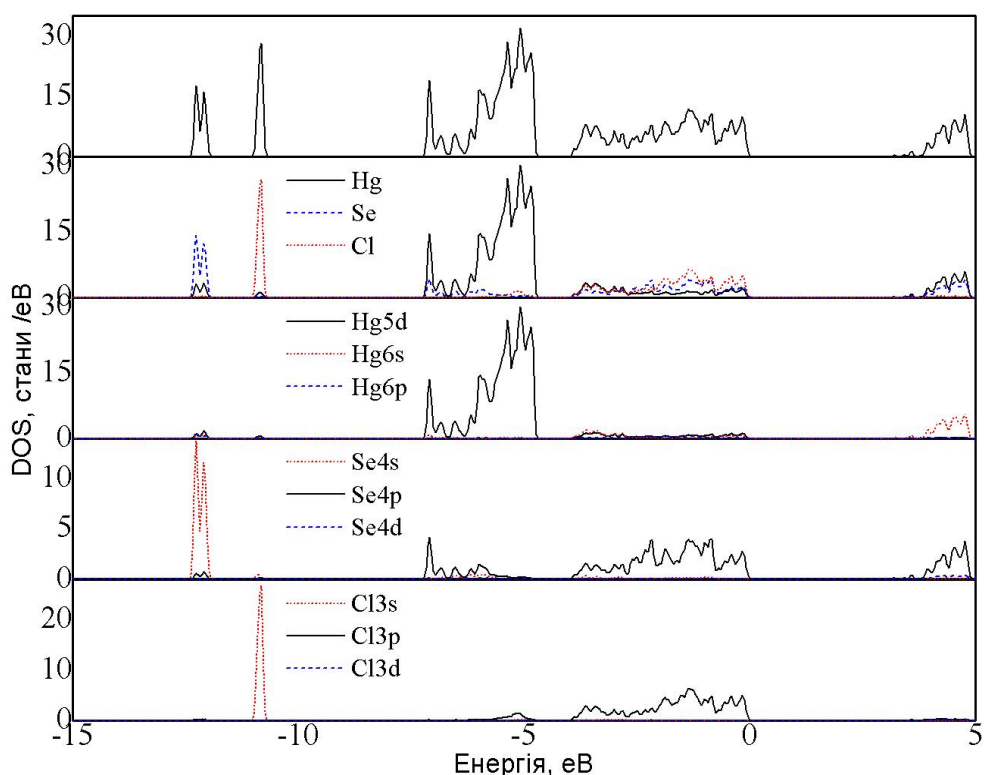


Рис. 2.13. Повна та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , розраховані в наближенні LDA+U.

Аналіз DOS/PDOS для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  показує, що енергетичний проміжок з -12 до -11 еВ утворений максимальними внесками Se-s та Cl-s станів з незначним внеском s-станів меркурію.

Піки, зосереджені між -7 та -5.5 еВ, мають змішаний характер та складаються з двох частин: вершина формується *d*-станами меркурію з незначним внеском *p*-станів хлору; дно цієї підзони утворене *p/s/d*-станами селену з домішкою *d*-станів меркурію.

Вершина валентної зони формується  $p$ -станами хлору та селену з незначними внесками  $s/d$ -станів меркурію. В діапазоні енергій від -4 до 0 еВ спостерігається сильна гібридизація між  $p$ -станами аніонів. Загалом весь діапазон валентних станів має комплексний гібридний характер, зумовлений взаємодією всіх видів атомів, що є характерним для ізоструктурних халькогалогенідів меркурію.

Як видно з рис. 2.13, стани нижньої частини зони провідності, яка примикає до забороненої зони, сформовані гібридизацією  $p/d$ -станів селену та  $s$ -станів меркурію.

На рис. 2.14 представлено розрахунки зонної структури кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  з урахуванням спин-орбітальної взаємодії.

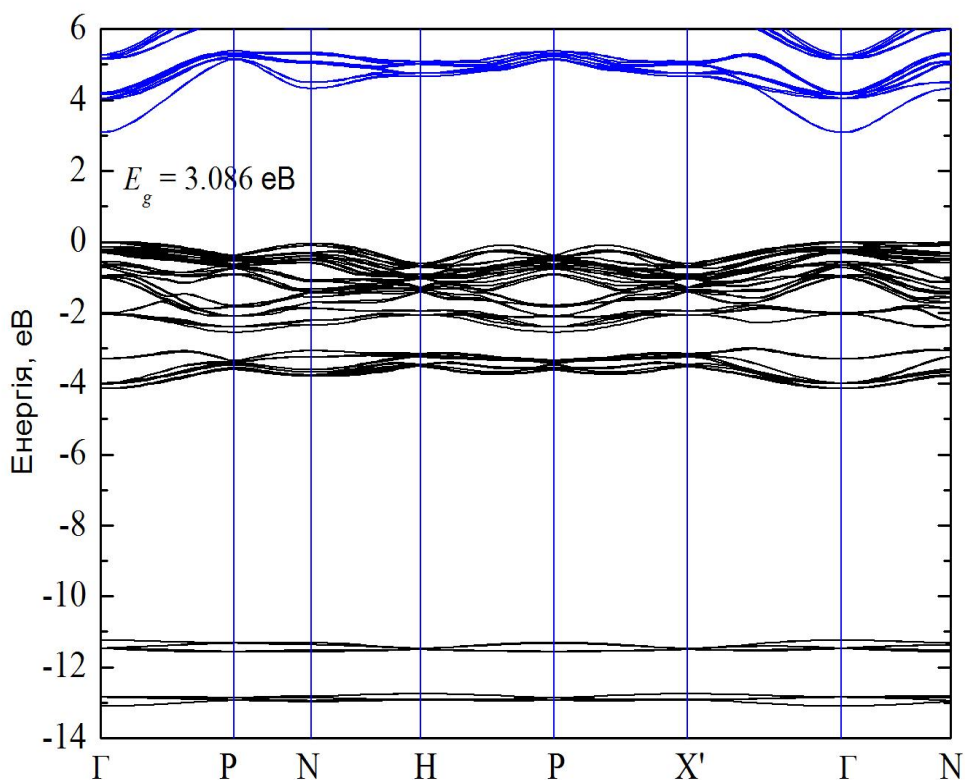


Рис. 2.14. Зонна структура кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , розрахована з урахуванням спин-орбітальної взаємодії.

Урахування спин-орбітальної взаємодії при розрахунку зонної структури кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  призводить до зняття виродження, незначного розщеплення та подвоєння енергетичних рівнів у високосиметричних точках

Г, Х', Н, Р зони Брилюена й несуттєво впливає на величину забороненої зони, зміну місця локалізації міжзонних переходів та енергетичному положенню деяких підзон валентної зони.

Існування забороненої зони пояснюється особливостями хімічних зв'язків, а її ширина безпосередньо залежить від сили хімічних зв'язків у твердому тілі. Присутність атомів галогену у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  вказує на існування іонних хімічних зв'язків.

Структурні комплекси  $[\text{HgSe}_2\text{Cl}_4]$  призводять до існування локальних електронних станів під дном зони провідності. Таким чином, смуги додаткового поглинання та оптичної активності пов'язані з електронними переходами між валентною зоною та додатковими локальними рівнями в околі дна зони провідності.

Варто відмітити, що електронні властивості кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  залежать від наявності структурних дефектів та сильної електрон-фононної взаємодії, обумовленими аніонами халькогену та галогену. Дефекти ґратки викликають значну електрон-фононну взаємодію, що впливає на електронні властивості досліджуваних кристалів. Проте, цей випадок повинен бути досліджений більш детально.

Проведено систематичне дослідження розподілу густини валентного заряду в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . Карти електронної густини, представлені на рис. 2.15–2.16, дають можливість проаналізувати природу міжатомних зв'язків та розподіл електронів у різних кристалографічних площинах.

Карти електронної густини вказують на наявність ковалентного Hg–Se та іонного Hg–Cl хімічних зв'язків у досліджуваному кристалі. Ковалентна складова хімічного зв'язку обумовлена гібридизацією *p*-станів халькогену та галогену з *s*-станами меркурію.

Крім того, вона демонструє розподіл електронної густини в досліджуваних кристалах у межах площин, що перетинаються вздовж зв'язків Hg–Se та Hg–Cl.

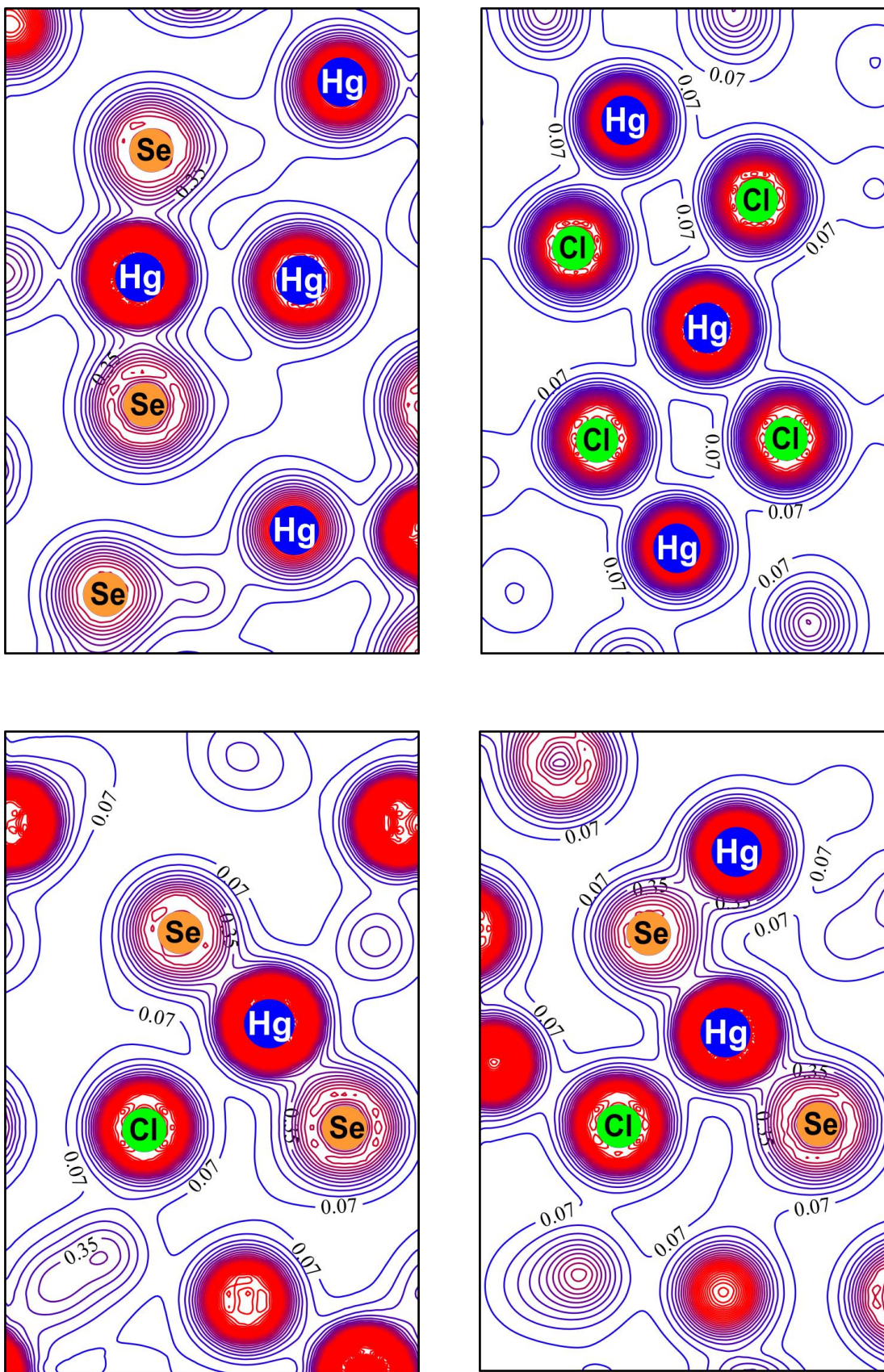


Рис. 2.15. Карты просторового розподілу густини заряду в октаєдрах [HgSe<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>].

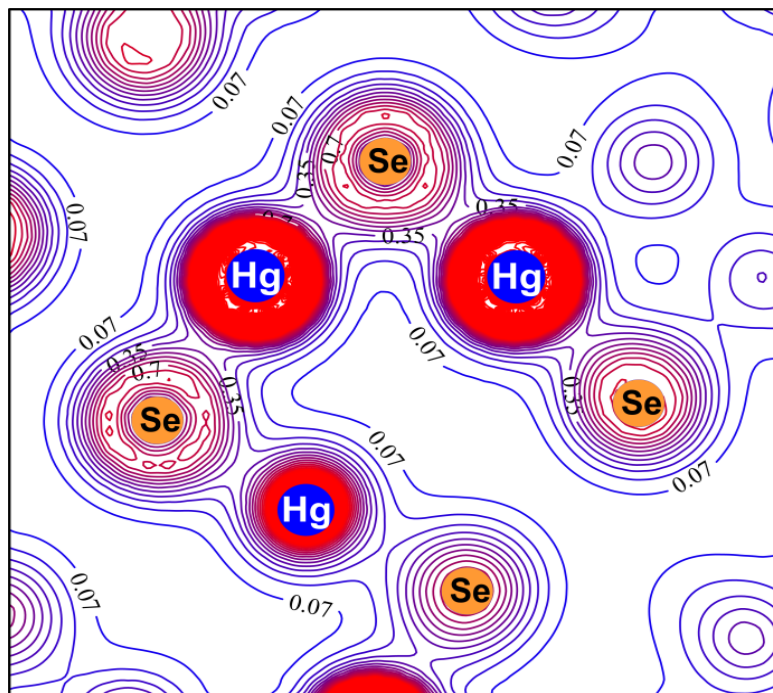


Рис. 2.16. Карта просторового розподілу густини заряду у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  вздовж гвинтоподібних ланцюжків  $-\text{Hg}-\text{Se}-\text{Hg}-\text{Se}-$ .

Локалізовані максимуми електронної густини спостерігаються на катіон-аніонних зв'язках, пов'язаних між собою загальними контурами густини заряду і характеризують ковалентну складову хімічних зв'язків. Іонний тип зв'язку характеризується збільшенням заряду навколо аніонів та зменшенням заряду на ковалентному зв'язку між іонами. Ковалентні зв'язки  $\text{Hg}-\text{Se}$  в структурних комплексах  $[\text{HgSe}_2\text{Cl}_4]$  реалізуються на основі донорно-акцепторного механізму.

## 2.7. Електронна структура кристала $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$

Дисперсія енергетичних зон для високосиметричних точок і напрямків зони Брилюена кристала  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , розрахована в наближенні LDA [28], представлена на рис. 2.17. Електронна структура досліджуваного кристала визначається ближнім порядком у розташуванні атомів структури – пірамідами  $[\text{SHg}_3]$  та октаедрами  $[\text{HgS}_2\text{Cl}_4]$ . Із розрахунків зонної структури слідує, що  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  є непрямозонним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої зони  $E_{\text{gi}} = 1.46$  еВ. Повна ширина валентної зони складає 13.56 еВ.

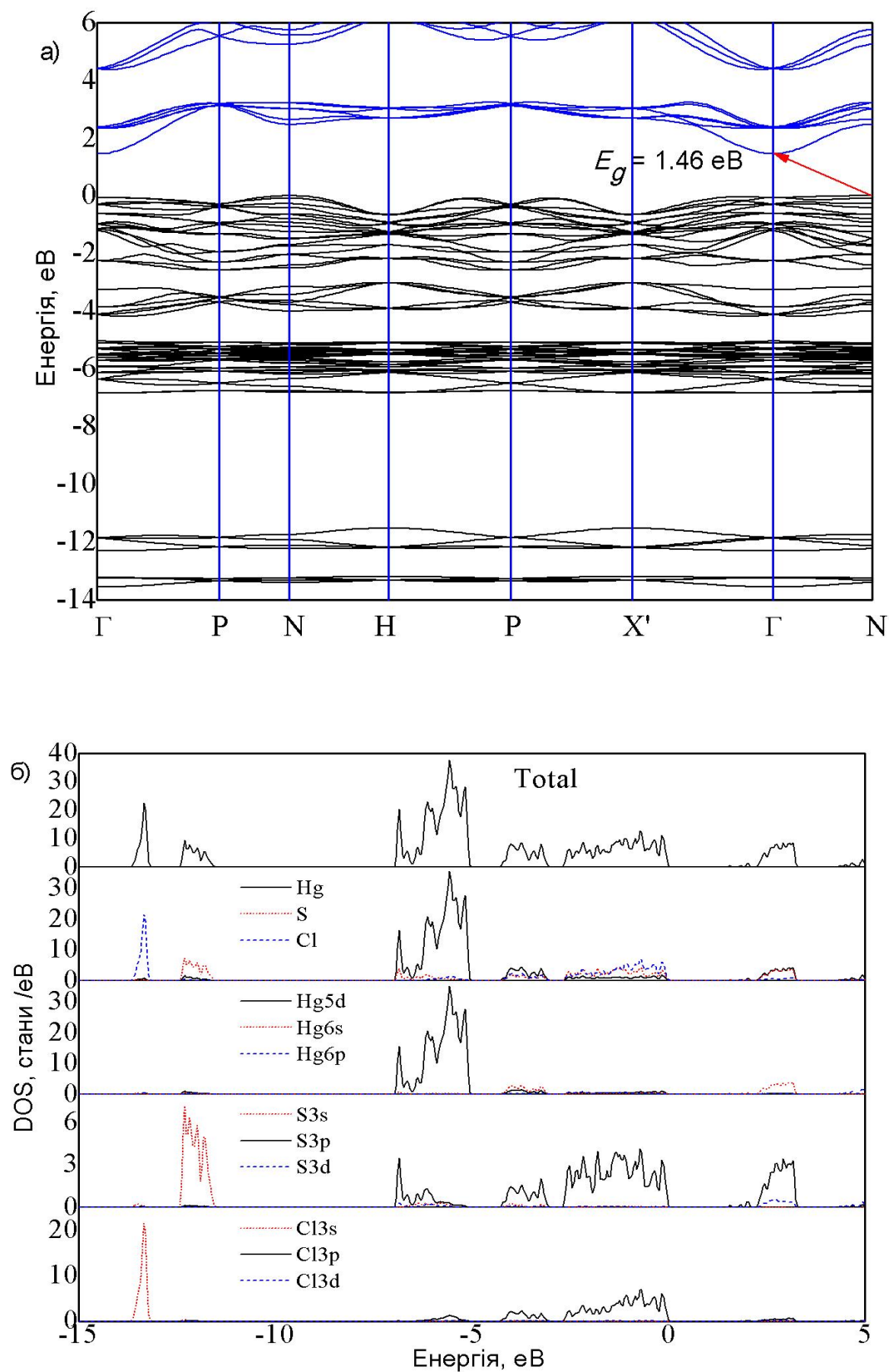


Рис. 2.17. Зонна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) (б) кристала  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

Вершина валентної зони локалізована в точці N, а дно зони провідності – у центрі зони Брилюєна (т. Г). У табл. 2.9 представлені параметри зонного спектра  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Варто відмітити, що реалізація непрямих міжзонних оптичних переходів зумовлена взаємодією електронів з коливаннями кристалічної ґратки. Крім того, розрахунки зонної структури показують, що у кристалі  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  дозволені і прямі оптичні переходи.

Таблиця 2.9.

Параметри зонного спектра  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

| Сполука                            | $E_{\text{VB}}$ ,<br>еВ | $k_{\text{V}}$ | $k_{\text{C}}$ | $E_{\text{gi}}$ ,<br>еВ | $E_{\text{gd}}$ ,<br>еВ | $E_{\text{VB1}}$ ,<br>еВ | $E_{\text{VB2}}$ ,<br>еВ | $E_{\text{VB3}}$ ,<br>еВ | $E_{\text{VB4}}$ ,<br>еВ | $E_{\text{VB5}}$ ,<br>еВ | $\Delta E_1$ ,<br>еВ | $\Delta E_2$ ,<br>еВ | $\Delta E_3$ ,<br>еВ | $\Delta E_4$ ,<br>еВ |
|------------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | 13.56                   | N              | Г              | 1.46                    | 1.52                    | 2.58                     | 1.16                     | 1.8                      | 0.79                     | 0.36                     | 0.44                 | 0.87                 | 4.67                 | 0.89                 |

У табл. 2.9 прийняті наступні позначення:  $E_{\text{VB}}$  – повна ширина валентної зони,  $k_{\text{V}}$  – точка ЗБ – максимум валентної зони,  $k_{\text{C}}$  – точка ЗБ – дно нижньої незайнятої зони;  $E_{\text{VB1}}$ ,  $E_{\text{VB2}}$ ,  $E_{\text{VB3}}$ ,  $E_{\text{VB4}}$ ,  $E_{\text{VB5}}$  – ширини дозволених смуг енергії для першої, другої, третьої, четвертої й п’ятої підзон валентної зони, нумерація смуг ведеться від її вершини;  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $\Delta E_3$ ,  $\Delta E_4$  – значення ширин заборонених смуг енергії;  $E_{\text{gi}}$  – непряма заборонена зона;  $E_{\text{gd}}$  – пряма заборонена зона.

Проведення розрахунків зонної структури кристала  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  з перших принципів вказує на формування енергетичної структури в околі забороненої зони шляхом гібридизації  $s/p$ -орбіталей атомів сірки та хлору. Дві нижні підзони валентної зони складаються в основному із  $s$ -станів хлору та сірки. Наступна підзона має переважаючий вклад  $d$ -станів меркурію та  $p$ -станів сірки. Дві верхні дозволені підзони формуються переважно  $p$ -станами халькогену та галогену з незначним вкладом  $s/d$ -станів меркурію. Вершина валентної зони утворена  $p$ -станами телуру та хлору, а дно зони провідності сформоване  $p$ -станами телуру та  $s$ -станами меркурію.

Розподіл валентного заряду між іонами в октаедрах  $[\text{HgS}_2\text{Cl}_4]$  ілюструють карти електронної густини, які представлені на рис. 2.18–2.19.

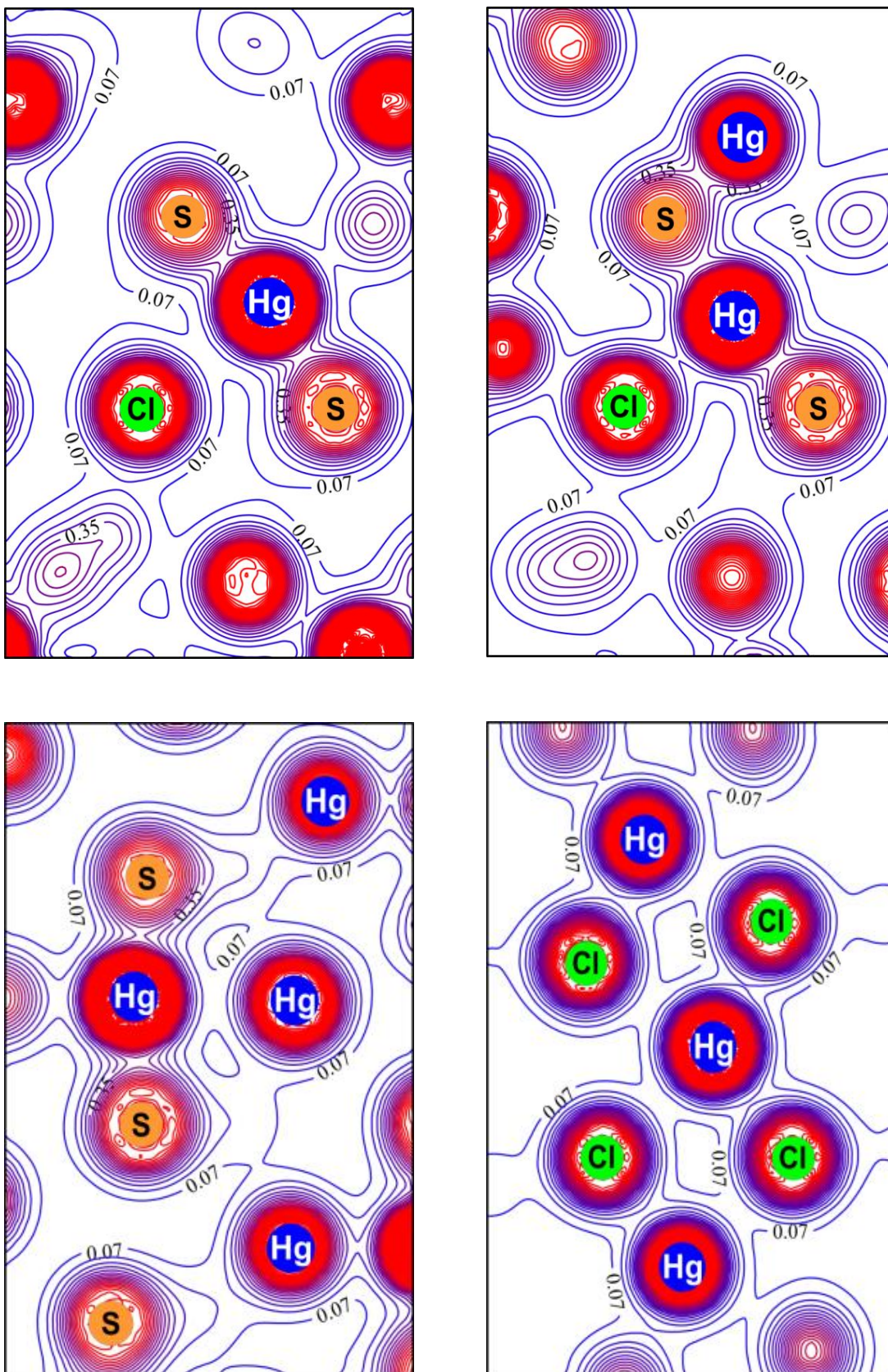


Рис. 2.18. Карты просторового розподілу густини заряду в октаедрах  $[\text{HgS}_2\text{Cl}_4]$ .

Карти просторового розподілу густин заряду для кристала  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  вказують на наявність ковалентно-іонних зв'язків, що є характерним для кубічних халькогалогенідів меркурію типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ .

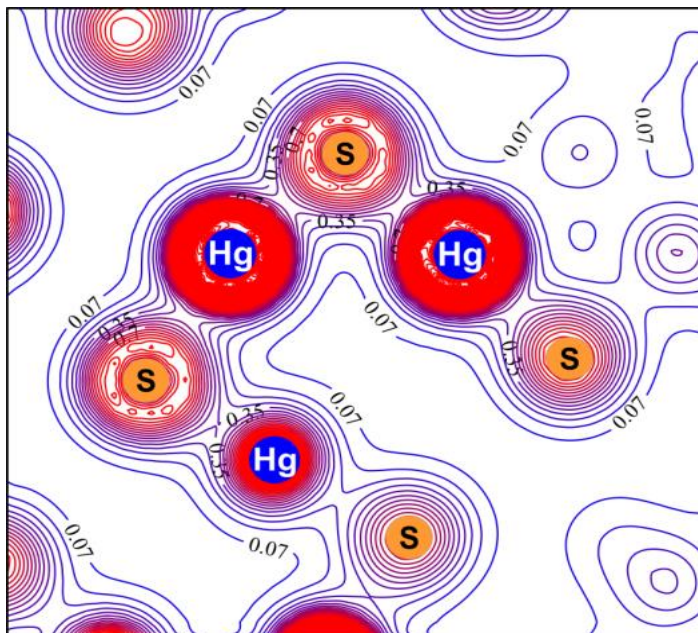


Рис. 2.19. Карта просторового розподілу густини заряду у кристалі  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  вздовж гвинтоподібних ланцюжків  $-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-$ .

Ці зв'язки утворюються в октаедрах  $[\text{HgS}_2\text{Cl}_4]$  за рахунок кулонівської взаємодії між катіоном та аніоном – іонна складова, а також за допомогою обмінного механізму – ковалентна складова хімічного зв'язку. Ковалентна складова хімічного зв'язку в октаедрі  $[\text{HgS}_2\text{Cl}_4]$  реалізується на основі донорно-акцепторного механізму.

## 2.8. Електронна структура кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ та $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$

На рис. 2.20–2.21 представлено розрахунки зонних структур, повних та локальних парціальних густин станів (DOS/PDOS) для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  [28, 31]. Проведемо порівняльний аналіз особливостей електронних структур цих ізоструктурних кристалів. Як відмічалось вище (п. 2.3), структура валентних зон в обох сполуках містить ефекти, зумовлені

взаємодією в октаедрах типу  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$ . Ця характерна особливість властива всім ізоструктурним кубічним халькогалогенідам меркурію типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ .

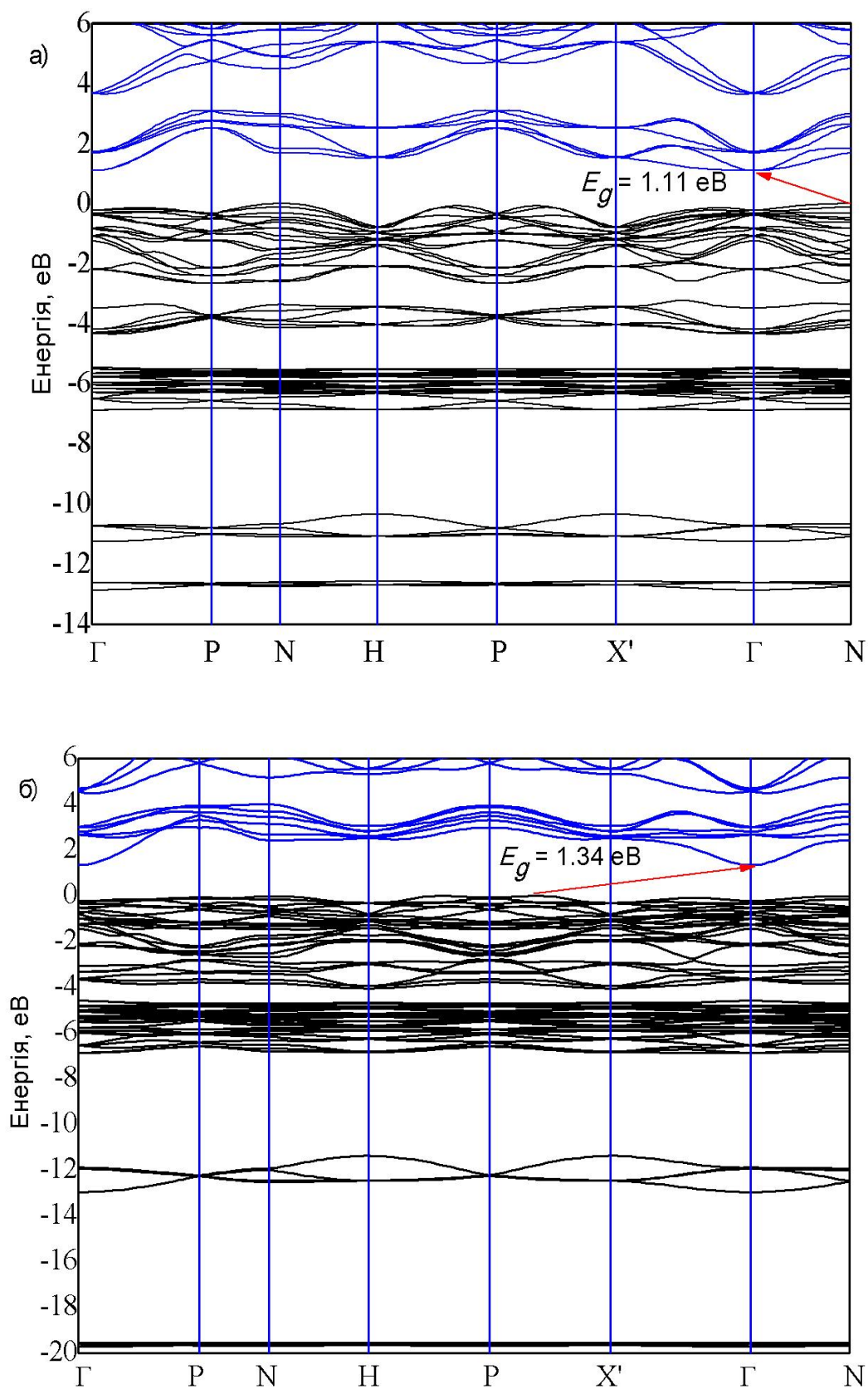


Рис. 2.20. Зонна структура кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  (a) та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  (б).

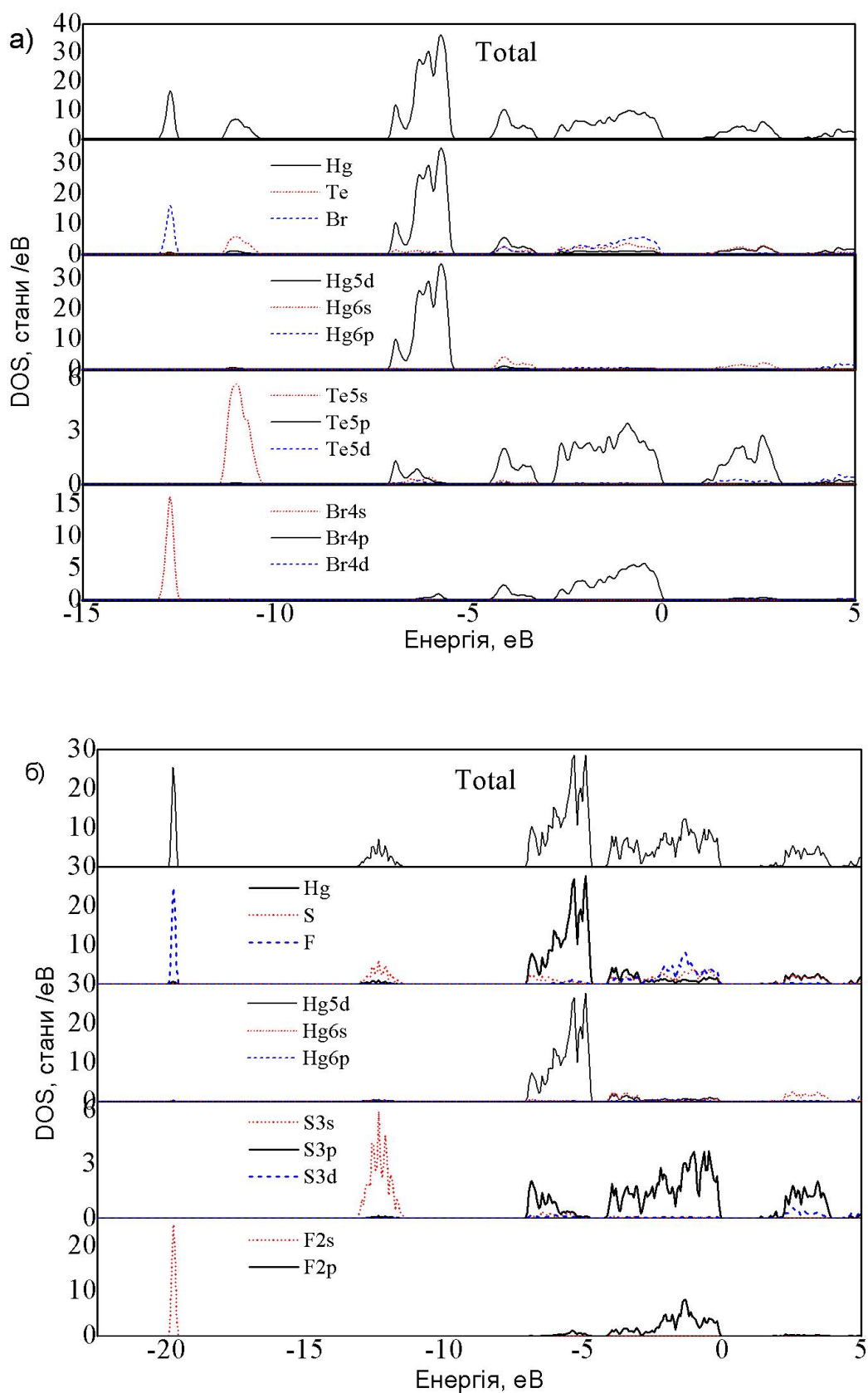


Рис. 2.21. Повна та локальні парціальні густини станів (DOS/PDOS) кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  (a) та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  (б).

Вершина валентної зони у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  знаходиться у високосиметричній точці N на поверхні ЗБ та відповідає незвідному зображенню  $N_1$ , а дно зони провідності локалізоване в точці  $\Gamma$  та відповідає незвідному зображенню  $\Gamma_2$ . Абсолютний максимум валентної зони у кристалі  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  локалізований на високосиметричному напрямку  $P-X'$ , а абсолютний мінімум зони провідності знаходиться в центрі ЗБ та відповідає незвідному зображенню  $\Gamma_1$ . Кристали  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованими ширинами непрямих заборонених зон  $E_{gi} = 1.11$  еВ (перехід  $N \rightarrow \Gamma$ ) та  $E_{gi} = 1.34$  еВ (перехід  $P-X' \rightarrow \Gamma$ ) відповідно. У табл. 2.10 наведені параметри зонних спектрів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ .

Таблиця 2.10.

Параметри зонних спектрів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ .

| Сполука                             | $E_{VB}$ ,<br>еВ | $k_V$  | $k_C$    | $E_{gi}$ ,<br>еВ | $E_{gd}$ ,<br>еВ | $E_{VB1}$ ,<br>еВ | $E_{VB2}$ ,<br>еВ | $E_{VB3}$ ,<br>еВ | $E_{VB4}$ ,<br>еВ | $E_{VB5}$ ,<br>еВ | $\Delta E_1$ ,<br>еВ | $\Delta E_2$ ,<br>еВ | $\Delta E_3$ ,<br>еВ | $\Delta E_4$ ,<br>еВ |
|-------------------------------------|------------------|--------|----------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ | 12.87            | N      | $\Gamma$ | 1.11             | 1.33             | 2.66              | 1.12              | 1.42              | 0.91              | 0.29              | 0.56                 | 1.12                 | 3.47                 | 1.32                 |
| $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$   | 19.71            | $P-X'$ | $\Gamma$ | 1.34             | 1.58             | 2.74              | 1.26              | 2.29              | 1.59              | 0.17              | 0.04                 | 0.55                 | 4.49                 | 6.58                 |

У табл. 2.10 прийняті наступні позначення:  $E_{VB}$  – повна ширина валентної зони,  $k_V$  – точка ЗБ – максимум валентної зони,  $k_C$  – точка ЗБ – дно нижньої незайнятої зони;  $E_{VB1}$ ,  $E_{VB2}$ ,  $E_{VB3}$ ,  $E_{VB4}$ ,  $E_{VB5}$  – ширини дозволених смуг енергії для першої, другої, третьої, четвертої й п'ятої підзон валентної зони, нумерація смуг ведеться від її вершини;  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ ,  $\Delta E_3$ ,  $\Delta E_4$  – значення ширин заборонених смуг енергії;  $E_{gi}$  – непряма заборонена зона;  $E_{gd}$  – пряма заборонена зона.

Аналіз зонних структур досліджуваних кристалів показує, що в енергетичному діапазоні від -7 до 0 еВ спостерігається більша щільність енергетичних станів та менші інтервали заборонених станів для  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  в порівнянні з  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ . Область заборонених валентних станів між двома

нижніми дозволеними енергетичними підзонами  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  сформована в інтервалі від -13 еВ до -11.5 еВ, натомість для  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  цей інтервал локалізований в діапазоні від -20 еВ до -13 еВ. Відповідно і валентна підзона сформована в області енергій від -11.5 еВ до -10.5 еВ для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та -13 еВ до -12 еВ для  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ . Відмінності в перебудові електронної структури обох кристалів проявляються у наступному: зменшенні загальної ширини валентної зони та ширини забороненої зони; перекритті та зміщенні валентних підзон; зміні місць локалізації абсолютних максимумів вершини валентної зони та мінімумів дна зони провідності. Аналіз внесків електронних станів у повну густину електронних станів дозволяє визначити природу підзон валентної зони та зони провідності. Зона провідності обох кристалів утворюється шляхом гібридизації  $p/d$ -станів халькогену та  $s$ -станів меркурію. Вершина валентної зони утворена  $p$ -станами аніонів. Отже, перенесення заряду електрона відбувається в напрямку лінії від аніонів до катіона. У випадку  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  повна ширина валентної зони складає  $E_{\text{VB}} = 12.87$  еВ, що на 6.84 еВ менше, ніж в  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ .

Для дослідження особливостей формування хімічного зв'язку у кристалах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  були проведені першопринципні розрахунки розподілу густини заряду валентних електронів. Природа міжатомних взаємодій у халькогалогенідах меркурію має комбінований характер і включає іонну та ковалентну складові. На рис. 2.22–2.24 наведені карти розподілу електронної густини в різних кристалографічних площинах кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ , які проходять через атоми Hg, S, F та Hg, Te, Cl відповідно. Аналіз карт просторового розподілу густини заряду показує, що іонний зв'язок характеризується збільшенням заряду навколо аніона та скороченням заряду на ковалентному зв'язку між іонами. Спільні контури  $\rho(\mathbf{r})$ , що охоплюють атоми катіону та аніонів в октаедрах  $[\text{HgS}_2\text{F}_4]$  та  $[\text{HgTe}_2\text{Br}_4]$ , вказують на формування ковалентної складової хімічного зв'язку. Формування системи ковалентних міжатомних зв'язків обумовлене гібридизацією  $s/p$ -орбіталей меркурію та  $p$ -орбіталей обох аніонів.

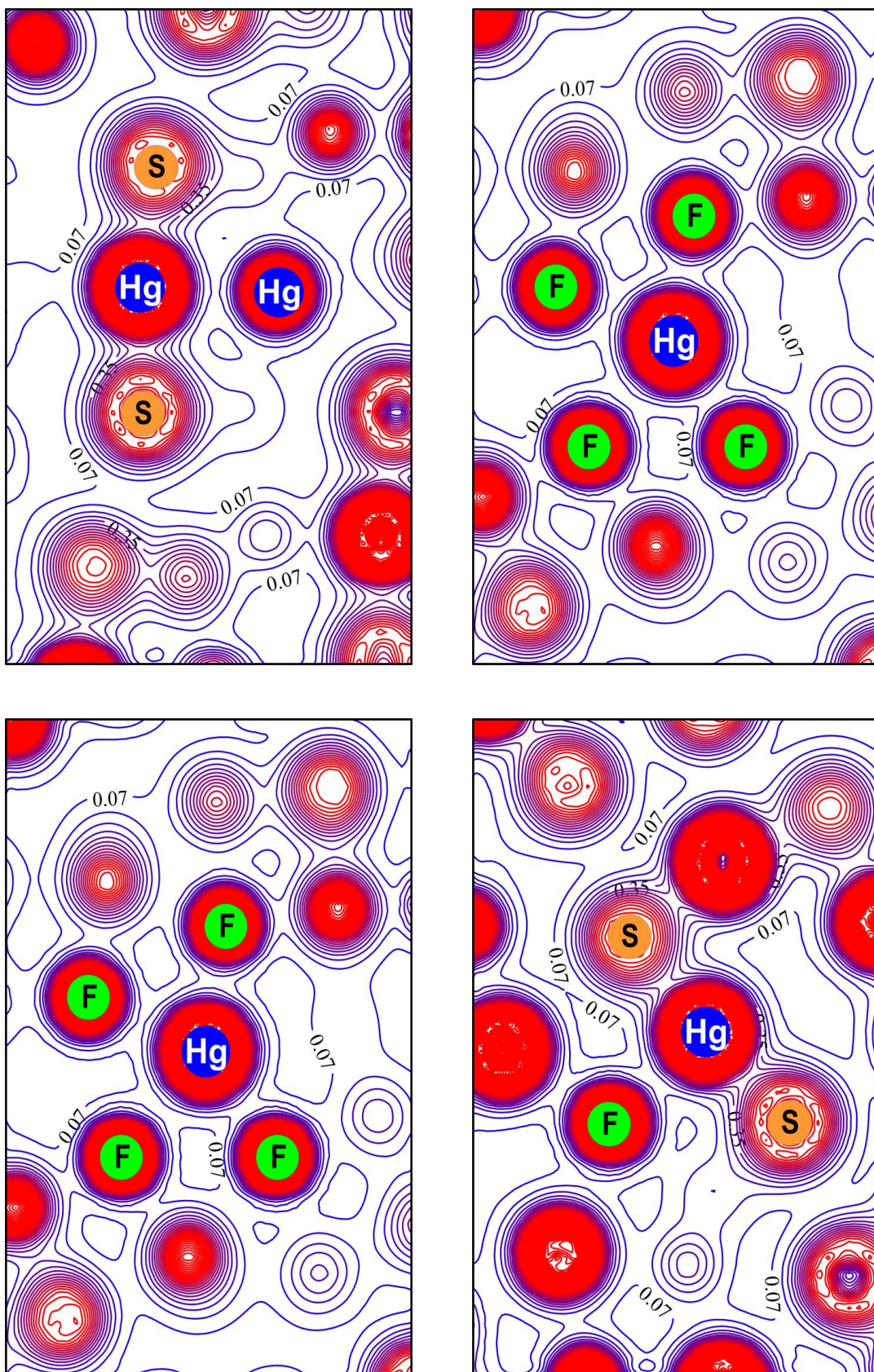


Рис. 2.22. Карты просторового розподілу густини заряду в октаедрах  $[\text{HgS}_2\text{F}_4]$ .

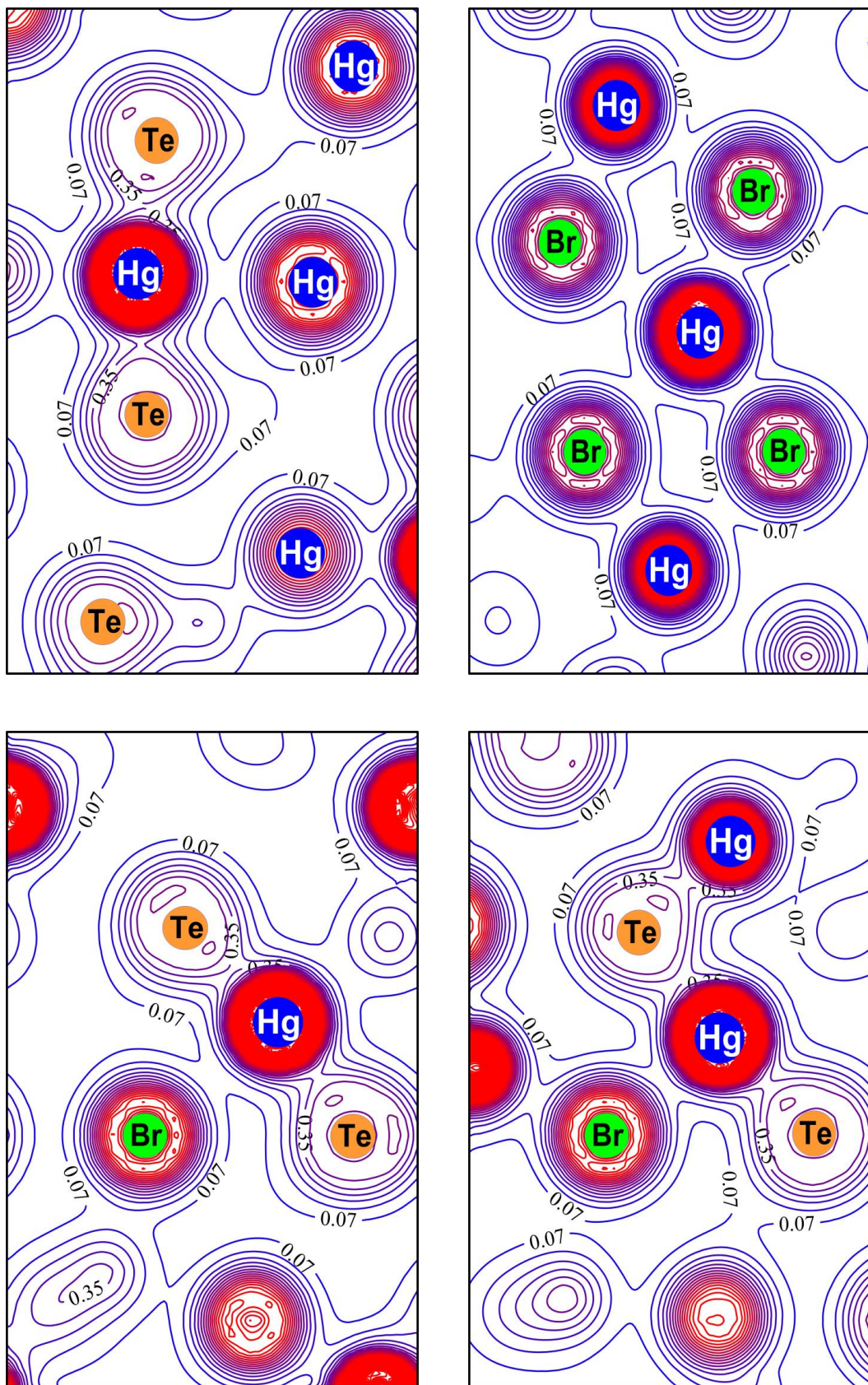


Рис. 2.23. Карты просторового розподілу густини заряду в октадрах  $[\text{HgTe}_2\text{Br}_4]$ .

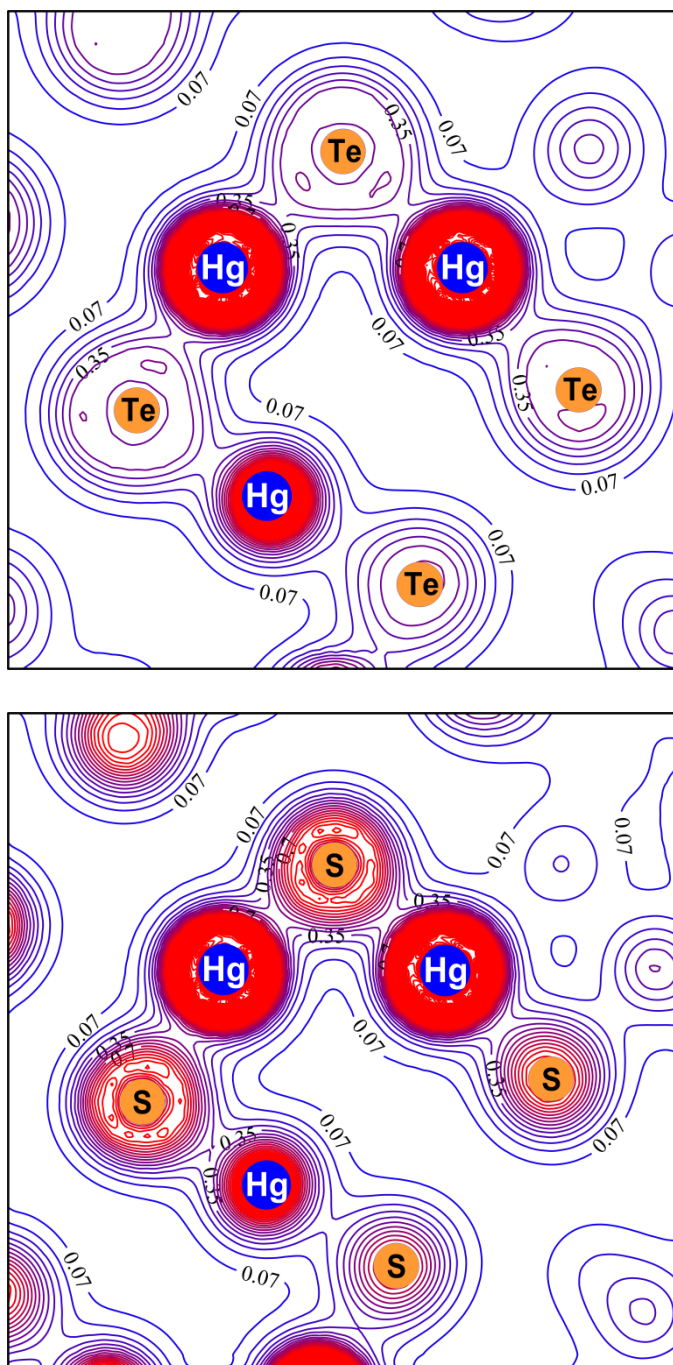


Рис. 2.24. Карті просторового розподілу густини заряду у кристалах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  вздовж гвинтоподібних ланцюжків  $-\text{Hg}-\text{Te}(\text{S})-\text{Hg}-$ .

З карт розподілу повної електронної густини видно, що максимальна електронна густина заряду зосереджена поблизу позицій атомів халькогенів. Ковалентна складова хімічного зв'язку обумовлена гібридизацією  $p$ -станів халькогенів та  $s$ -станів меркурію і є відповідальною за стабільність октаедричних структурних комплексів  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$ .

## Висновки до розділу 2

1. У рамках методу теорії функціонала густини в наближеннях LDA та LDA+U проведено розрахунки зонних структур, густини електронних станів та розподілу валентного заряду кубічних кристалів родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ . Встановлено основні симетрійні аспекти формування енергетичних спектрів в околі забороненої зони.
2. Встановлено, що ізоструктурні кубічні халькогалогеніди ртуті типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  є непрямоzonними напівпровідниками. Згідно результатів розрахунків у наближенні LDA ширина забороненої зони для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  складає  $E_{gi} = 1.11$  eV ( $\text{N} \rightarrow \Gamma$ ),  $E_{gi} = 1.34$  eV ( $\text{P}-\text{X}' \rightarrow \Gamma$ ) та  $E_{gi} = 1.46$  eV ( $\text{N} \rightarrow \Gamma$ ) відповідно. Розраховані значення ширини забороненої зони в наближенні LDA+U для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  становлять  $E_{gi} = 2.628$  eV ( $\text{N} \rightarrow \Gamma$ ) та  $E_{gi} = 3.106$  eV ( $\Gamma-\text{X}' \rightarrow \Gamma$ ) та є близькими до експериментально визначених із оптичних досліджень. Встановлено, що заміна атомів халькогенів на більш легкі призводить до збільшення ширини забороненої зони у ряді сполук:  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .
3. Розрахунки повних та локальних парціальних густин електронних станів показують, що валентні зони кубічних ізоструктурних сполук типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  подібні в багатьох аспектах та мають характерну топологію. Встановлено, що дно зони провідності має змішане аніон-катіонне походження, а вершина валентної зони має складний гібридний характер, обумовлений взаємодією аніонів, які входять до складу сполук. Структури валентних зон містять ефекти, зумовлені, головним чином, взаємодією в октаедрах  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$  та гвинтоподібних ланцюжках  $-\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}-\text{X}-\text{Hg}-$  з переважно ковалентним типом зв'язку.

4. З аналізу розподілу електронної густини заряду встановлено, що природа міжатомних взаємодій у кристалах типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  має комбінований характер: між атомами ртуті та халькогенів реалізується ковалентний зв'язок, а між атомами ртуті та галогенами – іонний зв'язок. Ковалентна складова хімічного зв'язку обумовлена гібридизацією  $p$ -станів халькогенів та  $s$ -станів ртуті і є відповідальною за стабільність октаедричних структурних комплексів  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$ .
5. Проаналізовано вплив точкових дефектів на зонну структуру кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  з використанням моделі суперкомірок. Присутність дефектів вакансій телуру та хлору змінює тип міжзонних переходів: кристал  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  з аніонними вакансіями є прямозонним напівпровідником. Встановлено, що вакансії телуру створюють акцепторний рівень, природа якого пов'язана з  $p$ -орбіталями атомів телуру та хлору, які оточують вакансію телуру. Вакансії хлору та телуру формують донорні рівні, стани яких утворені  $p$ -орбіталями атомів телуру та  $s$ -орбіталями ртуті, що оточують вакансії хлору та телуру. Аніонні вакансії модифікують структуру енергетичних зон, що відображається на електронних та оптичних властивостях досліджуваного кристала.

## РОЗДІЛ 3

### ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ДИНАМІКИ ГРАТКИ КРИСТАЛА $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

#### 3.1. Методика розрахунку фононних спектрів

Основні положення та коливні властивості кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  досліджувалися в наближенні GGA/PBE теорії функціонала густини з використанням квантово-хімічного пакета ABINIT [94]. Для процедури розрахунків використовувалися першопринципні атомні нормо-зберігаючі псевдопотенціали атомних електронних конфігурацій: Hg –  $[\text{Xe}] 5d^{10}6s^2$ , Te –  $[\text{Kr}] 5s^25p^4$  and Cl –  $[\text{Ne}] 3s^23p^5$ . Технічні деталі розрахунків дисперсії фононів представлені в роботі [95], а в роботах [96, 97] наведені наступні обчислення динамічних матриць, ефективних зарядів Борна, міжатомних силових постійних та тензорів діелектричної проникності.

Динамічна матриця розраховувалася в різних q-точках уздовж високосиметричних ліній зони Брилюєна з врахуванням Фур'є перетворень силових констант. Хвильові числа коливних мод були отримані в якості власних значень та власних векторів відповідної динамічної матриці. Коливні раман-активні моди та власні вектори розраховувалися за допомогою стандартних методик.

Процедура розрахунків включала в себе оптимізацію структури та *ab initio* розрахунки коливних властивостей кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Релаксація атомів враховувалася шляхом мінімізації повної енергії кристала. Спін-орбітальна взаємодія не враховувалася у розрахунках, представлених у даному дослідженні. Інтегрування по зоні Брилюєна виконувалося методом спеціальних точок [98], а сітка k-точок розмірністю  $[2 \times 2 \times 2]$  створювалася методом Monkhorst-Pack. Енергія відсікання була встановлена на рівні 830 eВ, що дозволяє отримати допустиме відхилення для самоузгоджуючого поля не менше ніж  $5 \cdot 10^{-7}$  eВ/атом.

### 3.2. Дисперсія фононів в кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Поведінка фононних дисперсійних кривих відображає специфічні особливості кристалічної структури та міжатомних взаємодій а, отже, дає найбільш повну та детальну інформацію про динамічні властивості кристалів. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла є універсальним методом для ідентифікації матеріалів, типів хімічних зв'язків та структурних фазових переходів (або деформації ґратки), а коливний спектр є однією з основних характеристик кристалів.

Розрахунки динаміки ґратки дають цінну інформацію про фононні власні вектори та можуть бути використані для визначення експериментально спостережуваних особливостей у спектрах комбінаційного розсіювання та спектрах ІЧ-поглинання [99–101]. Таким чином, комплексне дослідження, яке поєднує розрахунки DFT та спектроскопію комбінаційного розсіювання світла, дає важливу інформацію про властивості кристала.

Проаналізовано наявну експериментальну інформацію [12, 63], отриману з оптичних досліджень. Вихідними експериментальними даними для розрахунку фононного спектра кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  були кристалографічні дані з рентгеноструктурних досліджень, результати оптичних досліджень фононів у далекій інфрачервоній частині спектра та результати досліджень комбінаційного розсіювання світла.

Кубічна кристалічна ґратка кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  побудована ковалентними Hg–Te та іонними Hg–Cl зв'язками. Довжина зв'язку Hg–Cl становить 2.99 Å, в той час як довжина зв'язку Hg–Te – 2.65 Å. Число формульних одиниць в елементарній комірці  $Z=4$ . Елементарна комірка містить чотирнадцять атомів, у тому числі шість атомів меркурію, чотири атоми телуру та чотири атоми хлору. Структура  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  характеризується наступним набором можливих атомних позицій:  $C_3$  (4),  $C_2$  (6),  $C_1$  (12).

Атоми займають позиції:

$$12\text{Hg (b)} [x \ 0 \ 0,25] (x = 0.31);$$

$$8\text{Te (a) } [x \ x \ x] \ (x = 0.28); \quad (3.1)$$

$$8\text{Cl (a) } [x \ x \ x] \ (x = 0.025)$$

Позиції Викофа визначаються наступним набором атомних положень:

$$\begin{aligned} 12b: [x, 0, 1/4], [1/2-x, 0, 3/4], [1/4, x, 0], \\ [0, 1/4, x], [3/4, 1/2-x, 0], [0, 3/4, 1/2-x]; \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$8a: [x, x, x], [1/2 + x, 1/2-x, x], [1/2-x, x, 1/2 + x], [x, 1/2 + x, 1/2-x].$$

Теоретичні та експериментальні відносні положення атомів у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  представлені в таблиці 3.1. Параметри кубічної ґратки після релаксації  $a = 9.33\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Об'єм елементарної комірки складає  $812.166217\text{ \AA}^3$ . Теоретичні значення кристалографічних параметрів добре узгоджуються з наявними експериментальними даними.

Таблиця 3.1.

Теоретичні та експериментальні [63] (представлені в квадратних дужках) відносні атомні позиції в структурі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

| Сорт атома | Позиція Викофа | Тип симетрії | X                  | Y                | Z                 |
|------------|----------------|--------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Hg         | 12b            | $C_2$        | 0.32206<br>[0.31]  | 0<br>0           | 0.25000<br>0.25]  |
| Te         | 8a             | $C_3$        | 0.27971<br>[0.28]  | 0.27971<br>0.28  | 0.27971<br>0.28]  |
| Cl         | 8a             | $C_3$        | 0.01162<br>[0.025] | 0.01162<br>0.025 | 0.01162<br>0.025] |

Для інтерпретації ІЧ-спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання важливий аналіз фундаментальних коливань. Для дослідження фундаментальних коливань проводиться аналіз симетрії коливань атомів примітивної ґратки Браве. Симетрія фононного спектра, пов'язана з коливними характеристиками кожної моди, використовується для їх класифікації, а також аналізу їх енергії у високосиметричних точках зони

Брилюєна. Дисперсія фононів кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  розраховувалася по контуру, який містить найбільшу кількість точок високої симетрії зони Брилюєна:  $\Gamma \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{P} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{N}$ . Координати особливих точок ЗБ (в одиницях векторів оберненої ґратки):  $\Gamma$  (0,0,0);  $\text{H}$  (1/2,-1/2,1/2);  $\text{N}$  (0,0,1/2);  $\text{P}$  (1/4,1/4,1/4). Результати розрахунків фононного спектра кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [18, 32, 40] представлені на рис. 3.1–3.2.

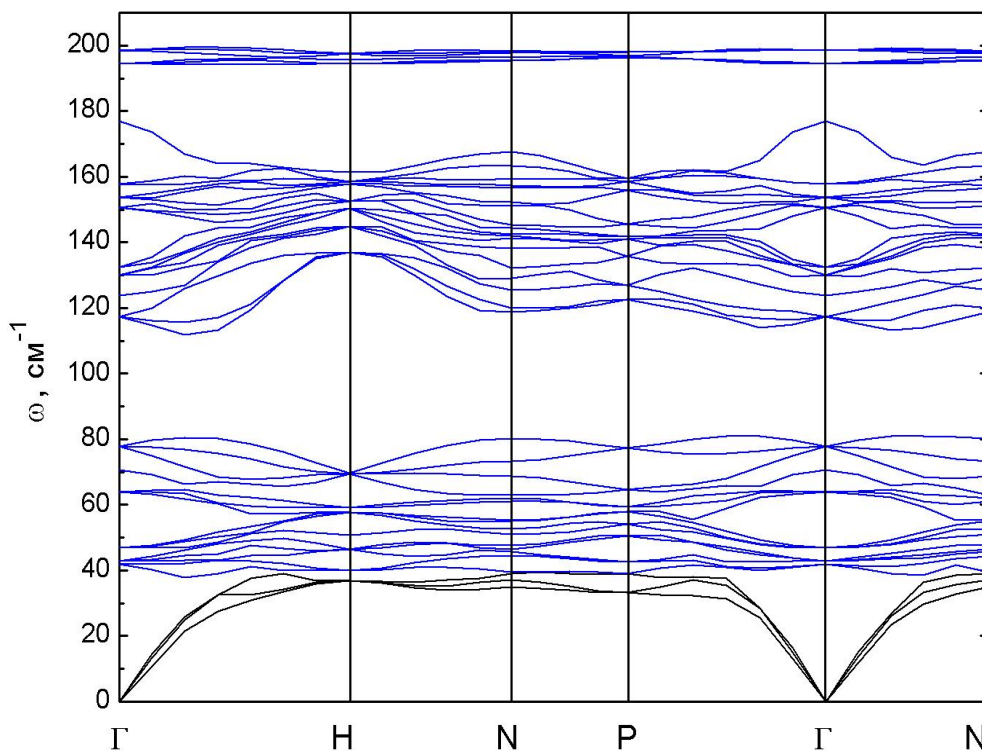


Рис. 3.1. Дисперсія фононів в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

Структура фононного спектра містить заборонені області, які відділяють високоенергетичну область, яка відповідає жорстким внутрішньокмплєксним зв'язкам та описується практично бездисперсійними гілками. Симетрія гілок у високосиметричних точках зони Брилюєна визначалася розрахунками власних векторів, ідентифікувалася за допомогою базових векторів нормальних мод та контролювалася умовами сумісності незвідних зображень груп хвильових векторів (табл. 2.3). Проведено класифікацію коливних мод [15, 18, 40] для детального пояснення походження коливних особливостей, які спостерігаються в

експериментальних спектрах комбінаційного розсіювання світла. Розклад нормальних коливних мод кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  отримано за допомогою теорії груп. Механічне представлення 42 коливних мод у центрі ЗБ має наступний вигляд:

$$\Gamma = 3A + 3^1E + 3^2E + 11T, \quad (3.3)$$

З цього числа 39 мод є оптичними. Позиції Викофа, симетрія положень атомів, таблиця характерів групи  $T$  (23) та незвідні зображення, розклади коливних мод для атомів у кубічному кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  представлені в таблицях 3.2–3.10.

### 3.3. Симетрія фундаментальних коливань групи $T^5 - I_{21}3$ . Правила відбору

Фундаментальні коливання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , які належать до просторової групи симетрії  $T^5 - I_{21}3$ , класифікуються за типами симетрії, кожен з яких відповідає одному із незвідних зображень групи. Для інтерпретації КР та ІЧ-спектрів проводиться аналіз коливних мод у центрі зони Брилюена. Положення та форма спектрів містять важливу інформацію щодо структурного складу матеріалу: наявність штаму відображається як зміщення в положенні спектральних ліній; порушення структури кристала за рахунок внутрішніх дефектів та деформацій призводить до розширення форми характеристичних ліній.

Нормальні координати, які відносяться до однієї й тієї ж власної частоти коливання, утворюють базис незвідного зображення групи симетрії молекули, причому кратність частоти рівна розмірності зображення. Двократно вироджені коливання спостерігаються у групах симетрії, які мають хоча б одну вісь симетрії вище другого порядку, а їх поява пов'язана з тим, що два перпендикулярні напрямки до такої осі відіграють однакову роль при описі коливань. Трикратно вироджені коливання існують тільки в групах симетрії кубічної системи, де три ортогональні напрямки еквівалентні між

собою. Варто відмітити, що у випадку фундаментальних коливань усі конгруентні атоми здійснюють в фазі однакові зміщення [37, 99–101].

Таблиця 3.2.

Таблиця характерів групи T (23).

| T(23)          | #          | 1 | 2  | 3 <sup>+</sup> | 3 <sup>-</sup> | Функції                                    |
|----------------|------------|---|----|----------------|----------------|--|
| A              | $\Gamma_1$ | 1 | 1  | 1              | 1              | $x^2 + y^2 + z^2$                          |
| <sup>1</sup> E | $\Gamma_2$ | 1 | 1  | w              | w <sup>2</sup> | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$            |
| <sup>2</sup> E | $\Gamma_3$ | 1 | 1  | w <sup>2</sup> | w              | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$            |
| T              | $\Gamma_4$ | 3 | -1 | 0              | 0              | $(x, y, z), (xy, xz, yz), (J_x, J_y, J_z)$ |

де  $w = \exp(2i\pi/3)$ ,

Таблиця 3.3.

Підгрупи просторової групи I2<sub>13</sub>.

| Підгрупа             | Порядок | Показник |
|----------------------|---------|----------|
| T(23)                | 12      | 1        |
| C <sub>3</sub> (3)   | 3       | 4        |
| D <sub>2</sub> (222) | 4       | 3        |
| C <sub>2</sub> (2)   | 2       | 6        |
| C <sub>1</sub> (1)   | 1       | 12       |

Таблиця 3.4.

Незвідні зображення групи T (23).

| T(23)                 | A | <sup>1</sup> E | <sup>2</sup> E | T |
|-----------------------|---|----------------|----------------|---|
| V                     | . | .              | .              | 1 |
| A                     | . | .              | .              | 1 |
| [V <sup>2</sup> ]     | 1 | 1              | 1              | 1 |
| [V <sup>2</sup> ] x V | 1 | 1              | 1              | 5 |

Таблиця 3.5.

Відношення групи обертання  $D(L)$  до незвідних зображень групи  $T(23)$ .

| Незвідні зображення | Розмірність | Незвідне зображення точкової групи |       |       |   |
|---------------------|-------------|------------------------------------|-------|-------|---|
| L                   | $2L+1$      | A                                  | $^1E$ | $^2E$ | T |
| 0                   | 1           | 1                                  | .     | .     | . |
| 1                   | 3           | .                                  | .     | .     | 1 |
| 2                   | 5           | .                                  | 1     | 1     | 1 |
| 3                   | 7           | 1                                  | .     | .     | 2 |
| 4                   | 9           | 1                                  | 1     | 1     | 2 |
| 5                   | 11          | .                                  | 1     | 1     | 3 |
| 6                   | 13          | 2                                  | 1     | 1     | 3 |
| 7                   | 15          | 1                                  | 1     | 1     | 4 |
| 8                   | 17          | 1                                  | 2     | 2     | 4 |
| 9                   | 19          | 2                                  | 1     | 1     | 5 |
| 10                  | 21          | 2                                  | 2     | 2     | 5 |

Таблиця 3.6.

Операції симетрії для точкової групи  $T(23)$ .

| № | Координати | У формі матриці   | Геометрична інтерпретація |
|---|------------|---|---------------------------|
| 1 | x, y, z    | $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$   | 1                         |
| 2 | -x, -y, z  | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 2 0, 0, z                 |
| 3 | -x, y, -z  | $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ | 2 0, y, 0                 |

|    |             |  |                   |
|----|-------------|--|-------------------|
| 4  | $x, -y, -z$ | $\begin{array}{c} 1\ 0\ 0 \\ 0\ -1\ 0 \\ 0\ 0\ -1 \end{array}$ | $2\ x, 0, 0$      |
| 5  | $z, x, y$   | $\begin{array}{c} 0\ 0\ 1 \\ 1\ 0\ 0 \\ 0\ 1\ 0 \end{array}$   | $3^+ \ x, x, x$   |
| 6  | $z, -x, -y$ | $\begin{array}{c} 0\ 0\ 1 \\ -1\ 0\ 0 \\ 0\ -1\ 0 \end{array}$ | $3^+ \ -x, x, -x$ |
| 7  | $-z, -x, y$ | $\begin{array}{c} 0\ 0\ -1 \\ -1\ 0\ 0 \\ 0\ 1\ 0 \end{array}$ | $3^+ \ x, -x, -x$ |
| 8  | $-z, x, -y$ | $\begin{array}{c} 0\ 0\ -1 \\ 1\ 0\ 0 \\ 0\ -1\ 0 \end{array}$ | $3^+ \ -x, -x, x$ |
| 9  | $y, z, x$   | $\begin{array}{c} 0\ 1\ 0 \\ 0\ 0\ 1 \\ 1\ 0\ 0 \end{array}$   | $3^- \ x, x, x$   |
| 10 | $-y, z, -x$ | $\begin{array}{c} 0\ -1\ 0 \\ 0\ 0\ 1 \\ -1\ 0\ 0 \end{array}$ | $3^- \ x, -x, -x$ |
| 11 | $y, -z, -x$ | $\begin{array}{c} 0\ 1\ 0 \\ 0\ 0\ -1 \\ -1\ 0\ 0 \end{array}$ | $3^- \ -x, -x, x$ |
| 12 | $-y, -z, x$ | $\begin{array}{c} 0\ -1\ 0 \\ 0\ 0\ -1 \\ 1\ 0\ 0 \end{array}$ | $3^- \ -x, x, -x$ |

Класифікація коливних мод в центрі зони Брилюєна для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  має вигляд:

$$\Gamma_{\text{раман}} = 3A + 3^1E + 3^2E + 10T, \Gamma_{\text{ГЧ}} = 10T, \Gamma_{\text{акуст.}} = T \quad (3.4)$$

Згідно результатів теоретико-групового аналізу встановлено активність коливних мод в раман-спектрах для позицій Викофа (12b):

$$\Gamma_{\text{раман}} = A + ^1E + ^2E + 5T, \quad (3.5)$$

Таблиця 3.7.

Незвідні зображення: для мод симетрії  $A$ ,  $^1E + ^2E$  та  $^1E - ^2E$  [WP 12b].

| М  | 12 b           | A  | $^1E + ^2E$ | $^1E - ^2E$ |
|----|----------------|----|-------------|-------------|
| X1 | [x,0,1/4]      | -1 | 2           | .           |
| Y1 |                | .  | .           | .           |
| Z1 |                | .  | .           | .           |
| X2 | [-x+1/2,0,3/4] | 1  | -2          | .           |
| Y2 |                | .  | .           | .           |
| Z2 |                | .  | .           | .           |
| X3 | [1/4,x,0]      | .  | .           | .           |
| Y3 |                | -1 | -1          | 1           |
| Z3 |                | .  | .           | .           |
| X4 | [3/4,-x+1/2,0] | .  | .           | .           |
| Y4 |                | 1  | 1           | -1          |
| Z4 |                | .  | .           | .           |
| X5 | [0,1/4,x]      | .  | .           | .           |
| Y5 |                | .  | .           | .           |
| Z5 |                | -1 | -1          | -1          |
| X6 | [0,3/4,-x+1/2] | .  | .           | .           |
| Y6 |                | .  | .           | .           |
| Z6 |                | 1  | 1           | 1           |

Таблиця 3.8.

Незвідні зображення: для мод симетрії T [WP 12b].

| M  | 12 b           | T |   |   | T |   |   | T         |           |    | T |   |   | T  |    |    |
|----|----------------|---|---|---|---|---|---|-----------|-----------|----|---|---|---|----|----|----|
| X1 | [x,0,1/4]      | . | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | 1 | . | .  | .  | .  |
| Y1 |                | . | . | 1 | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | . | -1 | .  | .  |
| Z1 |                | . | . | . | 1 | . | . | .         | .         | -1 | . | . | . | .  | .  | .  |
| X2 | [-x+1/2,0,3/4] | . | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | 1 | . | .  | .  | .  |
| Y2 |                | . | . | 1 | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | . | 1  | .  | .  |
| Z2 |                | . | . | . | 1 | . | . | .         | .         | 1  | . | . | . | .  | .  | .  |
| X3 | [1/4,x,0]      | . | . | . | . | 1 | . | $\bar{1}$ | .         | .  | . | . | . | .  | .  | .  |
| Y3 |                | . | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | 1 | .  | .  | .  |
| Z3 |                | 1 | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | . | .  | -1 | .  |
| X4 | [3/4,-x+1/2,0] | . | . | . | . | 1 | . | 1         | .         | .  | . | . | . | .  | .  | .  |
| Y4 |                | . | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | 1 | .  | .  | .  |
| Z4 |                | 1 | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | . | .  | 1  | .  |
| X5 | [0,1/4,x]      | . | 1 | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | . | .  | .  | -1 |
| Y5 |                | . | . | . | . | . | 1 | .         | $\bar{1}$ | .  | . | . | . | .  | .  | .  |
| Z5 |                | . | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | 1 | . | . | .  | .  | .  |
| X6 | [0,3/4,-x+1/2] | . | 1 | . | . | . | . | .         | .         | .  | . | . | . | .  | .  | 1  |
| Y6 |                | . | . | . | . | . | 1 | .         | 1         | .  | . | . | . | .  | .  | .  |
| Z6 |                | . | . | . | . | . | . | .         | .         | .  | 1 | . | . | .  | .  | .  |

$$\text{Для позиції Викофа (8a): } \Gamma_{\text{раман}} = A + {}^1E + {}^2E + 3T, \quad (3.6)$$

Таблиця 3.9.

Незвідні зображення: для мод симетрії  $A$ ,  ${}^1E + {}^2E$  та  ${}^1E - {}^2E$  [WP 8a].

| M  | 8a                | A  | ${}^1E + {}^2E$ | ${}^1E - {}^2E$ |
|----|-------------------|----|-----------------|-----------------|
| X1 | [x,x,x]           | -1 | 2               | .               |
| Y1 |                   | -1 | -1              | 1               |
| Z1 |                   | -1 | -1              | -1              |
| X2 | [-x+1/2,-x,x+1/2] | 1  | -2              | .               |
| Y2 |                   | 1  | 1               | -1              |
| Z2 |                   | -1 | -1              | -1              |
| X3 | [-x,x+1/2,-x+1/2] | 1  | -2              | .               |
| Y3 |                   | -1 | -1              | 1               |
| Z3 |                   | 1  | 1               | 1               |
| X4 | [x+1/2,-x+1/2,-x] | -1 | 2               | .               |
| Y4 |                   | 1  | 1               | -1              |
| Z4 |                   | 1  | 1               | 1               |

Таблиця 3.10.

Незвідні зображення: для мод симетрії Т [WP 8a].

| М  | 8a               | Т  |    |    | Т  |    |    | Т |   |   |
|----|------------------|----|----|----|----|----|----|---|---|---|
| X1 | [x,x,x]          | -1 | ·  | ·  | ·  | ·  | 1  | · | 1 | · |
| Y1 |                  | ·  | -1 | ·  | 1  | ·  | ·  | · | · | 1 |
| Z1 |                  | ·  | ·  | -1 | ·  | 1  | ·  | 1 | · | · |
| X2 | [-x+1/2,x,x+1/2] | 1  | ·  | ·  | ·  | ·  | 1  | · | 1 | · |
| Y2 |                  | ·  | -1 | ·  | -1 | ·  | ·  | · | · | 1 |
| Z2 |                  | ·  | ·  | 1  | ·  | -1 | ·  | 1 | · | · |
| X3 | [-x,x+1/2,x+1/2] | -1 | ·  | ·  | ·  | ·  | -1 | · | 1 | · |
| Y3 |                  | ·  | 1  | ·  | -1 | ·  | ·  | · | · | 1 |
| Z3 |                  | ·  | ·  | 1  | ·  | 1  | ·  | 1 | · | · |
| X4 | [x+1/2,-x+1/2,x] | 1  | ·  | ·  | ·  | ·  | -1 | · | 1 | · |
| Y4 |                  | ·  | 1  | ·  | 1  | ·  | ·  | · | · | 1 |
| Z4 |                  | ·  | ·  | -1 | ·  | -1 | ·  | 1 | · | · |

Моди Т симетрії є активними у спектрах ІЧ-поглинання, в той час як моди А, <sup>1</sup>Е та <sup>2</sup>Е симетрії неактивні в ІЧ-діапазоні. Але всі оптичні моди активні у спектрах комбінаційного розсіювання світла кристала Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Активність мод Т симетрії як в КР-спектрах, так і в ІЧ-спектрах пояснюється відсутністю центра симетрії в досліджуваному кристалі. Крім того, цей факт допускає наявність оптичної активності та електро-оптичного ефекту.

В таблицях 3.11–3.12 представлені правила відбору для КР-спектрів та спектрів ІЧ-поглинання.

Таблиця 3.11.

Правила відбору для ІЧ-спектрів [де х означає дозволено].

| ІЧ-активні<br>моди | A | <sup>1</sup> E | <sup>2</sup> E | T |
|--------------------|---|----------------|----------------|---|
| A                  | . | .              | .              | x |
| <sup>1</sup> E     | . | .              | .              | x |
| <sup>2</sup> E     | . | .              | .              | x |
| T                  | x | x              | x              | x |

Таблиця 3.12.

Правила відбору для раман-спектрів [де х означає дозволено].

| Раман-активні<br>моди | A | <sup>1</sup> E | <sup>2</sup> E | T |
|-----------------------|---|----------------|----------------|---|
| A                     | x | x              | x              | x |
| <sup>1</sup> E        | x | x              | x              | x |
| <sup>2</sup> E        | x | x              | x              | x |
| T                     | x | x              | x              | x |

Правила відбору для поляризації у випадку комбінаційного розсіювання світла для просторової групи  $T^5-I_{213}$  представлені в таблицях 3.13–3.14. Незвідні зображення  $\{^1E, ^2E\}$  є комплексно спряженими. Якщо дозволені поздовжні та поперечні коливні моди комплексних незвідних зображень, то це означає, що два піки будуть спостерігатися у спектрі комбінаційного розсіювання світла за рахунок розщеплення. В інших випадках буде спостерігатися тільки один пік.

Таблиця 3.13.

Правила відбору для комбінаційного розсіювання у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$   
(Back scattering geometry).

| Симетрія                 | $^1\text{E}$ | $^2\text{E}$ | A | T(LO) |
|--------------------------|--------------|--------------|---|-------|
| -X(Y $\bar{\text{Y}}$ )X | x            | x            | x | ·     |
| -X(Y $\bar{\text{Z}}$ )X | ·            | ·            | · | x     |
| -X(Z $\bar{\text{Z}}$ )X | x            | x            | x | ·     |
| -Y(X $\bar{\text{X}}$ )Y | x            | x            | x | ·     |
| -Y(X $\bar{\text{Z}}$ )Y | ·            | ·            | · | x     |
| -Y(Z $\bar{\text{Z}}$ )Y | x            | x            | x | ·     |
| -Z(X $\bar{\text{X}}$ )Z | x            | x            | x | ·     |
| -Z(X $\bar{\text{Y}}$ )Z | ·            | ·            | · | x     |
| -Z(Y $\bar{\text{Y}}$ )Z | x            | x            | x | ·     |

Таблиця 3.14.

Правила відбору для комбінаційного розсіювання у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$   
(Right angle scattering geometry).

| Симетрія | $^1\text{E}$ | $^2\text{E}$ | A | T(LO+TO) | T(TO) |
|----------|--------------|--------------|---|----------|-------|
| X(YY)Z   | x            | x            | x | .        | .     |
| X(YZ)Y   | .            | .            | . | x        | .     |
| X(ZZ)Y   | x            | x            | x | .        | .     |
| Y(XX)Z   | x            | x            | x | .        | .     |
| Y(XY)X   | .            | .            | . | .        | x     |
| Y(XY)Z   | .            | .            | . | x        | .     |
| Y(XZ)X   | .            | .            | . | x        | .     |
| Y(ZZ)X   | x            | x            | x | .        | .     |
| Z(XX)Y   | x            | x            | x | .        | .     |
| Z(XY)X   | .            | .            | . | x        | .     |
| Z(XZ)X   | .            | .            | . | .        | x     |
| Z(XZ)Y   | .            | .            | . | x        | .     |
| Z(YY)X   | x            | x            | x | .        | .     |
| Z(YZ)X   | .            | .            | . | x        | .     |
| Z(YZ)Y   | .            | .            | . | .        | x     |

### 3.4. Аналіз загальної та парціальних густин фононних станів кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

Повна та парціальні густини фононних станів для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  представлені на рис. 3.2. Як і слід було очікувати, ртутій дає вагомий внесок тільки для коливних мод нижче  $85\text{cm}^{-1}$ , що пов'язано з його найбільшою вагою. Коливання найлегшого хлору домінують в області високих частот – вище  $110\text{cm}^{-1}$ . Згідно аналізу парціальних атомних вкладів в коливні моди спектральний діапазон можна розділити на три області.

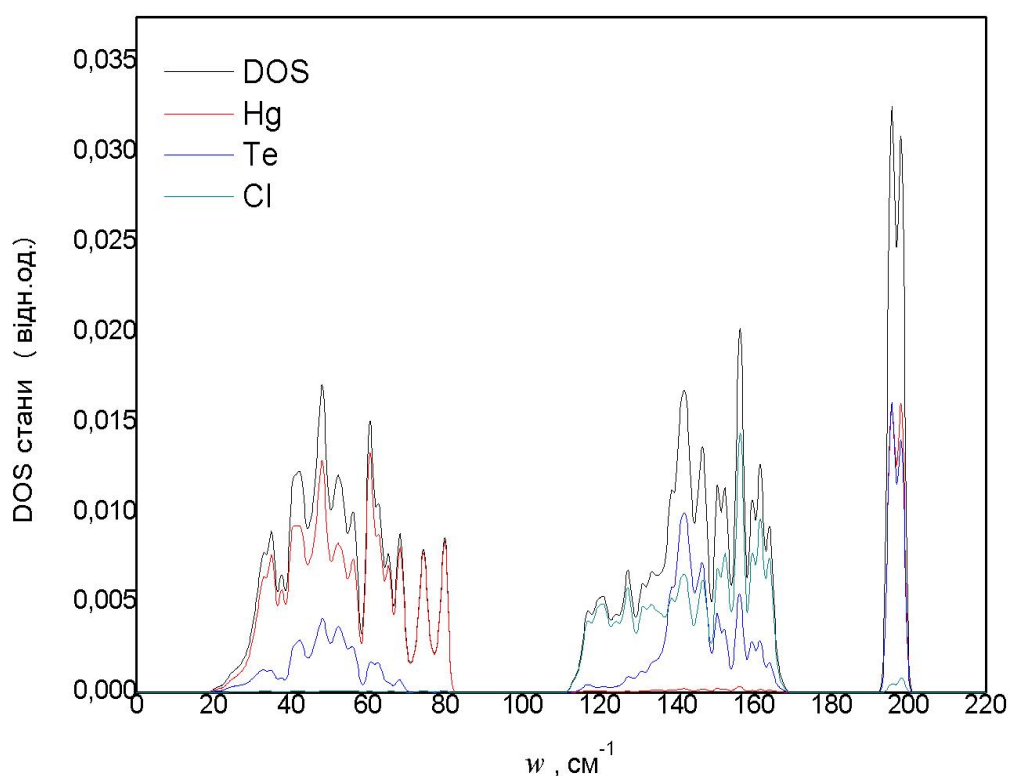


Рис. 3.2. Загальна і парціальні густини фононних станів для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

Низькоенергетичні збудження нижче  $80\text{cm}^{-1}$  відокремлені від середньої області ( $110\text{--}170\text{ cm}^{-1}$ ) забороненою зоною (близько  $30\text{ cm}^{-1}$ ), а високоенергетичні збудження вище  $190\text{ cm}^{-1}$  відокремлені забороненою зоною (близько  $20\text{ cm}^{-1}$ ) від іншої частини спектра. Розраховані акустичні моди мають дисперсію, типову для жорсткого тривимірного каркасу.

Низькочастотний діапазон (20–80  $\text{см}^{-1}$ ) в основному формується з атомних вкладів меркурію та телуру. Слід зазначити, що зв'язок Hg–Te є найкоротшим у досліджуваній структурі (2.65 Å) і має ковалентний характер. Оптична мода найменшої енергії спостерігається на частоті 37.97  $\text{см}^{-1}$ .

Для мод Т симетрії на частотах 49.45  $\text{см}^{-1}$  та 62.89  $\text{см}^{-1}$  спостерігається найбільший вплив зміщень атомів меркурію, які знаходяться у фазі до зміщень атомів телуру. Згідно розрахованих спектрів та аналізу фундаментальних коливних мод низькочастотний діапазон (20–80  $\text{см}^{-1}$ ) пов'язаний з валентними коливаннями ковалентних зв'язків Hg–Te.

Цікаво відмітити, що при формуванні ланцюжка кутово-розподіленої піраміди  $[\text{TeHg}_3]$  відбувається зсув частоти коливання піраміди вниз, а максимум валентних коливань зв'язків Hg–Te у ланцюжку  $-\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}-$  спостерігається поблизу 50  $\text{см}^{-1}$ . Розтягування так само як і моди згину у площині та поза площиною пірамід  $[\text{TeHg}_3]$  є ангармонічними. Вони дають широкі смуги в фонному спектрі, що відображає вагомий вклад взаємодій з комбінацією коливних мод в площині. Поява валентних коливань зв'язків Hg–Te є добрим спектроскопічним проявом зростання катіон-аніонних взаємодій, коли координуюча сила аніона зростає.

В інтервалі 110–170  $\text{см}^{-1}$  спостерігаються парціальні вклади всіх видів атомів, які відносяться до мод А,  $^1\text{E}$ ,  $^2\text{E}$  і Т симетрії, що відповідає внутрішнім коливанням розтягування та згину структурних комплексів  $[\text{HgTe}_2\text{Cl}_4]$ . Цей діапазон, згідно розрахунків, виявився найбільш інтенсивним для обох аніонів та показує деякі цікаві особливості.

Мода А симетрії на частоті 120.58  $\text{см}^{-1}$  побудована в основному з протифазних зміщень атомів хлору та зміщень в площині атомів телуру. Моди Т симетрії на частотах 140.69  $\text{см}^{-1}$  та 144.24  $\text{см}^{-1}$  побудовані з протифазних коливань атомів хлору проти жорстких пірамід  $[\text{TeHg}_3]$ .

Для моди Е симетрії поблизу 156.7  $\text{см}^{-1}$  зміщення атомів хлору знаходяться у фазі до зміщень атомів телуру.

Мода Т симетрії на частоті  $157.14\text{ см}^{-1}$  є найбільш інтенсивною в цій області та побудована синфазними коливаннями аніонів. Ця смуга може бути віднесена до комбінації протифазних коливань згину та валентних коливань у площині атомів хлору та структурних комплексів  $[\text{TeHg}_3]$ .

У високочастотній області ( $190\text{--}200\text{ см}^{-1}$ ) представлені коливання атомів телуру на ковалентних зв'язках  $\text{Hg}\text{--}\text{Te}$ . Крім того, слід відмітити, що інтенсивність ліній в цьому діапазоні є найвищою у спектрі. Для моди Т симетрії на частоті  $194.09\text{ см}^{-1}$  зміщення атомів хлору знаходяться у протифазі відносно зміщень тривимірного каркасу атомів меркурію та телуру.

### **3.5. Спектри комбінаційного розсіювання світла в кристалі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ : теоретичний та експериментальний підхід**

Спектри комбінаційного розсіювання світла у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  представлені на рис. 3.3 [63]. Вони включають в себе невеликий діапазон ( $0\text{--}150\text{ см}^{-1}$ ) через високі атомні маси меркурію та телуру. В КР-спектрі, вимірюваному в різних геометріях розсіювання при  $300\text{K}$ , спостерігаються лінії А симетрії ( $40, 77$  і  $142\text{ см}^{-1}$ ), Е ( $15, 34$  і  $98\text{ см}^{-1}$ ) та Т симетрії ( $15, 21, 26, 46, 60, 70, 91, 102, 108, 116, 120, 124$  і  $128\text{ см}^{-1}$ ). Найбільш високочастотна повносиметрична мода А симетрії, так як і моди Е симетрії спостерігаються майже у всіх геометріях розсіювання. Низька інтенсивність мод Т симетрії пов'язана із слабкою зміною поляризованості в цих коливаннях та передбачає переважно іонний характер хімічних зв'язків, які відповідають за їх появу.

Аналіз КР-спектрів при температурі  $77\text{K}$  у тих самих геометріях показує загострення резонансів та температурного зміщення їх частоти. Низькочастотна мода Т симетрії при  $15\text{ см}^{-1}$  зміщується до частоти  $13\text{ см}^{-1}$ , а високочастотні моди при  $116, 120, 124, 128\text{ см}^{-1}$  зміщуються в область вищих частот. Група характерних смуг у діапазоні середніх частот майже не змінює свого положення. Висока інтенсивність смуг, що пов'язана з коливаннями

важких атомів ртуті та телуру, в низькочастотному діапазоні при 15, 34 та  $40\text{ см}^{-1}$  вказує на ковалентний характер хімічних зв'язків Hg–Te.

Це підтверджує і той факт, що зв'язок Hg–Te є найкоротшим у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  ( $2.65\text{ Å}$ ). Полярний характер коливань Т симетрії та низька інтенсивність їх характерних смуг вказує на іонний характер хімічних зв'язків Hg–Cl.

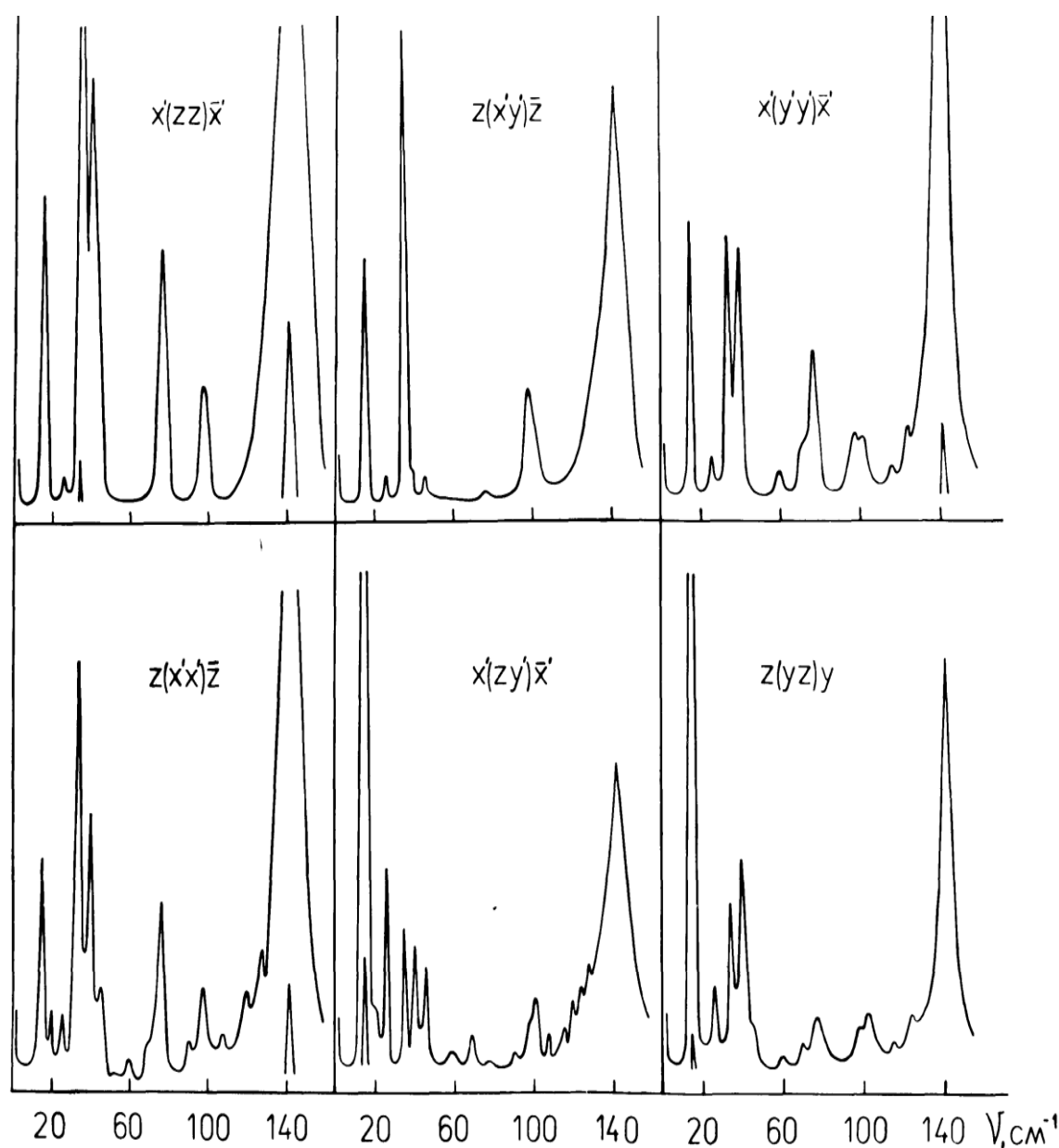


Рис. 3.3. Спектри комбінаційного розсіювання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  у різних геометріях розсіювання при  $T = 300\text{K}$  [63].

Таблиця 3.15.

Тензор комбінаційного розсіювання світла для точкової групи Т (23).

| A |   |   | <sup>1</sup> E |              |     | <sup>2</sup> E         |              |     | T(x) |   |   | T(y) |   |   | T(z) |   |   |
|---|---|---|----------------|--------------|-----|------------------------|--------------|-----|------|---|---|------|---|---|------|---|---|
| a | · | · | $b+3^{1/2}c$   | ·            | ·   | $\frac{c-3^{1/2}b}{3}$ | ·            | ·   | ·    | · | · | ·    | · | d | ·    | d | · |
| · | a | · | ·              | $b-3^{1/2}c$ | ·   | ·                      | $c+3^{1/2}b$ | ·   | ·    | · | d | ·    | · | · | d    | · | · |
| · | · | a | ·              | ·            | -2b | ·                      | ·            | -2c | ·    | d | · | d    | · | · | ·    | · | · |

Найбільш інтенсивна мода А симетрії при  $142\text{ см}^{-1}$  обумовлена протифазними коливаннями аніонної підгратки атомів хлору та тривимірного каркасу із атомів ртуті та телуру. Наведені вище факти підтверджуються теоретичними розрахунками в наближенні теорії функціонала густини [18] та представлені на рис. 3.4.

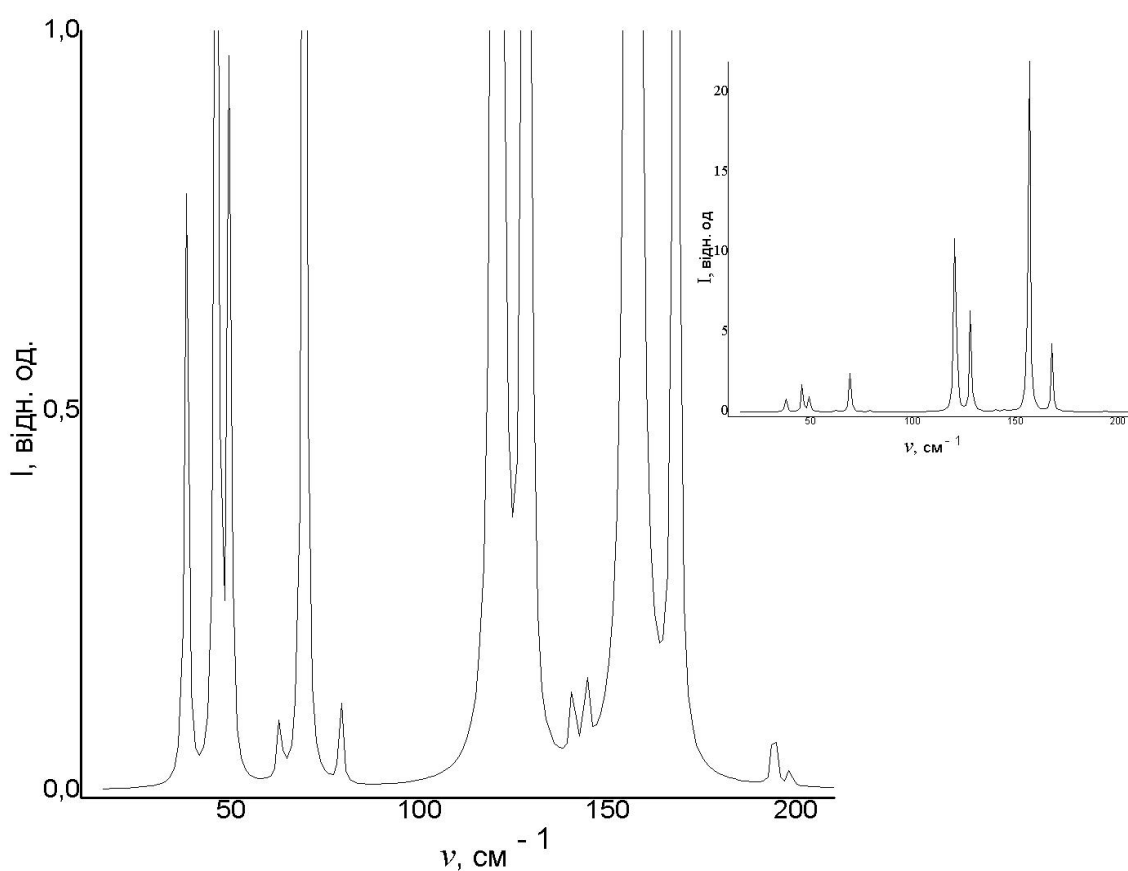


Рис. 3.4. Спектр комбінаційного розсіювання світла у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , розрахований у наближенні теорії функціонала густини.

На відміну від ІЧ-спектрів, КР-спектри містять більшу кількість характеристичних смуг і можуть бути використані для експериментальної та теоретичної ідентифікації досліджуваної структури.

Розрахунки в наближенні теорії функціонала густини показують, що максимуми у спектрах комбінаційного розсіювання світла у кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  спостерігаються на частотах 38, 46, 49, 69, 121, 128, 157 і  $168\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.4). Проведено ідентифікацію фононних смуг для визначення коливань атомів на основі їх симетрій у порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Суперпозиція експериментальних спектрів для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  демонструє більшу кількість коливних мод Т симетрії, ніж передбачають теоретичні розрахунки. Крім того, не всі коливні моди можуть бути виявлені в експериментальних спектрах через їх дублювання або низьку інтенсивність. Частково це пов'язано з технічними ускладненнями вимірювань, які призводять до отримання неповних спектрів.

Деякі моди відсутні в розрахованому спектрі та присутні в експериментальному. Цей факт можна пояснити локальними коливаннями дефектів. Домішки можуть призвести до появи додаткових коливних мод та змінювати області коливних діапазонів, а також вони можуть активувати зазвичай неактивні коливні моди.

Коливні амплітуди, локалізовані в околі домішки, відомі як локальні коливні моди. Роль домішок має першорядне значення в контролі електричних характеристик напівпровідників, а отже і їх технологічних застосувань. Наявність домішки руйнує трансляційну симетрію та призводить до релаксації умови збереження хвильового вектора. Отже, весь акустичний та оптичний діапазон частот фононів може бути активований, що призводить до появи смуг поглинання. Загалом порівняння основних розрахованих раман-активних мод кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  з характеристичними смугами, одержаними експериментально, вказують на їх добре узгодження.

Варто враховувати і той факт, що LO-TO розщеплення характерне для мод Т симетрії, так як ці моди можуть викликати ненульовий дипольний

момент паралельно та перпендикулярно до напрямку поширення фононів. Слід зазначити, що LO-TO розщеплення лінійно залежить від сили осцилятора, а ці моди характеризуються значним LO-TO розщепленням, що призводить до більш виражених смуг в спектрі ІЧ-поглинання. Порівняння розрахунків динаміки ґратки та змодельованого раман-спектра з експериментальними КР-спектрами представлено в таблиці 3.16.

Таблиця 3.16.

Коливні моди фононних спектрів кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

| Мода | Розраховані дані, $\text{cm}^{-1}$ | Дані раман-спектра, розраховані в наближенні DFT, $\text{cm}^{-1}$ | Тип симетрії | Раман-активні моди | ІЧ-активні моди | Дані експер. раман-спектра [10], $\text{cm}^{-1}$ |     |     |
|------|------------------------------------|--|--------------|--------------------|-----------------|---|-----|-----|
|      |                                    |  |              |                    |                 |   | TO  | LO  |
| 1    | 0                                  | 0  | T            | N                  | N               |   |     |     |
| 2    | 37.97                              | 38.16  | T            | Y                  | Y               |   | 26  | 21  |
| 3    | 46.11                              | 45.93  | $^1\text{E}$ | Y                  | N               | 34  |     |     |
| 4    | 46.11                              | 45.93  | $^2\text{E}$ | Y                  | N               | 34  |     |     |
| 5    | 49.45                              | 49.26  | T            | Y                  | Y               |   |     | 46  |
| 6    | 62.89                              | 62.58  | T            | Y                  | Y               |   | 60  |     |
| 7    | 69.33                              | 69.23  | A            | Y                  | N               | 40  |     |     |
| 8    | 79.11                              | 79.22  | T            | Y                  | Y               |   | 70  | 91  |
| 9    | 120.59                             | 120.28   | A            | Y                  | N               | 77  |     |     |
| 10   | 128.13                             | 128.05   | $^1\text{E}$ | Y                  | N               | 98  |     |     |
| 11   | 128.13                             | 128.05   | $^2\text{E}$ | Y                  | N               | 98  |     |     |
| 12   | 130.43                             | 129.16   | T            | Y                  | Y               |   | 102 | 108 |
| 13   | 140.69                             | 140.25   | T            | Y                  | Y               |   | 116 | 120 |
| 14   | 144.24                             | 144.69   | T            | Y                  | Y               |   | 124 | 128 |
| 15   | 156.70                             | 156.90   | $^1\text{E}$ | Y                  | N               |   |     |     |
| 16   | 156.70                             | 156.90   | $^2\text{E}$ | Y                  | N               |   |     |     |
| 17   | 157.14                             | 158.01   | T            | Y                  | Y               |   |     |     |
| 18   | 168.01                             | 168.00   | A            | Y                  | N               | 142   |     |     |
| 19   | 194.09                             | 194.63   | T            | Y                  | Y               |   |     |     |
| 20   | 198.35                             | 197.96   | T            | Y                  | Y               |   |     |     |

На рис. 3.5 представлені спектри інфрачервоного поглинання для ізоstrukturних кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  [12]. ІЧ-активні коливні моди для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  представлені в таблиці 3.16.

Енергетичне положення низькочастотних характерних смуг в довгохвильових ІЧ-спектрах кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  різні, причому при заміні Cl на Br смуга зміщується в область більш низьких частот і відноситься до валентних коливань атомів ртутію та галогену, що підтверджується і теоретичними розрахунками.

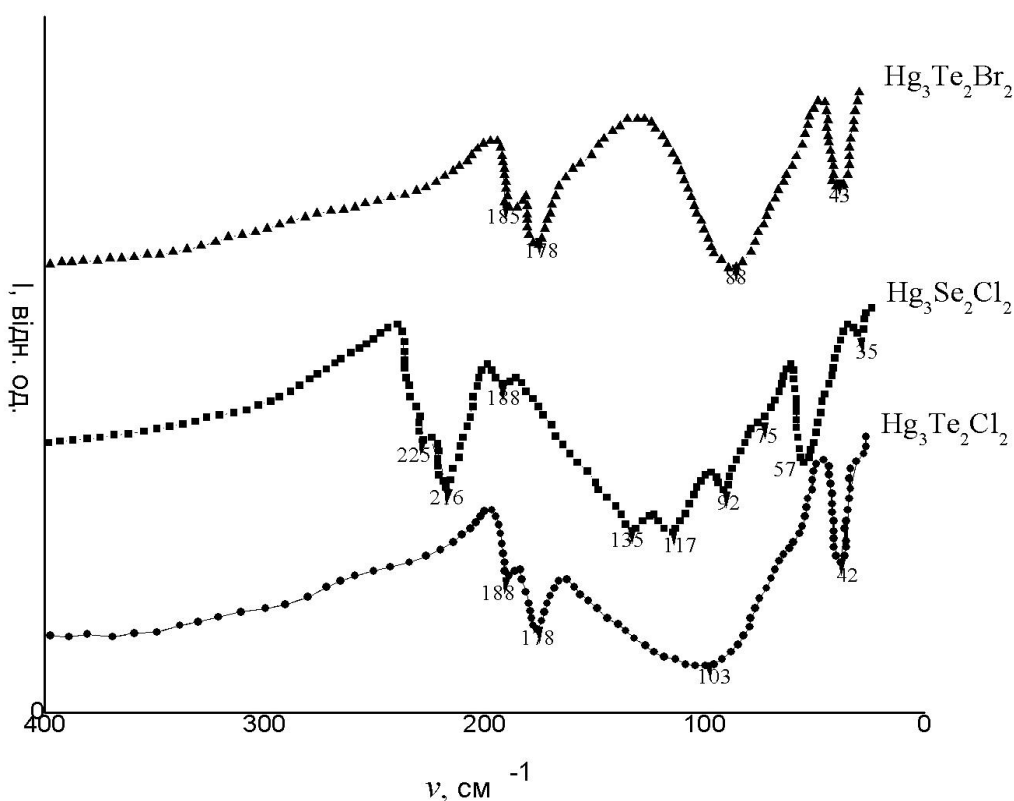


Рис. 3.5. Спектри ІЧ поглинання кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  [12].

Максимуми в спектрах ІЧ-поглинання спостерігаються на частотах 42, 103, 178 та  $188\text{ cm}^{-1}$  для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ; 43, 88, 178 та  $185\text{ cm}^{-1}$  для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ; 35, 57, 75, 92, 117, 135, 188, 216 та  $225\text{ cm}^{-1}$  для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . В ІЧ-спектрах кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  низькочастотна смуга має мультиплетну структуру, що свідчить про те, що в селено- та телуровмісних

кристалах ступінь деформації октаедра  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$  різна за рахунок іншого набору зв'язків меркурій-галоген.

В експериментальних спектрах комбінаційного розсіювання світла для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  спостерігається значне LO-TO розщеплення ніж очікувалося з теоретичних розрахунків. Варто відмітити, що оптичні фонони LO та TO симетрії представляють науковий інтерес для опису оптичних взаємодій з кристалічною ґраткою.

Дослідження КР-спектрів при низьких температурах (77 K) показують, що найбільш суттєві зміни в експериментальних КР-спектрах кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  локалізовані в області низьких частот ( $\omega < 50\text{cm}^{-1}$ ).

Слід відмітити, що оптичні фонони низької енергії відображають рух іонів, який проявляється в розширенні відповідних характеристичних смуг в околі фазового переходу. В діапазоні при  $\omega < 100\text{cm}^{-1}$  спостерігаються певні характеристичні смуги на частотах 116, 120, 124 та  $128\text{cm}^{-1}$ , що пов'язані з TO та LO коливаннями T-моди та відповідають внутрішнім валентним коливанням груп  $[\text{TeHg}_3]$ .

Мода A симетрії при  $142\text{cm}^{-1}$  є найбільш інтенсивною за рахунок протифазних коливань підґратки атомів хлору та тривимірного каркасу атомів меркурію та телуру. Таким чином, моди T симетрії активні в ІЧ-діапазоні, а їх ідентифікація представляє найбільші труднощі через слабку інтенсивність ліній в експериментальному спектрі комбінаційного розсіювання. Це зазвичай пов'язано з іонними хімічними зв'язками, які відповідають за їх виникнення.

Слід відмітити, що деякі теоретично розраховані частоти зміщені відносно даних, одержаних експериментально. Загалом, можна зробити висновок, що отримані хвильові числа для оптичних мод добре узгоджуються з експериментальними даними.

### Висновки до розділу 3

1. За результатами розрахунків динаміки ґратки кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  в рамках теорії функціонала густини в наближенні узагальненого градієнта проведено комплексний аналіз коливних властивостей досліджуваного кристала: розраховано дисперсію фононів вздовж високосиметричних напрямків зони Брилюєна та густини фононних станів, представлено теоретико-груповий аналіз фундаментальних коливань.
2. Для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  отримано оптимізовані параметри ґратки, які добре узгоджуються з експериментальними даними. Показано, що у кристалах типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  є два типи хімічних зв'язків, причому зв'язки  $\text{Hg}-\text{Y}$  як найдовші визначають максимальну твердість поліморфів сімейства кордероїтів.
3. Представлено ідентифікацію фононних характеристичних смуг для визначення коливань атомів на основі їх симетрійного аналізу в порівнянні з результатами розрахунків динаміки ґратки кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Встановлено, що всі оптичні моди активні в раман-спектрах. Моди  $T$  симетрії активні як в спектрах комбінаційного розсіювання, так і в спектрах ІЧ-поглинання світла, що пов'язано з відсутністю центра симетрії в досліджуваному кристалі.
4. Розрахунки динаміки ґратки в рамках теорії функціонала густини співставлено з результатами експериментальних даних комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Порівняльний аналіз показує добре узгодження теоретично розрахованих та експериментально отриманих результатів.

## РОЗДІЛ 4

### ОПТИЧНА АКТИВНІСТЬ ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ



#### 4.1. Природа виникнення оптичної активності в кубічних кристалах.

##### Теоретичні аспекти гіротропії

Фізичний механізм явища гіротропії залежить від типу кристалічної структури, симетрійних аспектів, характеру хімічного зв'язку, енергетичних станів та спектроскопічних характеристик кристалічної системи. Обертання площини поляризації є одним із можливих проявів гіротропії. Поширення хвиль у гіротропному ізотропному середовищі та гіротропних кристалах кубічної сингонії при наявності поглинання представлено в роботах [6, 11, 65]. У будь-якому напрямку поширюються дві хвилі, поляризовані по колу, з різними за рахунок кругового дихроїзму амплітудами і різними швидкостями. Результуюча хвиля внаслідок цього буде поляризована вже не лінійно, а еліптично.

Властивість кристалів обертати площину поляризації світла та пов'язане з цим явище кругового дихроїзму, по суті, є проявом більш загального явища – гіротропії. Під терміном «гіротропія» розуміють фізичні явища, пов'язані з проявом ефектів просторової дисперсії першого порядку. Варто відмітити, що дослідження гіротропії дає інформацію про будову кристалу та складових його структурних одиниць, про симетрію електронних станів. Згідно умов симетрії явище гіротропії спостерігається у третини всіх кристалів, структури яких досліджені рентенографічними методами [102–107].

Кристал  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  є лівообертаючим, а кристал  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  – правообертаючим. Різний знак обертання площини поляризації світла в кристалах пов'язаний зі структурними особливостями досліджуваних сполук. Координати атомів, що входять до складу кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , суттєво

відрізняються від координат ізоструктурних кристалів, які досить подібні своєю будовою. З іншого боку, симетрійні аспекти енантіоморфного класу симетрії  $I_{2,3}$ , до якого належать досліджувані кристали, пояснюють відмінність знаків обертання тим фактом, що дослідження проводилися на кристалах різної форми: правої і лівої.

Для інтерпретації експериментальних спектрів питомого обертання площини поляризації світла у кристалах типу  $Hg_3X_2Y_2$  [11] проведено дослідження їх гіротропних властивостей [19, 30, 38]. Халькогалогеніди ртуті характеризуються структурою з гвинтоподібними ланцюжками. Атоми у структурі розміщені по східним або нисхідним подвійним спіралям. Сила обертання і його знак визначаються специфікою взаємодії атомів в структурі матеріалу, що має десиметричні елементи, а саме спіральні ланцюжки атомів  $-X-Hg-X-Hg-X-$ .

У структурі досліджуваних кристалів є деякі угруповання атомів, які виступають в якості оптично активного хромофора. Октаедри  $[HgX_2Cl_4]$  формують спіральні ланцюжки з потрійною гвинтоподібною віссю в напрямках (111) елементарного куба. Характерною структурною особливістю досліджуваних кристалів є наявність двох сукупностей спіралей октаедрів, відрізняються як за радіусом, так і напрямком їх закручування. Вони розміщені одна біля одної, орієнтовані в одному напрямку і послідовно чергуються. Причому спіраль, яка закручується проти годинникової стрілки, має більший радіус. Крок обох спіралей однаковий. Вздовж напрямку (111) є по три спіралі кожного типу. У ряді сполук  $Hg_3Te_2Cl_2 \rightarrow Hg_3Te_2Br_2 \rightarrow Hg_3Se_2Cl_2$  радіуси спіралей зростають, причому, якщо в  $Hg_3Te_2Cl_2$  спіралі знаходяться на деякій відстані одна від одної, то в  $Hg_3Se_2Cl_2$  вони перекриваються протягом 0.17 Å. Зростаюча внаслідок цього взаємодія спіралей протилежного напрямку є причиною зміни знаку обертання. Знак обертання кристалів типу  $Hg_3X_2Y_2$  обумовлений сильним впливом атомів халькогенів та галогенів на симетрію локального кристалічного поля і, в результаті, на поляризованість середовища [65].

Розрахунки зонної структури кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) дозволяють провести інтерпретацію експериментальних спектрів по дослідженню оптичної активності в досліджуваних сполуках. Аналіз кривих оптичного обертання [6, 11] показує, що вони плавні в досліджуваній області і ніяких аномалій не проявляють. При наближенні до краю поглинання спостерігається різкий ріст кривих, що є доказом того, що оптичне обертання у кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) пов'язане з прямими міжзонними переходами.

#### 4.2. Симетрія тензора гірації. Вказівні поверхні

Тензор гірації має відповідати певним вимогам, які витікають із симетрії кристала. Оптична активність кристалів характеризується псевдотензором гірації  $G$ . В загальному випадку псевдотензор  $G$  включає в себе симетричну і антисиметричну частини. Згідно теорії оптичної активності в рівняння, що визначає характер поляризації світлових хвиль в оптично активних кристалах, входить нормальна складова псевдотензора гірації в напрямку вектора  $\vec{k}$ . Вона повністю визначається симетрійною частиною  $G$  і тензор гірації розглядається як симетричний [102–104]. Тензор гірації у випадку досліджуваних кристалів має наступний вигляд:

$$G = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{bmatrix}, \quad (4.1)$$

У кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) з просторовою групою симетрії  $T^5-I_{213}$  оптична активність дозволена умовами симетрії і проявляється в напрямках  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$ . Оптична активність описується тензором гірації другого рангу  $G$ , який має три відмінні від нуля компоненти, які рівні між собою  $g_{11} = g_{22} = g_{33}$  [65]. Симетрія вказівної поверхні тензора гірації описується класом симетрії оптичної активності  $\infty\infty$ .

Відомо, що всі енантіоморфні речовини можуть існувати у двох модифікаціях: правій та лівій. Будь-яке лінійно поляризоване коливання

можна розкласти на два кругові коливання з правим та лівим обертанням. При поширенні світла вздовж оптичної осі спостерігається явище обертання площини поляризації, яке деякою мірою є аналогічним двопротозаломленню. В оптично ізотропному гіротропному середовищі світлові хвилі з круговою поляризацією (правою та лівою) поширюються з різною фазовою швидкістю, що призводить до повороту площини поляризації світла. В енантіоморфних кристалах кубічної сингонії це можливо в будь-якому напрямку, причому питоме обертання в усіх напрямках однакове для світла даної частоти.

#### 4.3. Розрахунок тензора гірації для кристалів з структурою кордероїту

Згідно феноменологічної теорії оптичної активності для гомогенного середовища [102, 103] співвідношення між вектором електричної індукції  $\vec{D}$  та вектором напруженості електричного поля  $\vec{E}$  для плоских монохроматичних хвиль має наступний вигляд:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + i[\vec{g} \vec{k}, \vec{E}], \quad (4.2)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} + i[\vec{f} \vec{k}, \vec{H}], \quad (4.3)$$

де  $\vec{B}$  – вектор магнітної індукції,  $\vec{H}$  – вектор напруженості магнітного поля.

Тензори діелектричної проникності та гірації визначають поширення світла у кристалах в наближенні макроскопічного підходу. У випадку оптично ізотропного середовища тензори  $\vec{g}$  та  $\vec{f}$  зводяться до скалярних множників за рахунок рівності відмінних від нуля власних значень тензора гірації  $g_{11} = g_{22} = g_{33}$ . Хвильовий вектор і показник заломлення визначаються з рівнянь [4.2–4.3]:

$$n^2 \left( 1 - \frac{\omega^2}{c^2} g f \right) \pm \frac{\omega}{c} (\mu g + \epsilon f) - \epsilon \mu = 0, \quad (4.4)$$

Розв'язок рівняння має наступний вигляд:

$$n_{\pm} = n_0 \pm \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} (\mu g - \epsilon f), \quad n_0 = \sqrt{\epsilon \mu} \quad (4.5)$$

Вираз для обертання площини поляризації на одиницю шляху слідує з р-ня (4.5):

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda} (n^- - n^+) = \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} \Delta n = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} (\mu g - \epsilon f), \quad (4.6)$$

Якщо не враховувати магнітні ефекти (вони незначні і ними можна знехтувати):  $\mu=1$ ,  $f=0$ , то вираз (4.6) має наступний вигляд:

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} g = \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} g_{33} = \frac{g_{33} * \pi}{\lambda * n}, \quad (4.7)$$

Компоненти тензора гірації визначаються з виразу (4.7):

$$g = \frac{\rho * \lambda * n}{\pi}, \quad (4.8)$$

Вирази (4.7–4.8) справедливі для кристалів кубічної сингонії.

Дослідження дисперсії питомого обертання для кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) при кімнатній температурі [11, 65] показують, що максимальні значення питомого обертання складають 379.9 and 99.7 град/мм<sup>-3</sup> на довжині хвилі  $\lambda = 0.5$  мкм відповідно. Величина питомого обертання для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  складає  $\rho = 1.74 * 10^3$  рад/м<sup>-1</sup> при  $\lambda = 0.5$  мкм. Власні значення тензора гірації розраховувалися з використанням виразів (4.7–4.8). Розраховані компоненти тензора гірації для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  [19] рівні  $g = 9,1 * 10^{-4}$  ( $g_{11} = g_{22} = g_{33} = g$ ).

#### 4.4. Теоретичний аналіз гіротропних властивостей кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Міжзонні оптичні переходи

Явище оптичної активності є одним з найбільш чутливих до структурних особливостей кристала. Обертання площини поляризації зумовлене специфічною міжатомною взаємодією. Знак обертання площини поляризації світла пов'язаний з структурними особливостями досліджуваних

кристалів [65]. Аналіз розрахунків зонної структури кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  в рамках теорії функціонала густини [20, 21, 30] показує, що електронні властивості кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  визначаються в основному особливостями атомів ртуті та халькогенів. Переважну частину валентних електронних збуджень у досліджуваних кристалах можна віднести до структурних комплексів  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$ .

Ступінь деформації октаедрів  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$  у структурах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  є важливим фактором, що впливає на величину питомого обертання в досліджуваних кристалах. Перехід атомів в октаедрах  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$  у будь-який із збуджених електронних станів дає вклади в гіротропію, зумовлену локальною групою симетрії  $C_1$ . Отже, прямі міжзонні переходи у кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  локалізовані на структурних комплексах  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$ . У міру того як концентрація цих комплексів у кристалах халькогалогенідів ртуті однакова, ступінь їх деформації, зумовлена внутрішнім полем кристала, буде визначати силу обертання переходу і величину оптичної активності кристалів [65]. Значення питомого обертання збільшується зі збільшенням ступеня деформації. Октаедри в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  є найбільш деформованою частиною структури, а в октаедрах кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  деформація є найменшою, що узгоджується з результатами досліджень  $\rho(\lambda)$ . Кут  $\text{Y-Hg-Y}$  грає вирішальну роль, так як усереднення по чотирьом кутам  $\text{X-Hg-Y}$  дає в результаті одне й те ж саме значення для досліджуваних сполук. Заміщення атомів халькогена призводить до значної зміни кута  $\text{Y-Hg-Y}$ , що сильніше відображається на значенні оптичної активності, ніж заміна атома галогену.

Теоретичні аспекти гіротропії інтерпретуються з виразів для тензора діелектричної проникності та тензора гірації [108–109]. Лінійні компоненти тензора гірації пов'язані з міжзонними переходами і визначають спектральну залежність  $\rho(\lambda)$  поблизу краю фундаментального поглинання. Гіротропія кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) має молекулярну природу і пов'язана з індукованою асиметризацією хромофорів  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$ , яка визначається просторовою групою симетрії кристалів. Екситонні ефекти дають значний

вклад в гіротропію в області краю фундаментального поглинання [65]. Розрахунки зонної структури кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  у рамках DFT добре корелюють з результатами експериментальних досліджень оптичної активності. Дисперсія питомого обертання (рис. 4.1–4.2) дає інформацію про зонну структуру і закони дисперсії валентної зони та зони провідності.

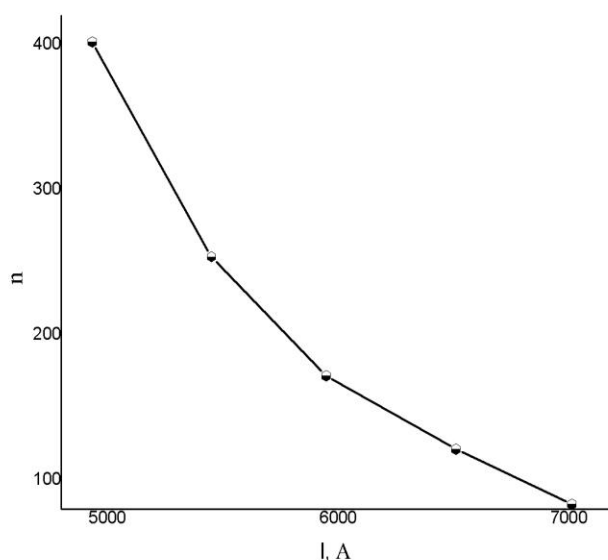


Рис. 4.1. Дисперсія питомого обертання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [6].

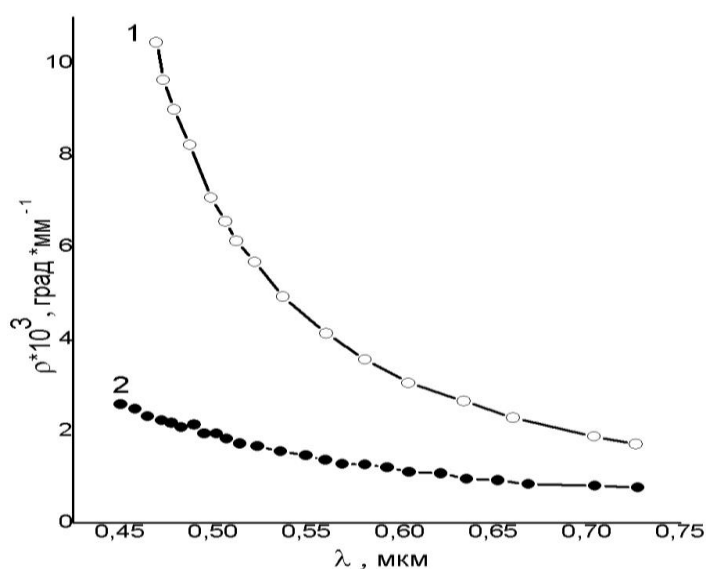


Рис. 4.2. Дисперсія питомого обертання для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  (1) та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  (2) [11].

Як видно з рис. 4.1 спостерігається сильна дисперсія питомого обертання в кристалі  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ :  $[\alpha]_{4930} = 400^\circ/\text{мм}$ ,  $[\alpha]_{7000} = 95^\circ/\text{мм}$ . Варто відмітити, що для кристалів кварцу величина питомого обертання на довжині хвилі 7000 Å складає лише  $[\alpha]_{7000} = 16^\circ/\text{мм}$  [6]. Аналіз кривих оптичного обертання для кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) показує, що вони є плавними і не виявляють аномалій у досліджуваному діапазоні. Дисперсійні параметри кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1.

Дисперсійні параметри кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) [65].

| Кристали                            | $\lambda_0, \text{\AA}$ |            | $d\lambda_0/dt \times 10, \text{\AA}$ | $\psi \times 10^4, \frac{1}{\text{K}}$ | $\chi \times 10^5, \frac{1}{\text{K}}$ |
|-------------------------------------|-------------------------|------------|---------------------------------------|--|--|
|                                     | T=300,<br>К             | T=77,<br>К |                                       |  |  |
| $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ | 4243                    | 4195       | 2.152                                 | 3.450                                  | 5.073                                  |
| $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ | 3332                    | 3209       | 5.516                                 | -1.690                                 | 16.554                                 |

В таблиці 4.1. прийняті наступні позначення:  $\Psi$  – внесок, обумовлений зміною температури переходу обертання, який відповідає за оптичну активність;  $\chi$  – внесок, пов'язаний з температурою зміщення смуги кругового дихроїзму;  $d\lambda_0/dt$  – температурний коефіцієнт.

Слід зазначити, що різке зростання кривих спостерігається при наближенні до краю власного поглинання. Це свідчить про те, що обертання кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  пов'язано з прямими міжзонними оптичними переходами. Але вклади інших електронних переходів, локалізованих у глибині фундаментального поглинання, в гіротропію кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) не виключаються. Аналіз температурних залежностей [65] показує, що подібність кривих  $\rho(\lambda)$  при  $T = 300\text{K}$  і  $77\text{K}$  для всіх кристалів та мала величина температурної зміни  $\rho(\lambda)$  (рис. 4.3–4.6) вказують на низьку чутливість ступеня деформації октаедрів  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$ , а, відповідно, і

поляризованості кристала до зміни його температури. Зміщення  $\lambda_0$  з температурою відображає хід температурної зміни ширини забороненої зони в досліджуваних кристалах. Це добре узгоджується з даними експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла в  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [63]. Слід зазначити, що структурні дефекти відіграють важливу роль. Очевидно, що в дійсності за рахунок ковалентності відбувається лише мала перезарядка іонів халькогена.

Нелінійні ефекти в кубічних кристалах типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  [30] зумовлені нестабільністю електронної підсистеми за рахунок електрон-фононної взаємодії. Поведінка температурних залежностей оптичної активності кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  дозволяє зробити наступні висновки. Подібність поведінки дисперсійних кривих  $\rho(\lambda)$  вказує на однакову природу виникнення гіротропії в кристалах. Аналіз температурних залежностей  $\rho(T)$  показує слабку залежність, що свідчить про те, що основний внесок в оптичну активність дають «внутрішньомолекулярні» локалізовані взаємодії.

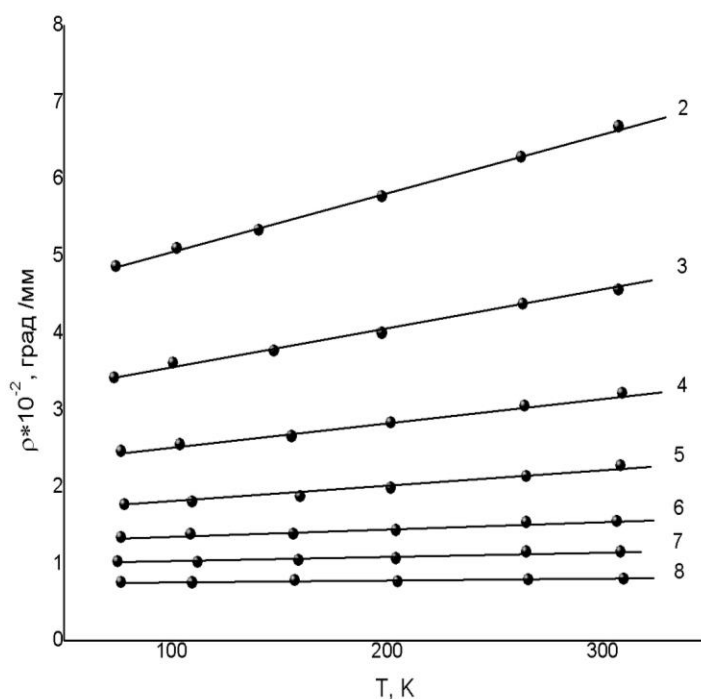


Рис. 4.3. Температурна залежність величини питомого обертання  $\rho$  кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  на фіксованих довжинах хвиль  $\lambda$  (в Å): 2-4456; 3-4653; 4-4882; 5-5151; 6-5492; 7-6166; 8-7213 [65].

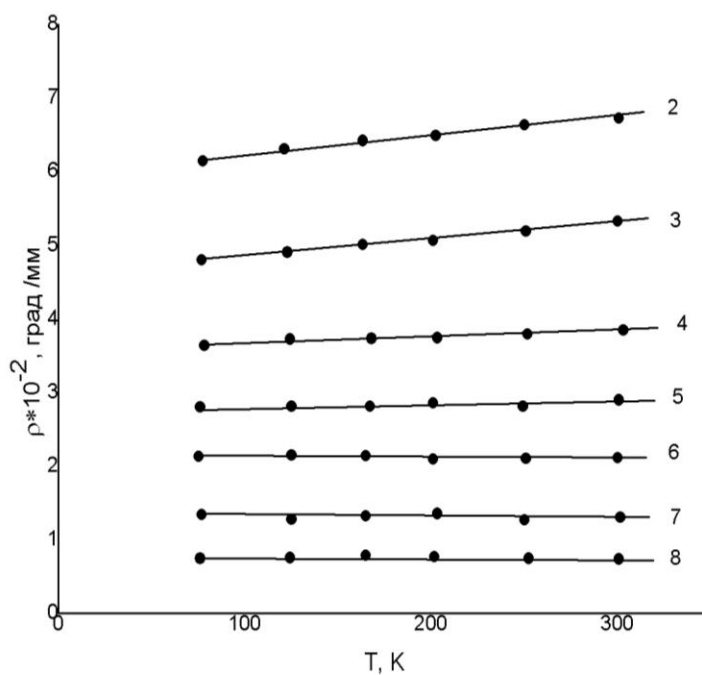


Рис. 4.4. Температурна залежність величини питомого питомого обертання  $\rho$  кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  на фіксованих довжинах хвиль  $\lambda$  (в Å): 2-4456; 3-4653; 4-4882; 5-5151; 6-5492; 7-6166; 8-7213 [65].

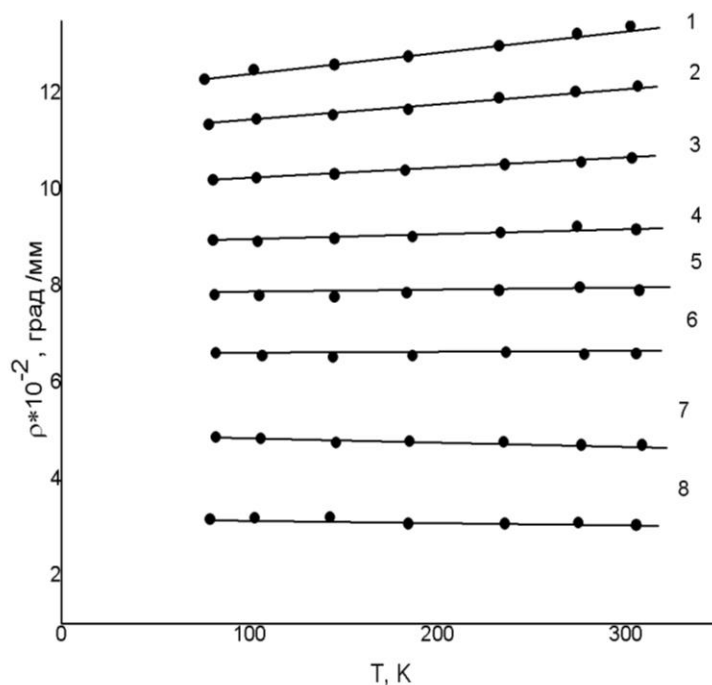


Рис. 4.5. Температурна залежність величини питомого питомого обертання  $\rho$  кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  на фіксованих довжинах хвиль  $\lambda$  (в Å): 1-4311; 2-4456; 3-4653; 4-4882; 5-5151; 6-5492; 7-6166; 8-7213 [65].

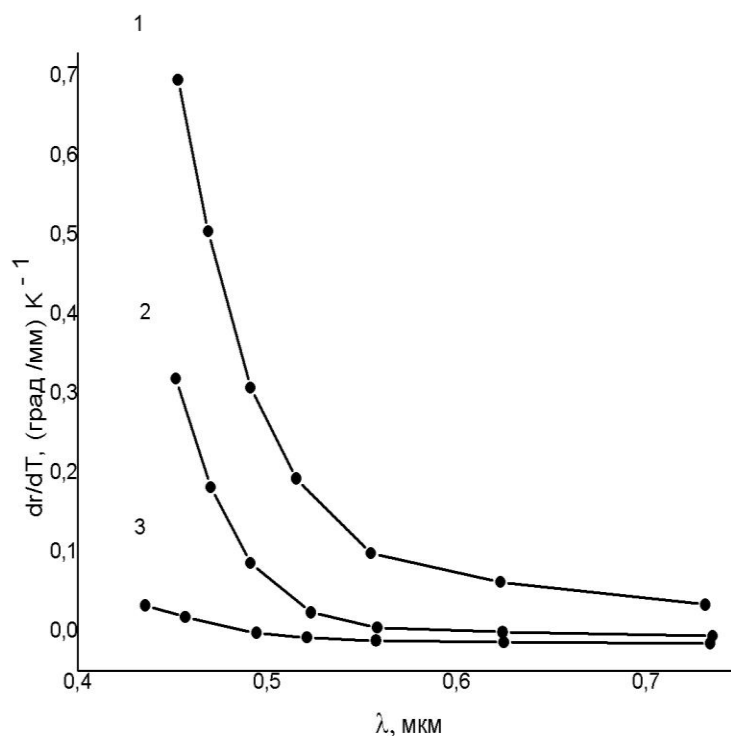


Рис. 4.6. Спектральна залежність коефіцієнту температурної зміни питомого обернення кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  (1),  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  (2) та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  (3) [65].

Залежність  $\rho(\lambda)$  при різних температурах добре апроксимується одночленною формулою Друде для досліджуваних кристалів:

$$\rho(\lambda) = \frac{K}{\lambda^2 + \lambda_0^2}, \quad (4.9)$$

де  $\lambda_0$  – довжина хвилі характеристичної смуги поглинання;

$K$  – константа, пропорційна силі обернення переходу.

Це підтверджує молекулярну природу появи гіротропії в досліджуваних кристалах. Визначене значення  $\lambda_0$  для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  складає 4243 Å і 3332 Å для  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , що добре корелює з шириною забороненої зони для прямих оптичних переходів  $E_{\text{gd}} = 2.82$  eV та  $E_{\text{gd}} = 3.72$  eV відповідно [65]. Крім того, із розрахунків зонної структури для кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів [20, 21, 30]. Розрахунки DFT підтверджують наявність прямих та непрямих міжзонних переходів з урахуванням екситонних ефектів в області краю фундаментального

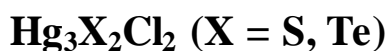
поглинання. Згідно з розрахунками зонної структури в наближенні (LDA+U) ширина прямого оптичного переходу складає  $E_{gd} = 2.714$  eV для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $E_{gd} = 3.107$  eV для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . Варто відмітити, що використання поправки Хабарда дає хороше узгодження теоретичних та експериментальних даних. Розрахунки ширини забороненої зони в наближенні локальної густини для напівпровідників, як правило, занижені в порівнянні з експериментальними значеннями. Розбіжності між теоретично розрахованими даними та експериментальними результатами обумовлені обмеженнями наближення локальної густини.

## Висновки до розділу 4

1. З метою розуміння природи виникнення гіротропії, її відношення до кристалічної структури та вкладу міжзонних оптичних переходів в оптичне обертання проведено детальний теоретичний аналіз оптичної активності для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . Представлено інтерпретацію експериментальних результатів дослідження оптичної активності у кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів.
2. Розраховано компоненти тензора гірації для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ :  $g = 9,1 * 10^{-4}$  ( $g_{11} = g_{22} = g_{33}$ ). Встановлено, що гіротропія кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) має молекулярну природу і пов'язана з індукованою асиметризацією хромофора  $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$ , що визначається просторовою групою симетрії досліджуваних кристалів.
3. Згідно з розрахунками зонної структури кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) величина та дисперсія оберальної здатності кристалів пов'язані з прямими міжзонними переходами. Екситонні ефекти дають значний вклад в гіротропію в області краю фундаментального поглинання.

## РОЗДІЛ 5

### РЕФРАКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ



#### 5.1. Роль структурних факторів у визначенні оптичних характеристик кристалів кубічної сингонії

Характеристики заломленого та відбитого променя залежать від структурних факторів досліджуваних кристалів та параметрів променя (напрямку, потужності, частоти та поляризації). Заломлення та відбивання світла є оптичними явищами, які виникають на межі розподілу та розглядаються як ефекти, пов'язані з неоднорідністю середовища. Оптичні властивості лінійного ізотропного середовища можна описати комплексним показником заломлення. Природа хімічних зв'язків у кристалах є дуже важливою характеристикою для визначення фізичних та хімічних властивостей [110–112].

Показник заломлення є однією з фундаментальних фізичних характеристик матеріалів, яка стосується електронної поляризованості іонів та локального поля всередині кристала. Більшість оптичних властивостей напівпровідників відноситься до природи зонної структури. Зонна структура залежить від типу кристалографічної структури, виду атомів та їх хімічного зв'язку. Стани валентної зони та зони провідності важливі для передбачення показника заломлення або оптичної діелектричної константи. Крім того, теоретичне дослідження показника заломлення дає більш детальну інформацію про властивості кристалу.

Визначення показника заломлення є важливим для прикладного застосування в інтегрованих оптичних пристроях, де він є ключовим параметром їх моделювання. Варто відмітити, що застосування кристалів в електронних, оптичних та оптоелектронних пристроях визначається походженням та величиною таких фундаментальних властивостей матеріалів

як показник заломлення, оптична діелектрична константа та коефіцієнт відбивання.

## 5.2. Методика теоретичних розрахунків показника заломлення

Показник заломлення, як і діелектрична сприйнятливість, залежить від диполя, утвореного групою атомів, і актуальним завданням постає визначення просторового розподілу заряду. Аналіз ковалентних та іонних кристалів завжди базується на описі станів електрона у кристалі у вигляді лінійних комбінацій атомних орбіталей. Суть методу зв'язуючих орбіталей [113] полягає в описі локалізованих зарядів на основі взаємодії між електронними орбіталями атомів структури.

Модель зв'язуючих орбіталей є актуальною як для розрахунку параметрів, які описують структуру енергетичних зон, так і для розуміння фізичної природи цієї структури. Метод зв'язуючих орбіталей полягає в нехтуванні всіма матричними елементами між зв'язуючими та антизв'язуючими станами. Цей метод дозволяє звести матрицю гамільтоніана до двох матриць, одна з яких побудована на станах валентної зони, а інша – на станах зони провідності. Використання функцій Ваньє призводить до перетворення в нуль матричних елементів між зв'язуючими та антизв'язуючими станами в матриці. Залишаються лише діагональні матричні елементи, які відповідають енергетичним рівням Ваньє та матричні елементи між зв'язуючими станами, що відповідають за розщеплення цих рівнів на зони.

Варто відмітити, що розрахунки рефрактивних властивостей складних сполук [17, 22, 25, 27, 29, 35] важливі для модифікації або прогнозування особливостей фізичних властивостей. Дослідження проводилися в рамках узагальненої одноелектронної моделі в спектральній області, далекій від краю поглинання, де відсутня дисперсія показника заломлення. Для оцінки енергій заповнених електронних станів використовувалися значення термів Хартрі-Фока для валентних рівнів. Технічні деталі розрахунків представлені

в роботах [113–116]. Аналізуючи поляризованість та сприйнятливість, розраховано показники заломлення, оптичні діелектричні константи та коефіцієнти відбивання досліджуваних кристалів. Більш того, проведені розрахунки показують задовільне узгодження з експериментальними результатами.

### 5.3. Рефрактивні властивості кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Модель Харрісона

Експериментальне дослідження дисперсії показника заломлення кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  проводилося в роботі [6]. Показник заломлення досліджуваного кристала змінюється від 3.06 при 4630 Å в околі краю власного поглинання, а потім починає вирівнюватися та досягає значення 2.68 при 7000 Å.

На рис. 5.1 представлено дисперсію показника заломлення кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Високі значення показників заломлення обумовлені наявністю сильно поляризованих аніонів хлору та телуру у зв'язку з тенденцією ртуті до ковалентного зв'язку та широкою полосою пропускання (0.43–30 мкм) у видимій та ближній ІЧ-областях.

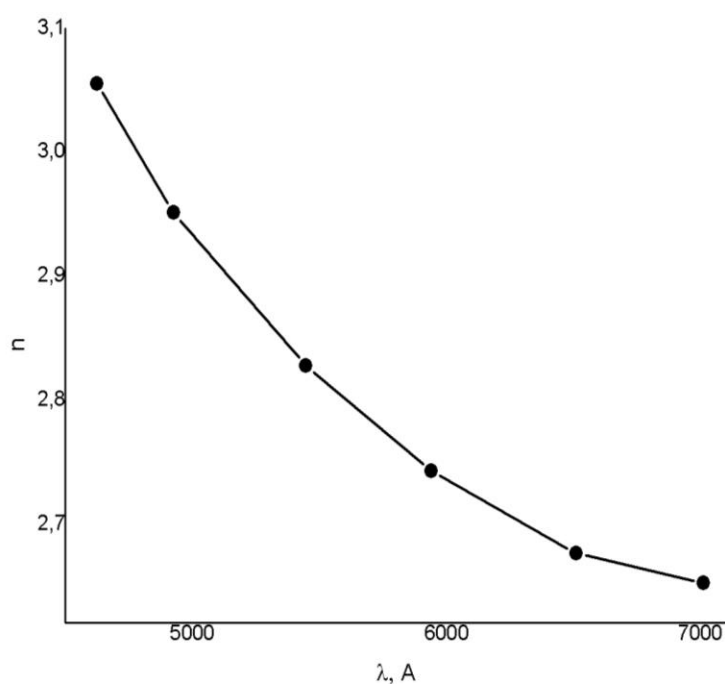


Рис. 5.1. Дисперсія показника заломлення кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [6].

Використання узагальненої одноелектронної моделі Харрісона [113, 116] дає можливість знайти енергії заповнених електронних станів, використовуючи значення термів Хартрі-Фока [114] для енергетичних рівнів валентної зони у складних кристалах.

Це наближення стає корисним тоді, коли воно спрощується розглядом лише найближчих сусідніх зв'язків та використанням універсальних параметрів, які дозволяють зробити пряме передбачення фізичних властивостей. Параметри ґратки для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , які використовувалися для теоретичних розрахунків, представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Параметри ґратки кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

|  |   |
|--|---|
| Хімічна формула  | $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$       |
| Просторова група   | $I2_13$                                   |
| Число формульних одиниць                                 | 4   |
| a (нм)   | 0.9326                                    |
| b (нм)   | 0.9326                                    |
| c (нм)   | 0.9326                                    |
| Z  | 4   |
| Співвідношення радіусів аніонів<br>$X^{2-}/\text{NaI}^+$ | 1.17                                      |
| Тип структури  | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ |

Згідно методу спеціальних точок [116] усереднення будь-якої властивості поза електронної енергетичної зони замінюється значеннями в одній спеціальній точці хвильового числа, k-точці Балдереші. Це хвильове число вибирається таким чином, що перші кілька наборів компонент Фур'є зони зникають, так само, як можна було б вибрати точку на півшляху до границі зони Бриллюена в одновимірному кристалі. Як впливає з теорії зв'язуючих орбіталей Харрісона [113], взаємодія між орбіталями катіона та аніона описується енергією:

$$E_k = \frac{E_s + E_p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_s - E_p}{2}\right)^2 + f(k)^2 V_{sp\sigma}^2}, \quad (5.1)$$

де  $f(k)$  залежить від фази та орієнтації сусідніх орбіталей.

Метод зв'язуючих орбіталей базується на визначенні енергії зв'язку. Перший та другий доданки під знаком кореня виразу (5.1) є значеннями енергій зв'язків  $V_2$  та  $V_3$ . Енергія ковалентного зв'язку  $V_2$  розраховується як:

$$V_2 = \sqrt{f(k)} V_b, \quad (5.2)$$

Для різних випадків взаємодії орбіталей  $V_b$  визначається з виразів:

$$V_{sp\sigma} = 1.42 \left( \frac{\hbar^2}{md^2} \right), V_{pp\sigma} = 2.22 \left( \frac{\hbar^2}{md^2} \right), V_{pp\pi} = -0.63 \left( \frac{\hbar^2}{md^2} \right), \quad (5.3)$$

Домінуючі енергетичні зони, утворені  $p/s$  станами, а також вклади у фізичні властивості залежать від зв'язків між сусідніми орбіталями. Різниця їх енергій  $E_s - E_p$  взята зі значень термів Хартрі-Фока. Згідно [113], енергія іонного зв'язку  $V_3$  дорівнює половині різниці значень термів:

$$V_3 = (E_s - E_p)/2, \quad (5.4)$$

Аналізуючи поляризованість та сприйнятливість  $\chi$ , можна розрахувати показник заломлення. Для визначення поляризованості зв'язку використовується наближення кластера, яке базується на спеціальних точках. Необхідно розрахувати зв'язування кожного зайнятого стану зони до кожного незайнятого стану, оцінити зміну заряду на кожному атомі та підсумувати вклади отриманої густини електронних станів, щоб отримати значення диполя та поляризованості.

Розрахунок значень енергій ковалентного та іонного зв'язків базується на взаємодії електронних станів з використанням значень термів Хартрі-Фока для кожного виду атома. Поляризованість зв'язку розраховується за формулою:

$$\alpha = \gamma \frac{(1-\alpha_p)\alpha_p e^2 d^2}{(1+\alpha_p)V_2}, \quad (5.5)$$

де  $\gamma$  – коефіцієнт, який визначається для кожного типу зв'язку окремо, а  $\alpha_p$  – полярність, яка визначається як:

$$\alpha_p = \frac{V_2}{\sqrt{V_2^2 + V_2^2}}, \quad (5.6)$$

Оптична діелектрична сприйнятливість розраховується як сума добутків окремих поляризованостей на їх число в одиниці об'єму. Знання сприйнятливості дозволяє прогнозувати показник заломлення. Оптична діелектрична проникність і показник заломлення є дуже важливими при визначенні електричних та оптичних властивостей матеріалів. Уявна частина діелектричної проникності показує, як діелектрик поглинає енергію з електричного поля, утворену рухом диполя.

Дійсна частина діелектричної функції може бути визначена з уявної частини співвідношення Крамерса-Кроніга. Показник заломлення  $n(\omega)$  задається виразом (5.7):

$$n(\omega) = \left[ \frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (5.7)$$

де  $\epsilon_1$  та  $\epsilon_2$  – дійсна та уявна компоненти діелектричної функції.

При низьких частотах  $\omega = 0$  діелектрична проникність кристалу пов'язана з показником заломлення рівнянням:

$$n = \sqrt{\epsilon}, \quad (5.8)$$

Коефіцієнт відбивання розраховується з виразу:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (5.9)$$

Таким чином, використовуючи модель Харрісона, розраховано показник заломлення, оптичну діелектричну константу та коефіцієнт відбивання для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  [22, 25]. Результати розрахунків представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2.

Розрахункові параметри для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .

| Тип зв'язку | $d, \text{\AA}$ | $N_c$ | $V_2, \text{eV}$ | $V_3, \text{eV}$ | $\gamma$ | $\alpha, \text{\AA}^3$ | $X$  | $n$ | $R$  |
|-------------|-----------------|-------|------------------|------------------|----------|------------------------|------|-----|------|
| Hg–Te       | 2.65            | 4     | 3.08             | 2.42             | 1.5      | 25.3                   | 0.25 | 2.3 | 0.16 |
| Hg–Cl       | 2.99            | 4     | 2.42             | 3.34             | 1.5      | 7.59                   | 0.08 |     |      |

У таблиці 5.2 використовуються наступні позначення:  $d$  – довжина зв'язку,  $Z$  – координаційне число,  $V_2$  – енергія ковалентного зв'язку,  $V_3$  – енергія іонного зв'язку,  $\gamma$  – коефіцієнт,  $\alpha$  – поляризованість,  $\chi$  – сприйнятливості,  $n$  – показник заломлення,  $R$  – коефіцієнт відбивання.

Слід відмітити, що теоретичні розрахунки з використанням наближення завжди дають занижені значення величин у порівнянні з експериментальними даними. Розрахункове значення показника заломлення для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  складає  $n_{\text{теор.}} = 2.3$  [22], що добре узгоджується з експериментальним значенням  $n_{\text{екс.}} = 2.68$  [6]. Це підтверджується розрахунком оптичної діелектричної сталої, яка залежить від показника заломлення.

#### 5.4. Вплив поліморфізму на оптичні властивості кристала $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$

Головною особливістю синтезованих та природних халькогалогенідів меркурію є формування численних поліморфних модифікацій та можливість ізоморфного заміщення в аніонних підгратках халькогену та галогену. Прикладом цього є халькогалогеніди меркурію із загальною формулою

$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  – мінерали кордероїту  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . У природі, поліморфи  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  зустрічаються як мінерали кордероїта,  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  – як мінерал кеншуйта [5, 8, 57, 58]. Параметри ґратки поліморфів  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3.

Параметри ґратки поліморфів  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

| Хімічна формула   | $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ | $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ |
|---|---|--|---|
| Просторова група  | $I2_13$                                   | $Pm\bar{3}n$                             | $Pbmm$                                    |
| Число формульних одиниць                                  | 4   | 32                                       | 8   |
| $a$ (нм)  | 0.8905                                    | 1.7925                                   | 0.9328                                    |
| $b$ (нм)  | 0.8905                                    | 1.7925                                   | 1.6820                                    |
| $c$ (нм)  | 0.8905                                    | 1.7925                                   | 0.9081                                    |
| $\beta$ (град.)   | 92  | 94.8-98.0                                | 94-96                                     |
| $Z$   | 4   | 6  | 6   |
| Співвідношення радіусів аніонів ( $X^{2-}/\text{Hal}^-$ ) | 1.005                                     | 1.005                                    | 1.005                                     |
| Структурний тип   | Власний                                   | Власний                                  | Власний                                   |

$\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  фази кристалізуються в кубічній та моноклінній структурах, а їх симетрії описуються просторовими групами  $I2_13$  та  $Pm\bar{3}n$ , у той час як симетрія кристалічної фази  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  описується просторовою групою  $Pbmm$ .

Структура типу  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  реалізується в тих випадках, коли розмір аніону халькогена більший, ніж розмір аніону галогена:  $\text{S}^{2-}$  (0.182 нм),  $\text{Se}^{2-}$  (0.193 нм),  $\text{Te}^{2-}$  (0.211 нм) >  $\text{Cl}^-$  (0.181 нм);  $\text{Te}^{2-}$  (0.211 нм) >  $\text{Br}^-$  (0.196 нм) [60]. Головною особливістю цього структурного типу є наявність нескінченних ланцюжків  $(\text{Hg}_3\text{X}_2)_{2n}^{2+}$  з трикутних пірамід  $[\text{XHg}_3]$ , з'єднаних

атомами ртуті, які поєднують дві піраміди. Ці ланцюжки об'єднуються в тривимірний каркас, в якому іони галогена локалізовані в октаедричних пустотах.

Для поліморфа  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  піраміди  $[\text{SHg}_3]$  зв'язані між собою в тривимірний каркас. Ланцюжки  $(-\text{SHg}_3-\text{Cl}-\text{Hg}_3\text{S}-\text{Cl}-\text{SHg}_3-)$  з атомів хлору у структурних елементах  $[\text{ClHg}_{12}]$ , для яких трикутні площини центровані атомами сірки, спостерігаються уздовж осей третього порядку ґратки. Структурні параметри  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  представлені в таблиці 5.3. Кожен аніон  $\text{S}^{2-}$  ковалентно зв'язаний з трьома атомами ртуті на відстанях 2.36 – 2.40 Å, а кут  $\text{Hg-S-Hg}$  змінюється від 94.8 до 98°. Структура містить лінійні ковалентно зв'язані групи  $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$  та піраміди  $[\text{SHg}_3]$ , які подібні до тих, що утворюють сполуки халькогалогенідів ртуті  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  [60].

Кристалічна фаза  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , яка була повністю досліджена як структура типу порядок-безпорядок, побудована з різних політипів, включаючи блоки симетрії  $A2/m$  та  $F2/m$  [5, 8, 60]. Структура складається з еквівалентних шарів, для яких є два можливих варіанти розміщення попереднього шару. Пари, створені попереднім і наступним шаром, в будь-якому з цих двох варіантів геометрично еквівалентні. Головною особливістю структури  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  є ланцюжки  $(\text{Hg}_3\text{S}_2)_n^{2+}$ , в яких розташовані петлі атомів хлору. Ці ланцюжки з'єднуються у двовимірні шари. Валентні кути  $\text{Hg-S-Hg}$  у пірамідах структури  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  дорівнюють 94-96°.

Особливістю всіх поліморфних модифікацій  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  є більш сильне впорядкування аніонів у порівнянні з катіонами за рахунок сильних ковалентних зв'язків  $\text{Hg-S}$ . Ці зв'язки утворюють різні конфігурації з подібними фіксованими довжинами зв'язків. Менш «фіксовані» аніони галогена утворюють правильні підґратки, в яких можливі ізоморфні заміщення  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$  у широкому діапазоні складів. У той же час, присутність ковалентних зв'язків в радикалах  $-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-$  призводить до появи багатьох поліморфних модифікацій.

Показники заломлення для  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  кристалічних фаз розраховано в рамках узагальненої одноелектронної моделі в спектральній області далеко від краю поглинання. Це дає можливість визначити енергію заповнених електронних станів з використанням значень термів Хартрі-Фока для валентних рівнів у складних кристалах [113, 114, 116]. Такий підхід стає особливо корисним, коли спрощується за рахунок розгляду тільки найближчих сусідів кластера (nearest-neighbor couplings) та за допомогою універсальних параметрів, що дозволяє зробити пряме передбачення всіх властивостей кристала.

У поліморфах  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  є два типи хімічних зв'язків: ковалентні зв'язки між атомами ртуті і халькогена та іонні зв'язки між атомами ртуті та галогена. Характер хімічного зв'язку залежить від повної енергії кристала та суми енергій усіх заповнених енергетичних зон. Багато цікавих аспектів хімічного зв'язку пов'язані з дефектами, спотвореннями кристалічної ґратки або домішками. Так як Hg–S є основними хімічними зв'язками, то така інтерпретація структур відображає фізичні та хімічні властивості досліджуваних кристалів.

В структурах поліморфів  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  атоми ртуті є двовалентними, а валентні електрони розміщені на зовнішніх орбіталях в  $s$ -станах. Атоми сірки – шестивалентні, на зовнішніх орбіталях два електрони знаходяться в  $s$ -станах, а чотири в  $p$ -станах. Атомам галогена не вистачає одного електрона для остаточного заповнення зовнішньої орбіталі, і вони є найбільш хімічно активними.

Варто відмітити, що катіон  $\text{Hg}^{2+}$  володіє значною поляризуючою (деформуючою) дією за рахунок повністю заселеної 18-електронної оболонки ( $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$ ). Необхідно враховувати і додатковий ефект поляризації. Аніон, який легко деформується, може і сам створювати деформуючу дію на сильно деформований катіон. Це призводить до росту поляризації аніона. Додатковий ефект поляризації характерний для іонів, які мають заповнену 18-електронну оболонку, та зростає по підгрупі зверху

вниз: збільшується деформованість електронних оболонок за рахунок збільшення радіуса іона.

Проведено розрахунки поляризованості та сприйнятливості для поліморфів ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) –  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , використовуючи вирази 5.1–5.6. Показники заломлення, оптична діелектрична константа та коефіцієнт відбивання розраховуються з виразів 5.7–5.9. Всі розраховані параметри для кристалічних фаз ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) –  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [17, 29] представлені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4.

Розраховані параметри для поліморфів ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) –  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

| Тип зв'язку  | d, Å      | Z | V <sub>2</sub> ,eV | V <sub>3</sub> ,eV | γ    | α     | χ    | n    | R    |
|--|-----------|---|--------------------|--------------------|------|-------|------|------|------|
| α - Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |           |   |                    |                    |      |       |      |      |      |
| Hg—S   | 2.45      | 4 | 3.6                | 2.25               | 1.5  | 36    | 0.36 | 2.6  | 0.20 |
| Hg—Cl  | 2.92      | 4 | 2.6                | 3.34               | 1.5  | 8.34  | 0.08 |      |      |
| β - Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> |           |   |                    |                    |      |       |      |      |      |
| Hg—S   | 2.36-2.40 | 6 | 4.65               | 2.25               | 1.13 | 43.62 | 0.44 | 2.74 | 0.22 |
| Hg—Cl  | 2.70-3.64 | 6 | 2.65               | 3.34               | 1.13 | 7.69  | 0.08 |      |      |
| γ- Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  |           |   |                    |                    |      |       |      |      |      |
| Hg—S   | 2.44      | 6 | 4.46               | 2.25               | 1.13 | 42.23 | 0.42 | 2.70 | 0.21 |
| Hg—Cl  | 2.67-3.5  | 6 | 2.79               | 3.34               | 1.13 | 8.21  | 0.08 |      |      |

Співвідношення розрахованого значення показника заломлення для поліморфа  $\alpha$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$   $n_{\text{теор.}} = 2.6$  [17] до значення, отриманого з експеримента,  $n_{\text{екс.}} = 2.8$  [51] складає 0.93. Необхідно враховувати, що при проведенні експериментальних досліджень в реальних кристалах є наявність дефектів (дислокацій та домішок), а різниця між теоретичним та експериментальним значеннями показника заломлення є наслідком цих факторів. Експериментальні дослідження показників заломлення для поліморфів  $\beta$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\gamma$ - $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  не проводилися. Результати теоретичних розрахунків для цих кристалічних фаз можуть використовуватися в якості літературних даних при проведенні відповідних експериментів.

## Висновки до розділу 5

1. Вперше проведено оцінку показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для поліморфів ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) –  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  в рамках моделі зв'язуючих орбіталей, запропонованої Харрісоном. Розрахунки проведено для спектральної області, далекої від краю поглинання, де відсутня дисперсія показника заломлення.
2. Встановлено, що показники заломлення для поліморфів  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  рівні 2.60, 2.74, 2.70 та 2.3 відповідно, а значення коефіцієнтів відбивання складають 0.20, 0.22, 0.21 та 0.16. Результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються з наявними експериментальними даними.
3. Показано, що модель Харрісона можна використовувати для розрахунку рефрактивних властивостей кристалів родини кордероїту  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Отримані результати мають важливе значення для розуміння фізичних явищ в халькогалогенідах меркурію. Структурні та оптичні властивості кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  можуть використовуватися в моделюванні фізико-хімічних характеристик матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше на основі розрахунків зонних структур, повних та локальних парціальних густин електронних станів у рамках теорії функціонала густини в наближенні LDA та LDA+U проведено детальний аналіз топології формування енергетичних спектрів кристалів родини кордероїту. Для кубічних ізоструктурних кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  проведений теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронних спектрів та проаналізовано умови сумісності. Встановлено, що валентні зони кубічних халькогалогенідів ртуті за характером їх формування подібні і складаються з п'ятих відокремлених підзон. Дно зони провідності формується  $p$ -станами халькогенів та  $s$ -станами ртуті, а вершина валентної зони має складний гібридний характер, обумовлений взаємодією  $p$ -станів аніонів, які входять до складу досліджуваних сполук.
2. Встановлено, що кубічні халькогалогеніди ртуті типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  є непрямозонними напівпровідниками. Згідно результатів розрахунків в наближенні LDA ширина забороненої зони для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  складає  $E_{gi} = 1.11$  eV ( $N \rightarrow \Gamma$ ),  $E_{gi} = 1.34$  eV ( $P-X' \rightarrow \Gamma$ ) та  $E_{gi} = 1.46$  eV ( $N \rightarrow \Gamma$ ) відповідно. Розраховані значення ширини забороненої зони в наближенні LDA+U для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  становлять  $E_{gi} = 2.628$  eV ( $N \rightarrow \Gamma$ ) та  $E_{gi} = 3.106$  eV ( $\Gamma-X' \rightarrow \Gamma$ ) та є близькими до експериментально визначених із досліджень краю фундаментального поглинання та дифузного відбивання світла. Встановлено, що заміна атомів халькогенів на більш легкі веде до збільшення ширини забороненої зони у ряді сполук:  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ .
3. Побудовано карти розподілу електронної густини заряду у кристалах типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  для різних кристалографічних площин. Встановлено, що в результаті взаємодії халькогенів та ртуті електронний заряд

перерозподіляється з атомів ртуті на атоми халькогенів уздовж ліній зв'язків Hg–X, забезпечуючи ковалентну складову хімічного зв'язку всередині октаедрів  $[\text{HgX}_2\text{Y}_4]$ . Іонний зв'язок Hg–Y реалізується між атомами ртуті та галогенами.

4. У результаті проведеного моделювання точкових дефектів з використанням наближення 32-атомних суперкомірок  $[2 \times 2 \times 1]$  досліджено вплив локальних деформацій на електронний спектр кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ . Встановлено, що наявність вакансій телуру та хлору змінює тип міжзонних переходів: дефектний кристал  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  є прямозонним напівпровідником. Акцепторний рівень, утворений вакансіями телуру, формує вершину валентної зони шляхом гібридизації  $p$ -орбіталей атомів телуру та хлору. Аніонні вакансії зміщують рівень Фермі в зону провідності, а донорний рівень, утворений  $p$ -орбіталями атомів телуру та  $s$ -орбіталями ртуті, формує дно зони провідності.
5. На основі першопринципних розрахунків динаміки ґратки для кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  в рамках теорії функціонала густини в наближенні GGA вперше проведено детальний теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей фононного спектра, загальної і парціальних густин фононних станів та встановлено правила відбору для раман-активних та ІЧ-активних коливних мод. Важливою структурною особливістю кубічних кристалів типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  є відсутність центра симетрії, що обумовлює активність коливних мод  $T$  симетрії як в спектрах комбінаційного розсіювання, так і в спектрах ІЧ-поглинання світла.
6. У результаті співставлення розрахунків динаміки ґратки з експериментальними спектрами комбінаційного розсіювання та інфрачервоного поглинання світла кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  встановлено якісне та кількісне узгодження теорії з експериментом, що дозволяє використовувати характеристичні смуги для подальшої ідентифікації кристалічних сполук типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  різної будови та складу.

7. Вперше на основі розрахунків електронних енергетичних спектрів проведено інтерпретацію експериментальних результатів по дослідженню оптичної активності у кристалах  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Встановлено кореляцію між існуванням явища оптичної активності та реалізацією прямих оптичних переходів, розраховано компоненти тензора гірації для кристала  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  ( $g = 9,1 * 10^{-4}$ ), проаналізовано зв'язок структурних особливостей кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  з механізмом появи гіротропії.
8. Запропоновано модель теоретичних розрахунків показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання для кристалів  $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  у рамках методу зв'язуючих орбіталей Харрісона. Розраховано рефрактивні характеристики досліджуваних кристалів в наближенні узагальненої одноелектронної моделі у спектральному діапазоні, далекому від краю власного поглинання. Отримано задовільну кореляцію між експериментальними даними та результатами теоретичних розрахунків. Показано, що модель Харрісона дозволяє оцінювати оптичні параметри сполук типу  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Puff H. Die Kristallstruktur von  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  / H. Puff, J. Kuster // Naturwissenschaften. – 1962. – V. 49, № 13. – P. 299.
2. Puff H. Polymorphie bei quecksilberschwefel-halogeniden / H. Puff, A. Harpain, K.-P. Hoop // Naturwissenschaften. – 1966. – V. 53, № 11. – P. 274.
3. Aurivillius K. An X-ray single crystal study of  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  / K. Aurivillius // Arkiv. Kemi. 1967. – V. 26, № 6. – P. 497–505.
4. Frueh A.J. Confirmation and refinement of the structure of  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  / A.J. Frueh, N. Gray // Acta Crystallogr. – 1968. – B24, № 1. – P. 156–157.
5. Durovic S. The crystal structure of  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  / S. Durovic // Acta Crystallogr. – 1968. – B24, № 12. – P. 1661–1670.
6. Nitsche R. Crystal growth and optical properties of mercury-telluro-chloride  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / R. Nitsche // Mater. Res. Bull. – 1972. – V. 7, № 7. – P. 679–683.
7. Структура і властивості кордероїтів / Ю.В. Ворошилов, В.О. Худолій, В.В. Панько, Ю.В. Мінець // XIV Укр. конф. з неорг. хім., Львів, Україна, 1996. – С. 130.
8. McCormack J.K. Kenhsuite,  $\gamma\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , a new mineral species from the McDermitt mercury deposit, Humboldt County, Nevada / J.K. McCormack, F.W. Dickson // Can. Mineral. – 1998. – V. 36, № 1. – P. 201–206.
9. Minets Yu.V. The Structures of Mercury Chalcogenhalogenides  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  / Yu.V. Minets, Yu.V. Voroshilov, V.V. Pan'ko // Abstr. of VIII Int. Conf. on Cryst. Chem. of Internet. Comp., Lviv, Ukraine, 2002. – P. 90.
10. Minets Yu.V. The structures of mercury chalcogenhalogenides  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  / Yu.V. Minets, Yu.V. Voroshilov, V.V. Pan'ko // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 367, № 1–2. – P. 109–114.
11. Получение и естественная оптическая активность кристаллов халькогалогенидов ртути / Ю.В. Ворошилов, З.П. Гадьмаши, В.Ю.

- Сливка, В.А. Худолий // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1981. – Т. 17, № 11. – С. 2022–2024.
12. Структурные особенности гиротропных кристаллов халькогалогенидов ртути / В.Н. Довгошей, В.М. Мица, М.И. Головей, В.С. Герасименко // УФЖ. – 1985. – Т. 30, № 11. – С. 1721–1722.
  13. Довгошей В.Н. Физические свойства халькогалогенидов ртути типа  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  / В.Н. Довгошей, М.И. Головей // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 30, № 1. – С. 93–99.
  14. Теоретико-груповий опис кристалічних сполук змінного складу / А.Я. Штейфан, О.В. Бокотей, І.М. Шкирта, І.І. Небола // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т. 5, № 2. – С. 339–348.
  15. Бокотей О.В. Дослідження симетрії коливного спектру кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, І.І. Небола // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. – Вип. 36. – С. 13–16.
  16. Бокотей О.В. Надпросторовий опис кристалічної структури типу  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / О.В. Бокотей, О.О. Бокотей, І.І. Небола // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2015. – Вип. 37. – С. 45–48.
  17. Theoretical study of structural features and optical properties of the  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  polymorphs / O.V. Bokotey, I.P. Studenyak, I.I. Nebola, Yu.V. Minets // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 660. – P. 193–196.
  18. First-principles calculations of phonons and Raman spectra in the  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  crystals / O.V. Bokotey, K.E. Glukhov, I.I. Nebola, A.A. Bokotey // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 669. – P. 161–166.
  19. Bokotey O.V. Investigation of gyrotropic properties for  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$  (X = Se, Te) crystals / O.V. Bokotey // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 678. – P. 444–447.

20. Manifestation of point defects in the electronic structure of  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  crystals / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, A.A. Bokotey, I.I. Nebola // Ukr. J. Phys. – 2016. – V. 61, № 10. – P. 901–908.
21. Band structure and optical transitions in the  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  crystals / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, I.I. Nebola, A.A. Bokotey // J. Phys. Chem. Sol. – 2016. – V. 99. – P. 153–158.
22. Bokotey O.V. Theoretical calculations of refractive properties for  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  crystals / O.V. Bokotey // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – 11:251.
23. Theoretical-group description of some crystal structures with variable composition / A.Ya. Shteyfan, O.V. Bokotey, I.P. Shkirta, I.I. Nebola // Materials of International meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM'2006). Uzhhorod, Ukraine, 9–12 October 2006. – P. 219–220.
24. Bokotey O.V. The description of structure and symmetry of a phonon spectrum of crystals  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  by using the superspace symmetry concept / O.V. Bokotey, I.I. Nebola // The 3<sup>th</sup> Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. Uzhhorod, Ukraine, 26–27 November 2010. – P. 42.
25. Bokotey O.V. An influence of structural features on optical properties of mercury chalcogenhalogenides  $\text{Hg}_3\text{X}_2^{\text{VI}}\text{Hal}_2^{\text{VII}}$  / O.V. Bokotey // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2015). Lviv, Ukraine, 26–29 August 2015. – P. 320.
26. Bokotey O.V. Influence of defects on the band structure of  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  (X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I) crystals / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, I.I. Nebola // The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, Ukraine, 12–15 September 2015. – P. 69.
27. Bokotey O.V. Refractive index-band gap interrelation in  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  (X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I) crystals / O.V. Bokotey, I.I. Nebola // The XX<sup>th</sup> International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Lviv, Ukraine 12–15 September 2015. – P. 70.
28. Bokotey O.V. Electronic structure of mercury chalcogenhalogenides  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, I.I. Nebola // Ukrainian-

- German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. Kyiv, Ukraine, 21-25 September 2015. – P. 139.
29. Bokotey O.V. Refractive index behavior of mercury chalcogenhalogenides  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  / O.V. Bokotey // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. Kyiv, Ukraine, 21–25 September 2015. – P. 140.
  30. Bokotey O.V. Studies of nonlinear optical properties for  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) gyrotropic crystals / O.V. Bokotey, I.P. Studenyak, I.I. Nebola // IV International Conference Nanobiophysics 2015: Fundamental and Applied Aspects. Kyiv, Ukraine, 1–4 October 2015. – P. 69.
  31. Bokotey O.V. Comparable calculations of  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  crystals band structure / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, I.I. Nebola // Materials of International meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM-4'2015). Uzhhorod, Ukraine, 12–16 October 2015. – P. 67.
  32. Bokotey O.V. Phonon spectra of  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$  crystals / O.V. Bokotey, K.E. Glukhov, I.I. Nebola // Materials of International meeting «Clusters and Nanostructured Materials» (CNM'4). Uzhhorod, Ukraine, 12–16 October 2015. – P. 68.
  33. Bokotey O.V. Single-particle excitations and group-theoretical description of  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$  crystals / O.V. Bokotey, I.I. Nebola // The 5<sup>th</sup> Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. Uzhhorod, Ukraine, 26–27 October 2015. – P. 28.
  34. Bokotey O.V. Chemical bonding in crystals with corderoite structure / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, I.I. Nebola // The 5<sup>th</sup> Seminar Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. Uzhhorod, Ukraine, 26–27 October 2015. – P. 29.
  35. Bokotey O.V. Pockels effect in the  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  polymorphs / O.V. Bokotey // International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2016). Lviv, Ukraine, 24–27 August 2016. – P. 379.

36. Structural, electronic and optical features of  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  crystal / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, O.O. Bokotey, I.I. Nebola // VIII Ukrainian-Polish Scientific and Practical Conference Electronics and Information Technologies (ELIT-2016). Lviv–Chynadiyevo, Ukraine, 27– 28 August 2016. – P. 218.
37. Bokotey O.V. Lattice dynamics of the  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  polymorph / O.V. Bokotey, I.I. Nebola // VII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-7). Dnipro, Ukraine, 26–30 September 2016. – P. 203–204.
38. Bokotey O.V. Symmetry aspects of optical activity for  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  crystals / O.V. Bokotey // 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016). Tbilisi, Georgia, 24–27 October 2016. – P. 32.
39. The impact of vacancy defects on the electronic structure of  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  crystals / O.V. Bokotey, V.V. Vakulchak, O.O. Bokotey, I.I. Nebola // 4th International Conference «Nanotechnologies» (Nano-2016). Tbilisi, Georgia, 24–27 October 2016. – P. 34.
40. Бокотей О.В. Оптичні фонони в кристалах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / О.В. Бокотей, І.І. Небола // 6-й Семінар сегнетоелектричних та суперіонних систем. Ужгород, Україна, 17-18 листопада 2016. – С. 79–80.
41. Фазовые равновесия в системе  $\text{HgSe-HgTe-HgCl}_2$  / В.В. Панько, В.А. Худолий, М.Ю. Стецович, Ю.В. Ворошилов // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 3. – С. 232–233.
42. Панько В.В. Системы  $\text{HgSe(Te)-HgGa}_2$  / В.В. Панько, В.А. Худолий, Ю.В. Ворошилов // Журн. неорг. хим. – 1989. – Т. 34, № 9. – С. 2331–2335.
43. Фазовые равновесия в системах  $\text{HgS(Se)-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  / В.В. Панько, Ю.В. Ворошилов, В.А. Худолий, М.С. Шелемба// Журн. неорг. хим. – 1996. – Т. 41, № 10. – С. 1731–1733.

44. Фазовые равновесия в системах  $\text{HgS-HgSe-HgCl}_2(\text{Br}_2)$ / В.А. Худолий, В.В. Панько, М.С. Шелемба и др. // Журн. неорг. хим. – 1993. – Т.38, № 9. – С. 1584–1586.
45. Phase equilibria in the  $\text{HgSe-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  system and crystal structure of  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Br}_2$  and  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$  / Yu.V. Minets, Yu.V. Voroshilov, V.V. Pan'ko, V.A. Khudolii // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 365, № 1–2. – P. 121–125.
46. Фазові рівноваги в системах  $\text{HgS}(\text{Se,Te})\text{-HgCl}_2(\text{Br}_2,\text{I}_2)$  і кристалічна структура сполук / Ю.В. Ворошилов, В.В. Панько, В.К. Печарський, В.О. Худолий // Науковий Вісник Львівського університету. Серія Хімія. – 1994. – Вип. 33. – С. 11–24.
47. Фазовые равновесия в системе  $\text{HgS-HgTe-HgBr}_2$  и кристаллическая структура соединений  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Hg}_3\text{TeBr}_4$  / Ю.В. Ворошилов, В.А. Худолий, В.В. Панько, Ю.В. Минец // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1996. – Т. 32, № 12. – С. 1466–1472.
48. Худолий В.А. Фазовые равновесия в системе  $\text{HgTe-HgCl}_2\text{-HgBr}_2$  / В.А. Худолий, В.В. Панько, Ю.В. Ворошилов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 396–398.
49. Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системе  $\text{HgS-HgTe-HgCl}_2$  и кристаллическая структура соединений  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_3\text{TeCl}_4$  / Ю.В. Ворошилов, В.А. Худолий, В.В. Панько // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 287–293.
50. Wiedemeier H. The temperature-composition phase diagram of the  $\text{HgTe-HgI}_2$  pseudobinary system on the  $\text{HgTe}$  rich side / H. Wiedemeier, M. Hutchins // Z. Anorg. Allgem. Chem. – 1996. – V. 622. – P. 15–163.
51. Бацанов С.С. Синтез и физико-химическое изучение галогенхалькогенидов ртути / С.С. Бацанов, В.Н. Коломийчук, С.С. Дербенева, Р.С. Эренбург // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1973. – Т. 9, № 7. – С. 1098–1104.

52. Beck J. Synthesis and crystal structure of  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  and  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$ . New members of  $\text{Hg}_3\text{E}_2\text{X}_2$  family / J. Beck, S. Hedderich // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 151, № 1. – P. 73–76.
53. Carlsson E. The growth of  $\text{HgS}$  and  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  single crystals by a vapour phase method / E. Carlsson // J. Crystal Growth. – 1976. – V. 1, № 5. – P. 271–277.
54. Rau H. Crystal syntheses and growth in strong acid solutions under hydrothermal conditions / H. Rau, A. Rabenau // Solid State Communications. – 1967. – V. 5, № 5. – P. 331–332.
55. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства) / Д.М. Берча, Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Сливка, И.Д. Туряница. – Львов: Выща школа, 1983. – 184 с.
56. Борисов С.В. Модульный принцип в структурообразовании оксо- и халькогалогенидов ртути / С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина // Журн. структ. хим. – 2001. – Т. 42, № 3. – С. 516–523.
57. The crystal structure of synthetic radtkeite,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  / N.V. Pervukhina, V.I. Vasil'ev, D.Yu. Naumov [et al.] // Can. Mineral. – 2004. – V. 42, № 1. – P. 87–94.
58. Crystal chemistry of mercury sulfohalides of composition  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Hal}_2$  (Hal: Cl, Br). II. Crystal structures of two polymorphic modifications of  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_{2-x}\text{Cl}_x$  ( $x=0.5$ ) / N.V. Pervukhina, V.I. Vasil'ev, S.A. Magarill [et al.] // Can. Mineral. – 2006. – V. 44. – P. 1247–1255.
59. Кристаллохимия природных и синтетических оксо- и халькогалогенидов ртути / С.А. Магарилл, Н.А. Пальчик, Н.В. Первухина [и др.] // Нац. кристаллохим. конф., Черногоровка, Россия, 1998. – Ч. 1 – С. 37.
60. Мінець Ю.В. Взаємодія та кристалічна структура сполук в системах  $\text{HgS}(\text{Se}, \text{Te})\text{-HgBr}_2\text{-HgI}_2$  / Ю.В. Мінець. – Дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / ЛНУ. – Львів, 2005. – 103 с.

61. Гадьмаши З.П. Край поглощения монокристаллов  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / З.П. Гадьмаши, Л.М. Сусликов // ФТТ. – 1984. – Т. 26, № 2. – С. 592–594.
62. Особливості краю власного поглинання монокристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / З.П. Гадьмаші, Л.М. Сусліков, В.В. Панько [та ін.] // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2000. – Вип. 7. – С. 28–31.
63. Оптические фононы в кристаллах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  / З.П. Гадьмаши, Л.М. Сусликов, Ю.В. Ворошилов [и др.] // ФТТ. – 1985. – Т. 27, № 2. – С. 566–570.
64. Глушков В.Ф. Эффективность упругооптического взаимодействия в материалах / В.Ф. Глушков // Изв.АН СССР. Неорган. матер. – 1976. – Т. 12, № 4. – С. 717–721.
65. Сусликов Л.М. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах / Л.М. Сусликов, В.Ю. Сливка, М.П. Лисица. – К.: Интерпресс, 1998. – 293 с.
66. Леонова Т.М. О фототропных свойствах сульфоиодида ртути / Т.М. Леонова, В.В. Свиридов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1969. – Т. 5, № 7. – С. 1194–1199.
67. Леонова Т.М. Фотохромные сульфидо- и селенидобромиды ртути / Т.М. Леонова, В.В. Свиридов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1974. – Т. 10, № 9. – С. 1603–1609.
68. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая [и др.]. – М.: Наука, 1967. – 176 с.
69. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы / Ю.В. Карякин. – М. – Л.: Госхимиздат, 1947.
70. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – V.136, № 3. – P. B864–B871.
71. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.

72. Contribution of lone-pairs to birefringence affected by Pb(II) coordination environment: A DFT investigation / Q. Jing, Z. Yang, S. Pan, D. Xue // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – 00. – P.1–3.
73. Simulated pressure-induced blue-shift of phase-matching region and nonlinear optical mechanism for K<sub>3</sub>B<sub>6</sub>O<sub>10</sub>X (X=Cl, Br) / B. Zhang, M.-H. Lee, Z. Yang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106. – P. 031906.
74. PbBa(BO)Cl: A material with large SHG enhancement activated by Pb-chelated BO groups / X. Dong, Q. Jing, Y. Shi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 9417.
75. Bachelet G.B. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter // *Phys. Rev.* – 1982. – V. 26, № 8. – P. B4199–B4228.
76. Hartwigsen C. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn / C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter // *Phys. Rev.* – V. 58, № 7. – P. B3641–B3662.
77. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, № 11. – P. 2745–2779.
78. Barbiellini B. Effects of gradient corrections on electronic structure in metals / B. Barbiellini, E.G. Moroni, T. Jarlborg // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1990. – V. 2. – P. 7597–7611.
79. Barbiellini B. A spin-polarized scheme for obtaining quasi-particle energies within the density functional theory / B. Barbiellini, A. Bansil // *J. of Phys. Chem. Sol.* – 2005. – V. 66. – P. 2192–2196.
80. Barbiellini B. Dyson orbitals, quasi-particle effects and Compton scattering / B. Barbiellini, A. Bansil // *J. of Phys. Chem. Sol.* – 2004. – V. 65. – P. 2031–2034.
81. Ceperley D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45, № 7. – P. 566–569.

82. Perdew J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A.A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23, № 10. – P. 5048–5079.
83. Chadi D.J. Special Points in the Brillouin Zone / D.J. Chadi, M.L. Cohen // *Phys. Rev.* – 1973. – V. 8, № 12. – P. B5747–B5753.
84. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev.* – 1976. – V. 13, № 12. – P. B5188–B5192.
85. Optical Spectra and Band Structure of  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $x = 0.333, 0.250, 0.200, 0.167$ ) Single Crystals: Experiment and Theory / A.H. Reshak, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, H. Kamarudin // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117. – P. 15220–15231.
86. Linear and Nonlinear Optical Susceptibilities and the Hyperpolarizability of Borate  $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$  Single-Crystal: Theory and Experiment / A.H. Reshak, X. Chen, S. Auluck [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2013. – B117. – P. 14141–14150.
87. Dispersion of Linear, Nonlinear Optical Susceptibilities and Hyperpolarizability of  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$  (o-Methoxydicyanovinylbenzene) Crystals / A.H. Reshak, H. Kamarudin, I.V. Kityk, S. Auluck // *J. Phys. Chem.* – 2012. – B.116. – P. 13338–13343.
88. Reshak A.H. Acentric Nonlinear Optical 2,4-Dihydroxyl Hydrazone Isomorphic Crystals with Large Linear, Nonlinear Optical Susceptibilities and Hyperpolarizability / A.H. Reshak, H. Kamarudin, S. Auluck // *J. Phys. Chem.* – 2012. – B116. – P. 4677–4683.
89. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп / О.В. Ковалев. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
90. Эварестов Р.А. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. / Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов. – Л.: Изд-во Ленингр. Ун-та, 1987. – 375 с.

91. Эварестов Р.А. Применение метода расширенной элементарной ячейки в теории твердого тела. Теоретико-групповые методы в физике / Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов – СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та., 1980. – Т.1.– С. 82–90.
92. De Wolff P.M. The superspace groups of incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation / P.M. De Wolff, T. Janssen, A. Janner // Acta. Cryst. – 1981. – V. A37. – P. 625–636.
93. Janssen T. Superspace groups and representations of ordinary space groups: alternative approaches to the symmetry of incommensurate crystal phases / T. Janssen, A. Janner // Physica A. – 1984. – V. 126. – P.163–176.
94. ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties / X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade [et al.] // Computer Physics Communications. – 2009. – V. 180. – P. 2582–2615.
95. Gonze X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: implementation of a conjugate-gradient algorithm / X. Gonze // Phys. Rev. – 1997. – B. 55. – P. 10337.
96. Gonze X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory / X. Gonze, C. Lee // Phys. Rev. – 1997. – B. 55 (16). – P. 10355.
97. Gonze X. Dielectric tensor, effective charges and phonons in  $\alpha$ -quartz by variational density functional perturbation theory / X. Gonze, D.C. Allan, M.P. Teter // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – P. 3603–3606.
98. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors / P. Giannozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni // Phys. Rev. – 1991. – B. 43 (9). – P. 7231–7242.
99. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / А. Пуле, Ж.-П. Матье [пер. с фр. под ред. Г.Н. Жижилина]. – М.: Мир, 1973. – 437 с.

100. Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела / Г. Штрайтвольф. – М.: Мир, 1971. – 262 с.
101. Нокс Р. Симметрия в твердом теле / Р. Нокс, А. Голд. – М.: Наука, 1970. – 424с.
102. Кизель В.А. Гиротропия кристаллов / В.А. Кизель, В.И. Бурков. – М.: Наука, 1980. – 303 с.
103. Бокуть Б.В. К феноменологической теории естественной оптической активности / Б.В. Бокуть, А.Н. Сердюков // ЖЭТФ. – 1971. – Т. 61, № 5. – С. 1808–1813.
104. Агронович В.М. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов / В.М. Агронович, В.Л. Гинсбург. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
105. Vlokh O.G. Parametric crystal optics of nonmagnetic ferroics / O.G. Vlokh // J. Cond. Mat. Phys. – 1998. – V. 1, № 2 (14). – P. 339–356.
106. Optical Activity Enhanced by Strong Inter-molecular Coupling in Planar Chiral Metamaterials / T.T. Kim, S.S. Oh, H.S. Park [et al.] // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – P. 5864.
107. Optical activity of chirally distorted nanocrystals / N.V. Tepliakov, A.S. Baimuratov, A.V. Baranov [et al.] // J. Appl. Phys. – 2016. – V. 119. – P. 194302.
108. Вустер У. Применение тензоров и теории групп для описания физических свойств кристаллов / У. Вустер [пер. с англ. под. ред. Л.А. Шувалова]. – М.: Мир, 1977. – 383 с.
109. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография / Б.К. Вайнштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. – М.: Наука, 1981. – Т. 4. – 484 с.
110. Ландсберг Г.С. Оптика: Учебное пособие для физических специальностей / Г.С. Ландсберг. – М.: Наука, 1976. – 926 с.
111. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках / В.П. Грибковский. – Минск: Наука и техника, 1975. – 463 с.

112. Бокуть Б.В. К феноменологической теории поглощающих оптически активных сред / Б.В. Бокуть, А.Н. Сердюков, В.В. Шепелевич // Оптика и спектроскопия. – 1974. – Т. 37, № 1. – С. 120–125.
113. Harrison W.A. Tight-binding theory of the dielectric susceptibilities and transverse charges of insulators / W.A. Harrison // Phys. Rev. – 2006. – В. 74 (20). – P. 205101.
114. Harrison W.A. Elementary Electronic Structure. revised ed. Singapore / W.A. Harrison. – World Scientific, 2004. – 835 p.
115. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи / У. Харрисон. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – 381 с., Т. 2. – 332 с.
116. Baldereschi A. Mean-value point in the Brillouin Zone / A. Baldereschi // Phys. Rev. – 1973. – В 7 (12). – P. 5212–5215.