

УДК 548.1, 539.21

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ
ПРИМЕСНОГО ОДНОМЕРНОГО КРИСТАЛЛА**

© 2008 г.

М.О. Марычев, Е.В. Скопин, Е.В. Чупрунов

Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

marychev@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.07.2008

Рассмотрена модель примесного одномерного кристалла. Разработана методика расчета средней степени псевдоцентросимметричности как функции линейного масштаба фрагментов такого кристалла, а также степени псевдоцентросимметричности, усредненной по всему диапазону масштабов, как функции концентрации примеси. Выявлены наиболее общие закономерности поведения псевдоцентросимметричности примесного одномерного кристалла.

Ключевые слова: примесный кристалл, симметрия, псевдосимметрия.

Введение

Физические свойства кристаллов являются структурно- и симметрично-чувствительными. Симметрия кристалла определяет набор физических свойств, которые может иметь данный кристалл. Величины параметров, характеризующих физические свойства, которые могут наблюдаться у кристаллов с заданной симметрией, будут зависеть от их химического состава и атомной структуры. Наличие тех или иных операций симметрии запрещает проявление ряда свойств в кристаллах. Например, отсутствие центра инверсии запрещает такие свойства, как пьезоэлектрический, пьезоэлектрический, линейный электрооптический эффекты, эффект возбуждения второй оптической гармоники.

Предположим, что кристалл имеет симметрию, запрещающую проявление в нем некоторого физического свойства. Симметрия кристалла не является его неизменной характеристикой. Она может изменяться под действием различных факторов. Такими факторами, например, могут являться механические напряжения и деформации (как внешние, так и внутренние, возникающие в процессе роста кристалла), электрическое и магнитное поля, изменение температуры кристалла в целом или его неоднородный нагрев, дефекты структуры, а также ряд других внешних или внутренних воздействий и их комбинации.

Пусть изменившаяся благодаря этим факторам симметрия кристалла теперь будет разрешать физическое свойство, которое было запрещено прежней симметрией. Кроме этого, величины, характеризующие физические свойства, разрешавшиеся прежней симметрией кри-

сталла, могут при этом тоже испытывать изменения. Таким образом можно модифицировать свойства кристаллов. Можно предположить, что степень проявления свойства, обнаруживающегося в кристалле при изменении его симметрии, будет закономерно зависеть от степени отклонения симметрии кристалла от его первоначальной симметрии в некотором диапазоне степени такого отклонения. Для исследования таких закономерностей необходимо иметь методы, позволяющие характеризовать изменения симметрии количественно.

Обнаруживая связи симметричных и структурных особенностей кристаллов с их физическими свойствами, мы получаем возможность поиска необходимых для практических применений кристаллов не только экспериментальным методом проб и ошибок, но и путем обзора кристаллографических баз структурных данных.

Постановка задачи и цель работы

Целью исследований [1–5], проводимых в последние годы на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) и в Научно-образовательном центре «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ, является поиск общих закономерностей, связывающих нелинейно-оптические характеристики кристаллов с их структурными и симметричными особенностями.

Фундаментальный вопрос о такой возможной взаимосвязи нельзя считать вполне ясным. Это обусловлено, в частности, сложностью объектов исследования и принципиальным несовершенством моделей расчета нелинейно-опти-

ческих параметров материалов (кристаллы – системы с огромным числом взаимодействующих структурных единиц), недостатком прецизионных структурных данных для многих кристаллов, а также экспериментальными трудностями исследования нелинейно-оптических свойств. Исследование этого вопроса имеет важное прикладное значение, поскольку позволяет с использованием известных банков кристаллографических данных проводить целенаправленный поиск таких кристаллических материалов, структурные и симметричные данные которых могут предполагать наличие необходимых для приложений нелинейно-оптических характеристик.

Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла определяет эффект генерации второй оптической гармоники. Являясь тензором третьего ранга, она может быть не равна нулю только в кристаллах, не обладающих центром инверсии, и равна нулю в centrosимметричных кристаллах.

В случае небольших структурных искажений centrosимметричного кристалла можно предполагать наличие связи между величинами компонент соответствующих материальных тензоров и величиной, характеризующей отклонение атомной структуры кристалла от идеальной centrosимметричности.

Оценка степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии непосредственно связана с явлением псевдосимметрии кристаллов [6–9], когда часть электронной плотности кристалла инвариантна относительно изометрических операций, не содержащихся в его пространственной группе симметрии. При этом структура в целом относительно них может обладать высокой степенью инвариантности, но не строгой симметрией. Количественно псевдосимметрию конкретной структуры можно охарактеризовать величиной степени ее инвариантности (степени псевдосимметрии) [6, 9] относительно заданных операций, используя функционал

$$\eta_i = \frac{\int \rho(\vec{r}) \cdot \rho'(\vec{r}) \cdot dV}{\int \rho^2(\vec{r}) \cdot dV}, \quad (1)$$

где $\rho(\vec{r})$ – функция электронной плотности кристалла, $\rho'(\vec{r})$ – функция электронной плотности, преобразованная в соответствии с операцией \hat{i} , V – объем элементарной ячейки кристалла.

Максимальное значение степени псевдосимметрии (1) равно единице, причем тогда и толь-

ко тогда, когда операция \hat{i} принадлежит группе симметрии исследуемой структуры.

Таким образом, мы имеем инструмент для количественной оценки симметрии кристаллов. С точки зрения исследования структурной обусловленности квадратичной нелинейной восприимчивости кристалла нас будет интересовать псевдосимметрия его структуры по отношению к операции инверсии. При отклонениях структуры среды от centrosимметричного состояния симметричный запрет на генерацию второй оптической гармоники снимается, и в этом случае можно предположить, что значение квадратичной нелинейной восприимчивости будет закономерно зависеть от степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии. Например, можно ожидать, что при небольшом отклонении от centrosимметричности квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла будет монотонно возрастать.

Одним из способов изменения симметрии кристалла является легирование его примесными элементами в процессе роста. Можно предположить, что легирование может приводить к изменению степени centrosимметричности кристалла.

Исходя из вышесказанного, целью нашей работы является исследование наиболее общих закономерностей поведения псевдоцентросимметричности примесного кристалла.

Особый интерес представляет исследование псевдоцентросимметричности отдельных фрагментов кристаллической структуры, размер которых может изменяться от одной элементарной ячейки до нескольких тысяч ячеек. Иными словами, необходимо исследовать изменение как локальной (микроскопической), так и макроскопической симметрии. Такую постановку задачи можно обосновать следующим образом. Внешнее воздействие, которое используется для исследования физических свойств кристалла, можно характеризовать некоторым линейным масштабом. Например, производя одноосное однородное сжатие образца правильной формы, мы можем за масштаб такого воздействия принять линейные размеры образца. В случае световой волны, используемой для исследования оптических свойств кристалла, в частности для возбуждения второй оптической гармоники, за характерный линейный масштаб воздействия можно принять пространственный период световой волны, то есть длину волны. Итак, искомым масштаб может соответствовать либо характерному размеру области однородности воздействия, либо характерному размеру его неод-

нородности. Исследуя взаимосвязь симметричных характеристик кристалла и его физических свойств, мы можем предположить, что в первую очередь физические свойства будут коррелировать со степенью псевдосимметрии областей кристалла, имеющих линейный масштаб используемого воздействия. В случае световой волны с длиной ≈ 1 мкм, обычно используемой для возбуждения второй гармоники, нас будет интересовать в первую очередь степень псевдоцентросимметричности для фрагментов кристалла размером порядка 1 мкм, на длине которых умещается несколько тысяч элементарных ячеек кристалла.

Можно рассмотреть альтернативную ситуацию, при которой будет также важна зависимость симметричных характеристик кристалла от масштаба его фрагментов. Для определенности можно предположить, что внешнее воздействие имеет вид однородного поля, а размеры исследуемого кристаллического образца могут изменяться в очень широких пределах, начиная от наноразмерного зерна и заканчивая крупным монокристаллом. Очевидно, что величины измеряемых для микрзерна и крупного кристалла симметрично-чувствительных его свойств будут различны при прочих равных условиях из-за того, что могут оказаться различными степени инвариантности кристаллической структуры этих образцов.

Модель одномерного примесного кристалла и методика расчета степени его псевдоцентросимметричности

Для исследования общих закономерностей поведения псевдосимметрии примесного кристалла рассмотрим следующую модель. Пусть мы имеем прямую линию, на которой через одинаковые расстояния расположены атомы с одинаковыми порядковыми номерами Z_1 . Атомы будем считать точечными массами, а их волновые функции — неперекрывающимися. Такая бесконечная цепочка представляет собой некоторый одномерный идеальный кристалл, обладающий центросимметричной структурой.

В данную цепь атомов мы будем добавлять определенный процент атомов, обладающих порядковым номером Z_2 , отличным от Z_1 . Будем считать, что атомы примеси занимают позиции исходных атомов, то есть в примесном кристалле расстояния между соседними атомами остаются одинаковыми, равными расстоянию между соседними атомами исходного идеального кристалла. Позиции примесных атомов подчиняются равномерному распределению вероятностей, то есть примесь распределяется статистически

однородно. Расстояние между соседними атомами принимаем за единицу. Концентрацию примесных атомов обозначим через C . Рассматриваемая цепь в принципе бесконечна, но для практических расчетов можно ограничиться конечным, достаточно большим количеством атомов, которое обозначим через n . Тогда число примесных атомов будет рассчитываться путем умножения числа n на концентрацию примеси.

Рассчитаем степень псевдоцентросимметричности такой одномерной структуры для фрагментов различной длины, то есть для разных масштабов, начиная с фрагментов, состоящих из двух атомов. Далее увеличиваем длину фрагмента на единицу вплоть до цепочки длины $n - 1$ (целого кристалла). Введем следующие обозначения: a_i — массив значений порядковых номеров атомов данного фрагмента кристалла (здесь могут быть порядковые номера как исходных, так и примесных атомов), b_i — массив значений порядковых номеров атомов для фрагмента, полученного из исходного фрагмента путем операции инверсии относительно его геометрического центра. Индекс i нумерует атомы, начиная с левых концов фрагментов. Пусть длина фрагмента равна L , тогда индекс i изменяется в диапазоне от 1 до $L + 1$.

Поскольку рассматриваемая модель геометрическая по сути и мы считаем атомы точками, выражение (1) не будет применимо для расчета степени псевдосимметрии η . Поэтому воспользуемся следующим его аналогом:

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{L+1} a_i \cdot b_i}{\sum_{i=1}^{L+1} a_i^2}. \quad (2)$$

В случае с нечетным количеством атомов фрагмента точкой, относительно которой совершается инверсия, является центральный атом фрагмента, а если количество атомов четно, то точка инверсии лежит посередине между соседними атомами фрагмента, ближайшими к его центру. Если рассматриваемый фрагмент состоит из одинаковых атомов, то его степень псевдосимметрии (2) равна единице. В случае симметричного (с учетом порядковых номеров) расположения атомов относительно центра фрагмента величина псевдоцентросимметричности η будет также равна единице. Если фрагмент имеет исходные и примесные атомы, расположение которых несимметрично относительно центра фрагмента, то псевдосимметрия станет меньше единицы.

Фрагменты, состоящие из числа атомов, меньшего n , могут размещаться вдоль всего кристалла различными способами. Поскольку

степень псевдосимметрии одного конкретного фрагмента заданной длины L не характеризует псевдосимметрию кристалла в целом, в том числе и его симметрию на этом линейном масштабе, мы будем рассматривать все фрагменты длины L , которые можно разместить в пределах заданного одномерного кристалла. Обозначим их число через N_L . Расчет псевдоцентросимметричности производится для всех фрагментов заданной длины L с использованием (2). Первое положение фрагмента находится на левом конце кристалла, и далее рассматриваются фрагменты этой же длины, расположенные каждый раз на единицу длины правее. Эта процедура проводится для фрагментов всевозможных размеров, начиная с единичного (два атома) и заканчивая фрагментом, совпадающим с целым кристаллом.

В конкретной реализации примесного одномерного кристалла с заданной концентрацией примеси C атомы примеси занимают определенные позиции. Очевидно, что реализовать кристалл с одной и той же концентрацией можно очень большим числом способов. Будем реализовывать K кристаллов (образцов) с заданной концентрацией примеси C и нумеровать эти однотипные образцы индексом k . Для каждого положения скользящего фрагмента длины L вычислим значение псевдоцентросимметричности и получим массив значений $\eta(C, L)_{j,k}$, где j изменяется от 1 до N_L , а k — от 1 до K . По массиву $\eta(C, L)_{j,k}$ мы найдем среднее его значение по всем возможным положениям фрагмента и по всем K образцам, которое будет оценкой степени псевдоцентросимметричности кристалла в целом на линейном масштабе L при фиксированной концентрации примеси C :

$$\eta(C, L) = \frac{1}{N_L \cdot K} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{N_L} \eta(C, L)_{j,k}. \quad (3)$$

Массив значений $\eta(C, L)$ удобно представлять как график зависимости усредненной по кристаллу степени псевдоцентросимметричности от линейного масштаба L , изменяющегося от 1 до $n - 1$.

Очевидно, что эквивалентные по точности результаты можно получить, взяв вместо K образцов длины $n - 1$ один образец длины $K(n - 1)$. Однако мы используем такой подход как иллюстрацию реальной экспериментальной ситуации, когда для повышения точности измерений используют несколько одинаковых образцов относительно небольшого размера.

Может оказаться полезной характеристика кристалла с заданной концентрацией примеси C степенью псевдоцентросимметричности, полу-

ченной путем усреднения массива значений $\eta(C, L)$ по всем масштабам L :

$$\eta(C) = \frac{1}{n - 1} \sum_{L=1}^{n-1} \eta(C, L). \quad (4)$$

Полученную функцию $\eta(C)$ также можно представлять графически для различных соотношений порядковых номеров атомов Z_1 и Z_2 .

Инверсия совершается над фрагментами как с четным, так и с нечетным количеством атомов. В среднем, степень псевдоцентросимметричности у фрагментов с нечетным числом атомов будет выше, так как при инвертировании такой группы атомов центром инверсии будет центральный атом фрагмента, который совместится сам с собой, соответственно повысив степень псевдосимметрии. За счет этого на графике степени псевдосимметрии η как функции масштаба L появляется характерная зигзагообразность. Чтобы получить гладкий график, удобный для анализа, мы отображаем на нем величины псевдосимметрии, усредненные по двум значениям псевдосимметрии, соответствующим парам соседних значений длин L .

Результаты и их обсуждение

Были рассчитаны зависимости псевдоцентросимметричности, усредненной по всем положениям фрагментов и по всем однотипным образцам (см. (3)), для одномерного примесного кристалла от масштаба L при различных концентрациях примеси. При этом были рассмотрены два принципиальных случая — условно, «легкой примеси» и «тяжелой примеси», когда порядковый номер примесного атома соответственно значительно меньше или значительно больше порядкового номера атома исходного вещества кристалла. Использовались соотношения порядковых номеров Z_1/Z_2 , равные 5 и 0.2. На рис. 1 показаны некоторые из полученных таким образом зависимостей, демонстрирующие различное при разных концентрациях примеси поведение псевдоцентросимметричности при изменении масштаба L , для случая «легкой примеси».

На рис. 1 видно, что псевдоцентросимметричность с ростом L стремится к различным значениям для разных концентраций примеси. В началах этих графиков функция псевдоцентросимметричности показывает более сложное поведение, причем немонотонное в некотором диапазоне концентраций. Пример последней ситуации виден на рис. 1 при $C = 60\%$.

Установление постоянных значений псевдоцентросимметричности на рис. 1 происходит

достаточно быстро, то есть при сравнительно небольших значениях L . По-видимому, здесь можно говорить о некотором небольшом характерном масштабе L^* (на рис. 1 $L^* \approx 50$), разделяющем симметрические особенности крупного кристалла и сравнительно мелких его кристаллических зерен. Экстраполируя данную ситуацию на случай реального трехмерного примесного кристалла, можно предположить, что проявление симметрично-чувствительных физических свойств такого кристалла будет различным при измерениях этих свойств на сравнительно крупном монокристаллическом образце и на порошковом образце, зерна которого меньше характерного переходного масштаба L^* . Ожидаемое различие в измеряемых величинах

свойств будет, следовательно, частично связано с различной степенью псевдосимметричности крупного образца и небольшого фрагмента структуры, каковым и является микрозерно. Зависимости псевдоцентросимметричности от L для случая «тяжелой примеси» в целом аналогичны рассмотренным данным для «легкой примеси».

Также были получены зависимости усредненной по всем масштабам псевдоцентросимметричности одномерного примесного кристалла (см. (4)) от концентрации примеси при различных соотношениях порядковых номеров атомов исходного вещества Z_1 и примеси Z_2 . Для расчетов были выбраны следующие соотношения Z_1/Z_2 : 1/100, 2/100, 5/100, 10/100,

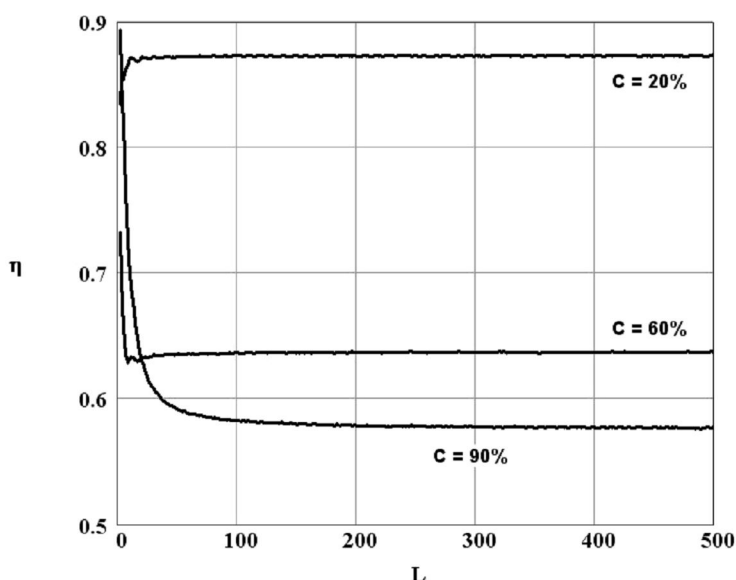


Рис. 1. Зависимости псевдоцентросимметричности одномерного примесного кристалла от масштаба фрагмента L . Случай «легкой примеси», $Z_1/Z_2 = 5$, $n = 500$, $K = 200$

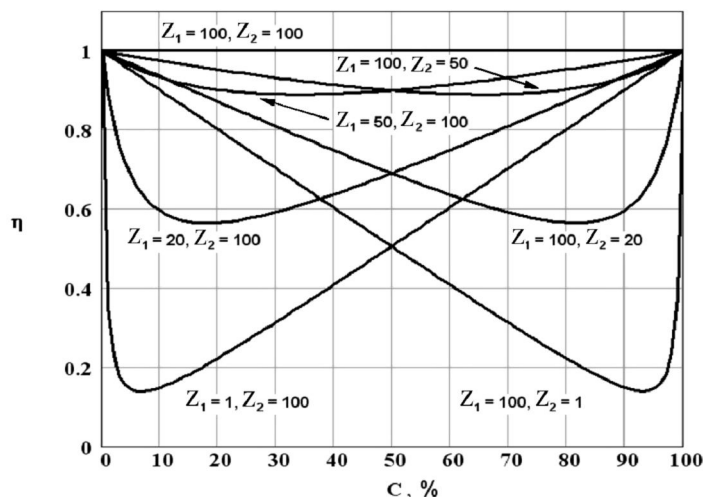


Рис. 2. Сводная диаграмма зависимостей усредненной псевдоцентросимметричности одномерного примесного кристалла от концентрации примеси при различных соотношениях порядковых номеров атомов исходного вещества Z_1 и примеси Z_2

20/100, 30/100, 40/100, 50/100, 60/100, 70/100, 80/100, 90/100, 99/100, 100/100, 100/99, 100/90, 100/80, 100/70, 100/60, 100/50, 100/40, 100/30, 100/20, 100/10, 100/5, 100/2, 100/1. Прочие параметры имели значения: $n = 200$, $K = 20$. На рис. 2 приведена сводная диаграмма некоторых из полученных зависимостей, дающая достаточно полное представление о поведении псевдоцентросимметричности при различных значениях Z_1/Z_2 . На рис. 2 видно, что с ростом концентрации примеси степень псевдоцентросимметричности вначале понижается, достигает минимума при некоторой концентрации примеси, а затем начинает расти, что свидетельствует об упорядочении примесного кристалла при значительном содержании примеси.

На рис. 2 также видно, что минимумы псевдоцентросимметричности достигаются для различных соотношений Z_1/Z_2 при разных концентрациях примесных атомов, а значения псевдоцентросимметричности в минимумах также различны. На графиках рис. 3 и 4 приведены соответствующие зависимости. Как и ожидалось, данные рис. 3 показывают, что более сильные отклонения от центросимметричного состояния наблюдаются при экстремальных соотношениях порядковых номеров атомов. В связи с этим можно отметить, что, как видно на рис. 4, при таких экстремальных соотношениях, например, когда $Z_1/Z_2 = 0.01$ или 100, минимумы псевдоцентросимметричности достигаются при небольшой (7%) или, соответственно, зна-

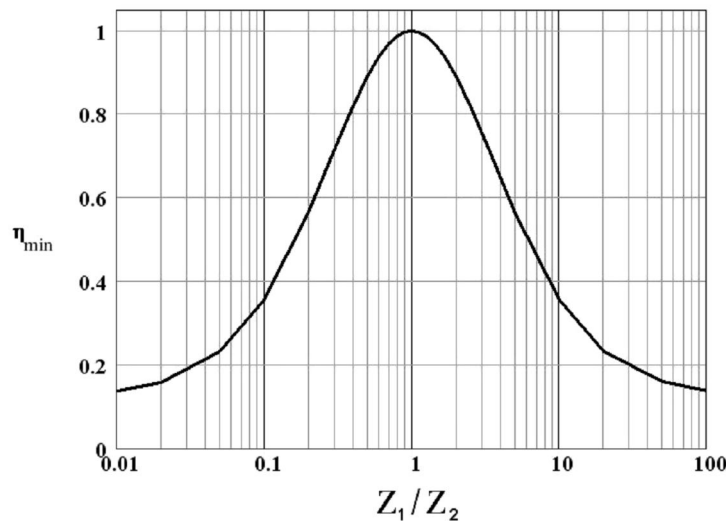


Рис. 3. Зависимость минимального значения псевдоцентросимметричности одномерного примесного кристалла от соотношения порядковых номеров атомов исходного вещества Z_1 и примеси Z_2

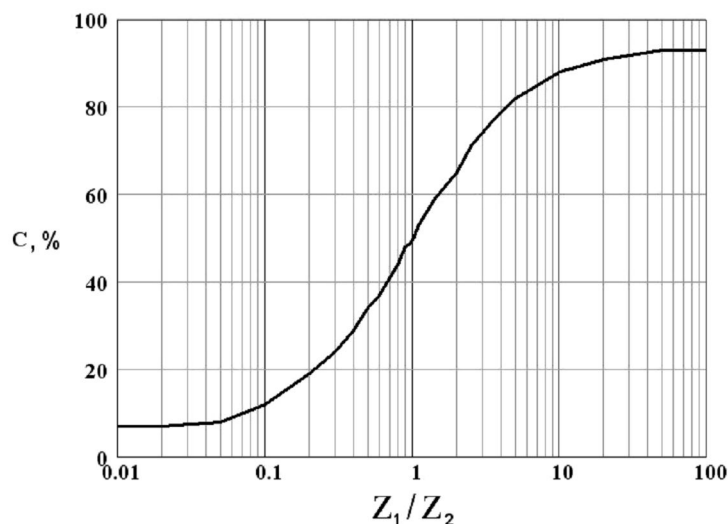


Рис. 4. Зависимость концентрации примеси, при которой достигается минимум псевдоцентросимметричности одномерного примесного кристалла, от соотношения порядковых номеров атомов исходного вещества Z_1 и примеси Z_2

чительной (93%) концентрациях примеси. Графики на рис. 3 и 4 имеют симметрию относительно точки $Z_1/Z_2 = 1$, что легко объяснимо — например, кристалл с содержанием C легкой примеси Z_2 эквивалентен кристаллу, у которого исходные атомы имеют порядковый номер Z_2 , а примесью являются тяжелые атомы Z_1 , концентрация которых равна $(100 - C)$, %. Функция на рис. 3 построена в диапазоне Z_1/Z_2 от 0.01 до 100. Легко понять, что при $Z_1/Z_2 \rightarrow 0$ и $Z_1/Z_2 \rightarrow \infty$ она стремится к значению $\eta_{\min} = 0$. Аналогично, функция на графике рис. 4 асимптотически стремится к 0% и 100% при $Z_1/Z_2 \rightarrow 0$ и $Z_1/Z_2 \rightarrow \infty$ соответственно.

В связи с анализом приведенных данных следует отметить, что определяющей ситуацию переменной при прочих равных условиях является отношение Z_1/Z_2 , а не абсолютные значения Z_1 и Z_2 . Это непосредственно следует из выражения (2), взятого для расчетов псевдосимметрии.

Заключение

Закономерности поведения псевдосимметрии, обнаруженные на модели одномерного примесного кристалла, могут являться основой для исследования и понимания связи псевдосимметрических характеристик и структуры реального трехмерного примесного кристалла, с

одной стороны, и связи его структуры и физических свойств, с другой стороны.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ведущих научных школ НШ-2192.2008.5.

Список литературы

1. Алексеев Е.В., Сулейманов Е.В., Чупрунов Е.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 36–40.
2. Иванов В.А., Иванов Н.Ю., Сомов Н.В. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Физика твердого тела. Выпуск 1(9). XXIV научные чтения им. акад. Н.В. Белова. 19–20 декабря 2005 г. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. С. 89–94.
3. Иванов В.А., Бурдов В.А., Иванов Н.Ю. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. № 2. С. 49–53.
4. Черная Т.С., Марычев М.О., Иванов В.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 6. С. 1092–1095.
5. Иванов В.А., Бурдов В.А., Марычев М.О. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 714–719.
6. Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 759.
7. Каткова М.Р., Крутов А.И., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 70.
8. Каткова М.Р., Носов С.С., Чупрунов Е.В. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 707.
9. Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 5–16.

STUDY OF PSEUDOSYMMETRY OF ONE-DIMENSIONAL CRYSTAL WITH AN IMPURITY

M.O. Marychev, E.V. Skopin, E.V. Chuprunov

The model of a one-dimensional crystal with an impurity has been considered. A procedure has been developed to calculate an average degree of pseudosymmetry as a function of a linear scale of the crystal fragments, as well as the degree of pseudosymmetry averaged over the whole scale range as a function of impurity concentration. The most general regularities of pseudosymmetry behaviour of the one-dimensional crystal with the impurity have been revealed.