

ДИНАМІКА ГРАТКИ ШАРУВАТОГО КРИСТАЛУ SnP_2S_6

Р.М. Євич, О.О. Грабар, Ю.М. Височанський

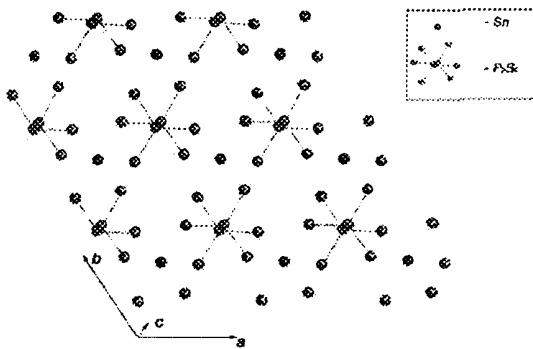
Інститут фізики та хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет, 88000,
Ужгород, вул. Підгірна, 46

В роботі представлені розрахунки динаміки ґратки шаруватого кристалу SnP_2S_6 . Розрахунки проводились в моделі жорстких іонів з використанням аксіально-симетричного силового поля. Параметри моделі підбирались шляхом найкращого узгодження отриманих частот в центрі зони Бріллюена з спектром комбінаційного розсіювання світла. Розраховано спектри фононів вздовж високосиметричних напрямків зони Бріллюена та пружні постійні, проаналізовано власні вектори коливань. Отримані результати порівнюються з аналогічними даними для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, аналізуються кількісні і якісні відмінності вигляду фононного спектру, форми нормальних коливань та пружних властивостей сполук.

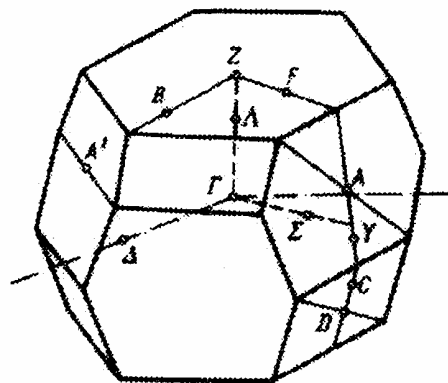
Вступ

Фосфоровмісні халькогеніди сімейства $\text{MM}'\text{P}_2\text{S}_6$ (M, M' – Sn, Pb, Cu, In, Cr, ..., X – S, Se) кристалізуються як в тримірних (3d) ґратках (прикладом є кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$), так і в шаруватих (2d) структурах (CuInP_2S_6). В цих матеріалах реалізуються різні типи спонтанного дипольного впорядкування: в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T_0 \approx 337\text{K}$ відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду [1], а в CuInP_2S_6 при $T_c \approx 315\text{K}$ спостерігається сегнетоелектричний перехід першого роду [2].

Цікаво співставити специфіку кристалічних полів, динаміку ґратки, динамічну нестійкість для 3d та 2d кристалічних структур, що формуються каркасом однакових аніонів $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$. Важливі відомості для співставлення можуть бути отримані при вивченні динаміки ґратки шаруватих кристалів SnP_2S_6 , що описуються просторовою групою R3 [3]. На мал.1 представлено структуру кристалу SnP_2S_6 , а на мал.2 – відповідну зону Бріллюена.



Мал.1. Структура шару кристалу SnP_2S_6 вздовж осі симетрії [3].



Мал.2. Зона Бріллюена для ромбоєдричної примітивної комірки з характеристичним кутом, меншим за 90° [4].

Згідно теоретико-груповому аналізу [5,6], довгохвильові нормальні коливання ґратки SnP_2S_6 розподіляються по незвідним представленням групи симетрії R_3 наступним чином: $\Gamma_{\text{опт}} = 8A + 8E$, $\Gamma_{\text{акуст}} = A + E$, а внутрішні коливання аніонів $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ розподіляються так: $\Gamma_{\text{внутр}} = 6A + 6E$. Важливо, що примітивна частина елементарної комірки SnP_2S_6 містить лише одну формульну одиницю і всі атоми знаходяться в досить високосиметричних позиціях C_3 . Це зумовлює хороші можливості аналізу коливного спектру кристалу SnP_2S_6 в порівнянні з досить складним спектром у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – тут у моноклінній примітивній комірниці містяться дві формульні одиниці. Метою даної роботи є вивчення динаміки ґратки кристалів SnP_2S_6 шляхом розрахунку коливного спектру в моделі жорстких іонів з використанням аксіально-симетричного силового поля та порівняння з експериментальними даними спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. На основі порівняння розрахованих фононних спектрів для кристалу SnP_2S_6 з даними про динаміку ґратки кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ аналізується специфіка міжатомних взаємодій в 3d та 2d структурах сполук сімейства $\text{MM}'\text{P}_2\text{S}_6$.

Модель розрахунку

Розрахунки динаміки ґратки проводились в моделі жорстких іонів з використанням аксіально-симетричного силового поля [7]. Вибір даної моделі зумовлений наявністю малої кількості експериментальних даних, а також тим, що даний підхід дає змогу не робити припущень щодо форми потенціалу, а підгоночні параметри мають простий фізичний зміст. У даному наближенні силова постійна взаємодії між атомами k та k' , що розділені l елементарними комірками, задається у виді:

$$\Phi_{\alpha\beta}(l, kk') = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2V_c} \left\{ A(l, kk') - B(l, kk') \times \frac{r_\alpha(l, kk')r_\beta(l, kk')}{|\vec{r}(l, kk')|^2} + \delta_{\alpha\beta} B(l, kk') \right\} \quad (1)$$

де

$$\Phi''(|\vec{r}(l, kk')|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2V_c} A(l, kk'), \quad (2)$$

$$\frac{\Phi'(|\vec{r}(l, kk')|)}{|\vec{r}(l, kk')|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2V_c} B(l, kk')$$

відповідно радіальна та тангенціальна силові постійні, $\vec{r}(l, kk')$ – радіус-вектор, що з'єднує атоми k та k' , $r_\alpha(l, kk')$ – α -компонента цього вектора, V_c – об'єм елементарної комірки. З (1) видно, що кожен зв'язок у кристалі характеризується двома постійними: $A(l, kk')$ і $B(l, kk')$. Проте не всі постійні $B(l, kk')$ є незалежними. Для того, щоб атоми знаходились в положенні рівноваги, необхідно, щоб величини $B(l, kk')$ задовольняли наступним умовам:

$$\sum_{kl} B(l, kk') r_\alpha(l, kk') = 0, \quad (3)$$

що виражають рівність сил, які діють на атом k' в α -напрямку, для всіх можливих значень k' та $\alpha=1,2,3$.

Також необхідно врахувати умови рівноваги комірки в цілому, тобто відсутності в комірниці внутрішніх напруг. Це задається накладанням в загальному випадку дев'яти умов на постійні $B(l, kk')$:

$$\sum_{kk'l} B(l, kk') r_\alpha(l, kk') r_\beta(l, kk') = 0 \quad (4)$$

Рівняння (3) та (4) дають змогу побудувати не тільки послідовну модель коливань системи, але й зменшити кількість підгоночних параметрів.

В розрахунках брались до уваги атом-атомні взаємодії між найближчими сусідами P - S, P - P, Sn - S, S - S, Sn - P, а також між другими сусідами P - S.

Взаємодії S - S враховувались як між атомами сірки з різних шарів структури, так і з одного шару, причому в шарі включалась взаємодія сірок, що належать одному і тому ж та різним аніонам (в площині та між площинами).

Для зменшення кількості підгоночних параметрів величина параметру $A(l, kk')$ для взаємодій атомів сірки вибиралась у виді:

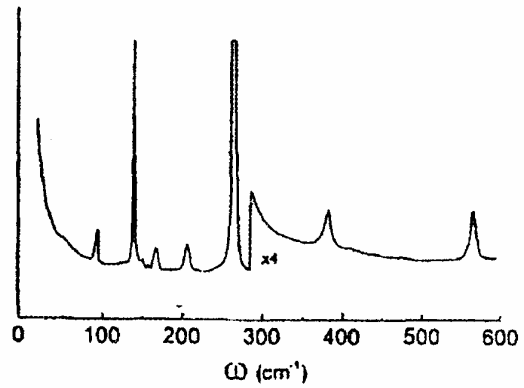
$$A(l, kk') = A_0 \exp^{-\alpha|l(l, kk')|}, \quad (5)$$

а параметри взаємодії однакових атомів з різницею у відстанях менше 3% вважались рівними. Дані припущення дали змогу зменшити кількість незалежних параметрів моделі до восьми: п'ять постійних $A(l, kk')$ для зв'язків P - S (перші та другі сусіди), P - P, Sn - S, Sn - P; дві постійні A_0 та α для зв'язків S - S; постійна $B(l, kk')$ для зв'язку P - P. Решта параметрів $B(l, kk')$ визначались з умов (3) та (4).

Результати розрахунків

Для розрахунків використовувалась розроблена нами програма, вхідними параметрами якої є координати атомів. Розраховані частоти фононів А-симетрії у центрі зони Бріллюена порівнювались з експериментальними даними, отрима-

ними методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла [8] (мал.3). Для мінімізації відхилень розрахованих частот від експериментальних використовувався вдосконалений симплексний метод [9].



Мал.3. Спектр комбінаційного розсіювання світла кристалом SnP₂S₆ в Y(ZZ)X геометрії [8].

Параметри міжатомного потенціалу, при яких знайдено найкраще узгодження розрахованих і експериментальних частот, наведені в табл.1. Вони добре корелюють з параметрами для сполук типу FePS₃ з роботи [10], в якій використовувалась аналогічна модель.

Табл.1. Параметри міжатомного потенціалу.

Зв'язок	B	A
S-S в площині	-0.003	8.9
S-S між площинами	0.005	6.9
S-S між шарами	0.000	7.1
P-S (перші сусіди)	0.036	161.3
P-S (другі сусіди)	-0.026	4.2
Sn-S	0.000	26.4
Sn-P	-0.003	76.1
P-P	0.128	212.6

В табл.2 наведено для порівняння значення розрахованих та експериментально визначених частот повносиметричних коливань. Всі частоти, за винятком № 6, добре узгоджені. Відмінність останньої полягає не тільки у

чисельному значенні, але і в характері атомних коливань, оскільки дане коливання проявляється як валентне коливання Р - Р зв'язків, а не як внутрішнє деформаційне.

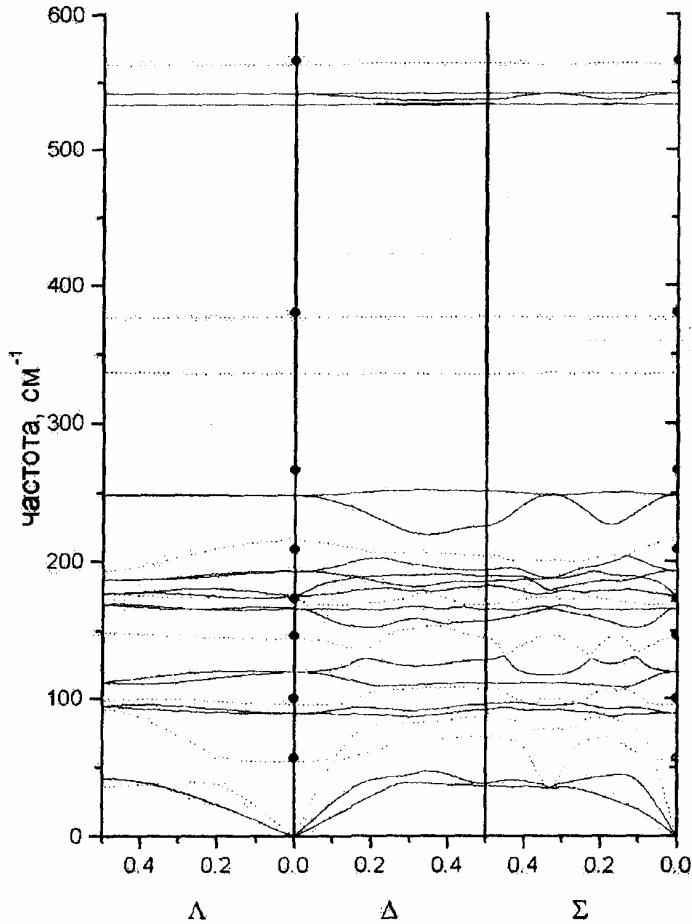
Табл.2. Експериментально визначені та розраховані частоти А-симетрії в центрі зони Бріллюена для кристалу SnP_2S_6 .

№	Частота експ, см^{-1}	Частота розр, см^{-1}
1.	57	55
2.	100	96
3.	146	144
4.	173	173
5.	209	215
6.	266	335
7.	380	376
8.	566	563

На мал.4 зображено розраховані спектри фононів кристалу SnP_2S_6 для трьох високосиметричних напрямків зони Бріллюена. Як і очікувалося, спостерігається слабка дисперсія в напрямку Λ , перпендикулярному до шарів структури, та складна дисперсійна картина для напрямків Δ і Σ , що лежать в площині шару. Для даної сполуки не спостерігається характерна для коливання типу хвилі згину дисперсія акустичних гілок, наявність якої можлива тільки у випадку сильної анізотропії взаємодій [11]. Це пояснюється тим, що силові постійні для взаємодій S-S з різних шарів та у шарі мають однаковий порядок величини, і, крім цього, взаємодія сірок з різних шарів більша за взаємодію між сірками з одного шару, але з різних площин. Наслідком цього є те, що поперечне акустичне коливання, яке поширюється в шарі і поляризоване перпендикулярно до шарів, має більшу енергію, ніж відповідне коливання, поляризоване в площині.

При аналізі власних векторів не виявлено можливості чіткого поділу коливань комплексу $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ на зовнішні

та внутрішні. Проте вдається виділити вклад в деякі окремі моди різних типів рухів атомів. Так, в моді з частотою 55 см^{-1} переважно вносять вклад трансляції олова та валентні коливання P-S зв'язків, 96 см^{-1} – лібрації аніона $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$, 144 см^{-1} – деформації S-P-S зв'язків, 377 см^{-1} – валентні коливання P-S зв'язків, 335 та 563 см^{-1} – валентні коливання P-P зв'язків. Порівнюючи характер коливань для мод з частотами 377 та 563 см^{-1} в кристалах SnP_2S_6 та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, видно перерозподіл вкладів від валентних коливань P-S та P-P зв'язків. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, в якому PS_3 піраміди є більш "витагнутими", жорсткість P-P зв'язку є меншою, ніж жорсткість P-S зв'язку. Тому вклад валентного коливання P-P зв'язку домінує для моди з частотою 377 см^{-1} , а P-S зв'язку – для моди з частотою 563 см^{-1} . Відповідно в кристалі SnP_2S_6 , де PS_3 піраміди є більш "плоскими", а зв'язок P - P жорсткіший за рахунок додаткової взаємодії між атомами сірки з різних пірамід PS_3 , співвідношення даних вкладів є протилежним.



Мал.4. Дисперсія фононів кристалу SnP_2S_6 вздовж високосиметричних напрямків; точки – експериментальні дані [8]; суцільні лінії – вітки, що мають E-симетрію в центрі зони; пунктирні лінії – вітки, що мають A-симетрію в центрі зони Бриллюена.

В табл.3 представлені розраховані пружні константи, що знайдені з фононного спектру розв'язком рівнянь Крістофеля [12]. Розрахована об'ємна стисливість складає $2.37 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$. Цікавим є той факт, що для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ експериментально визначена стисливість є більшою і складає $6.2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ при кімнатній температурі [13]. Таку відмінність можна пояснити щільною гексагональною упаковкою атомів сірки в шарах SnP_2S_6 при відносно слабкій взаємодії між шарами. Доказом цього є відношення "лінійна стисливість

перпендикулярно шарам" до "лінійна стисливість у шарі", яке складає 2.62. Тобто при переході від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до SnP_2S_6 , жорсткість кристалу в шарі зростає в декілька разів при порівняно незмінній жорсткості перпендикулярно шарам. Для порівняння наведемо розраховані максимальні значення швидкостей звуку для повздовжніх та поперечних фононів, відповідно: 3000, 2000 м/с для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [14]; 5200, 2400 м/с для кристалів SnP_2S_6 .

Слід заважити, що в використаній моделі не були враховані далекосяжні

кулонівські сили. Уточнення моделі з їх досліджень.
врахуванням буде предметом наступних

Табл.3. Розраховані пружні константи кристалу SnP₂S₆.

$C_{ij},$ 10^{10} Н/м^2	1	2	3	4	5	6
1	8.17	7.11	1.59	0.34	-0.06	0.00
2	7.11	8.17	1.60	-0.34	0.06	0.00
3	1.59	1.60	6.23	0.00	0.00	0.00
4	0.34	-0.34	0.00	1.67	0.00	0.06
5	-0.06	0.06	0.00	0.00	1.67	0.34
6	0.00	0.00	0.00	0.06	0.34	0.53

1. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства Sn₂P₂S₆. Свойства в окрестности точки Лифшица. – Львов: Ориана-Нова, 1994. – 264 с.
2. A. Simon, I.Ravez, V.Maisonneuve, C.Payen, V.B.Cajipe// Chem. Mater.-1994.-V.6, No9.-P.1575-1580.
3. Z. Wang, R.D. Willett, R.A. Laitinen, D.A. Cleary// Chem. Mater. – 1995. – 7. – P.856-858.
4. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. – М.: Наука, 1986. – 368с.
5. Yu.M.Vysochanskii// Ferroelectrics. – 1998. – vol. 218. – С.275-282.
6. Yu.M.Vysochanskii, A.A.Molnar, V.A.Stephanovich, V.B.Cajipe, X.Bourdon// Ferroelectrics.- 1999.- V.226. – P.243-261.
7. Brüesch P. Phonons: Theory and Experiments. I. Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces. – Berlin: Springer-Verlag, 1982. – 261p.
8. Yu.M. Vysochanskii, V.A. Stephanovich, A.A. Molnar, V.B. Cajipe, X. Bourdon// Phys. Rev. B. – 1998. – vol. 58, N 14. – P.9119-9124.
9. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 957с.
10. M. Bernasconi, G.L. Marra, G. Benedek, L. Miglio, M. Jouanne, C. Julien, M. Scagliotti, M. Balkanski// Phys. Rev. B. – 1988. – vol. 38, N17. – P.12089-12099.
11. Косевич А.М. Механическая теория кристаллических решеток. – М.: Наука, 1982. – 342 с.
12. Най Дж.. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц. Пер. с англ. – М.: Мир 1970. – 382с.
13. А.Г. Сливка, Е.И. Герзанич, П.П. Гуранич, В.С. Шуста, В.М. Кедюлич// ФТТ. – 1996. – т. 38, №7. – С.2155-2158.
14. А.А. Грабар, Р.М. Евич, Ю.М. Высочанский// Кристаллография. – 2000. – Т. 45, №5. – С.804-808.

LATTICE DYNAMICS OF LAYERED SnP_2S_6 CRYSTALS

R.M. Yevych, A.A. Grabar, Yu.M. Vysochanskii

Institute for Solid State Physics and Chemistry of

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Pidhirna str., 46

The lattice dynamic calculations for the layered SnP_2S_6 crystals are presented. The calculations were carried out in the framework of a rigid ions model with axially symmetric force constants. The parameters of the model have been fitted on the Raman scattering data. The phonon dispersion curves along the symmetry direction of the Brillouin zone and elastic constants were calculated, and the eigenvectors of the normal vibrations were also analyzed. Obtained results were compared with analogous data for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal with three-dimensional structure.



Руслан Методієвич Євич – аспірант кафедри фізики напівпровідників УжНУ

Народився в 1977 р., в 2000 р. закінчив фізичний факультет Ужгородського державного університету



Олександр Олександрович Грабар – доцент кафедри фізики напівпровідників УжНУ, завідувач відділом НДІ ФХТТ

Народився в 1956 р., в 1978 р. закінчив фізичний факультет Ужгородського державного університету. Кандидатську дисертацію захистив у 1985 р. Кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник



Юліан Миронович Височанський – проректор з наукової роботи УжНУ, директор НДІ ФХТТ, професор кафедри фізики напівпровідників

Народився у 1953 р. Кандидатську дисертацію захистив у 1980 р., докторську - у 1986 р.

Член Президії секції “Структура і динаміка твердих тіл” Європейського фізичного товариства.

Заслужений діяч науки і техніки України (1995 р.)

Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки (2000 р)