

## ВИКОРИСТАННЯ НАБЛИЖЕННЯ АКСІАЛЬНО-СИМЕТРИЧНИХ СИЛ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ ФОНОННОГО СПЕКТРУ В КРИСТАЛІ $In_4Se_3$ .

К.З. Рушанський, О.О. Грабар

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул.Волошина, 54

У роботі розглянуті можливості розрахунку фононного спектру кристалу  $In_4Se_3$  у моделі іонного кристалу, моделі аксіально-симетричних сил та з аналітичними виразами для потенціалів міжатомної взаємодії. Приведені фононні вітки для трьох високосиметричних напрямків розраховані у п'ятипараметричній моделі аксіально-симетричних сил по експериментальним значенням пружних констант без врахування зміщень внутрішніх підгруп.

Кристал  $In_4Se_3$  належить до великої групи селенідів індію, які останнім часом інтенсивно вивчаються. Насамперед це пов'язано з перспективністю використання цих матеріалів для перетворення і акумулювання енергії. Дякуючи своїй ланцюгово-шаруватій структурі, у них виявлено відхилення від закону Гука вже при малих напруженнях [1], незвичайний фотоп'єзоэффект, аномальні температурні залежності кінетичних коефіцієнтів [2]. Дослідження енергетичного спектру носіїв струму [3] показало, що закони дисперсії як для електронів, так і для дірок різко відхиляються від параболічності вже поблизу екстремальної точки. Допускається, що в цих кристалах має місце сильна електрон-фононна взаємодія, яка приводить до виникнення конденсонних станів [4], які є аналогами поляронів. У зв'язку з цим особливу актуальність набувають дослідження фононної підсистеми в даних кристалах, властивості якої на сьогоднішній день практично невідомі.

У даному повідомленні розглядались три моделі розрахунків динамічної матриці:

1. модель іонно-молекулярних кристалів [5,9], в якій в якості відштовхуючого потенціалу брався потенціал Борна-Майєра з параметрами [6];
2. модель атомарного кристалу, в якій міжатомні взаємодії бралися в формі потенціалів Букінгема, Морзе і Варшні [7];
3. модель атомарного кристалу в наближенні аксіально-симетричних сил [8].

Остання модель була використана для одержання фононного спектра.

Кристалічна структура  $In_4Se_3$  ( $a=15.296(1)A$ ,  $b=12.308(1)A$ ,  $c=4.0806(6)A$ ) належить до просторової групи  $D_{2h}^{12}$  (тип  $\Gamma_0$ ) з чотирма формульними одиницями на елементарну комірку [11].  $In_4Se_3$  належить до тих халькогенідів індію, будова яких описується у представленні зв'язків із змішаною валентністю:  $In_4Se_3 = [In^+][In_3^{5+}][Se^{2-}]_3$  [11]. Альтернативно можлива будова  $[In^+]_2[In_2^{4+}][Se^{2-}]_3$  не реалізується. Це формулювання приводить до висновку, що поряд з іонами  $In^+$ , які однозначно класифікуються з координації халькогенідними атомами, існують полікатіони типу  $(In_3)^{5+}$ . Те, що віддалі між атомами селена  $d_{Se-Se}$  більші, ніж  $4.03A$ , дозволяє описувати іони селена з формальними зарядами  $-2$ . Кластероподібну  $(In_3)^{5+}$  структурну групу необхідно описувати іонами з різними формальними зарядами. На відміну від зовнішніх атомів ( $In1, In3$ ), формальний заряд яких є  $+2$ , центральний атом індію  $In2$  описується формальним зарядом  $+1$ , що відбиває характерне халькогенідне оточення.

Зовнішні атоми ( $In1, In3$ ) зв'язані з середнім атомом  $In2$  ковалентно. Віддалі між атомами індію  $In1, In2$  і відповідними трьома атомами халькогеніда лежать в області  $2.623 < d_{In-Se} < 2.712A$ . Центральний атом  $In2$  зв'язаний з двома сусідніми атомами селену, що знаходяться на віддалі  $2.803A$  і з двома атомами селену на віддалі  $3.439A$ .

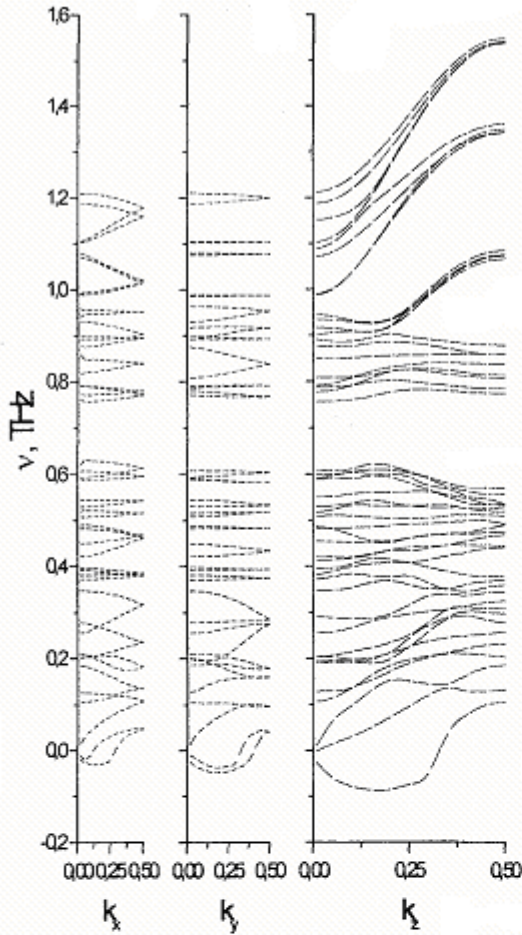


Рис 1. Фононі спектри кристала  $In_4Se_3$ , розраховані для трьох напрямків у моделі іонного молекулярного кристала.

### МІЖАТОМНА ВЗАЄМОДІЯ

Для визначення частот фононів ідеального кристала, необхідно побудувати динамічну матрицю  $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})$ , що входить в рівняння

$$\omega_j^2(\vec{q})e_\alpha^k(\vec{q}, j) = \sum_{k', \beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{q})e_\beta^{k'}(\vec{q}, j), \quad (1)$$

де

$$D_{\alpha\beta}^{kk'} = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \times \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') \exp(-i\vec{q}(\vec{x}(l) - \vec{x}(l'))) \quad (2)$$

Тут  $\omega_j^2(\vec{q})$  – квадрат частоти коливань атомів при хвильовому векторі  $\vec{q}$ ;  $M_k$  – маса  $k$ -го атома,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k')$  – силові постійні, зв'язані з потенціалом взаємодії співвідношенням

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u_\alpha(l, k) \partial u_\beta(l', k')} \right|_0, \quad (3)$$

де  $u_\alpha(l, k)$  – зміщення  $k$ -го атома в  $l$ -ій комірці в напрямку  $\alpha$  від положення рівноваги; похідна визначається в рівноважних положеннях атомів.

В моделі жорстких іонів потенціал взаємодії представляється у вигляді суми двох частин – “короткодючої” і кулонівської:

$$\varphi(r) = \varphi^{SR}(r) + \varphi^C(r). \quad (4)$$

Відповідно, динамічна матриця складається з суми двох матриць – “короткодючої” і кулонівської. Кулонівська частина динамічної матриці обчислюється за допомогою метода Евальда [12]. На заряди  $Z_k$  накладається умова електронейтральності:

$$\sum_k Z_k = 0. \quad (5)$$

Так як елементарна комірка  $In_4Se_3$  містить відносно велику кількість атомів – 28, то в якості моделі для початкових розрахунків фононного спектру кристалу були вибрані модель аксіально-симетричних сил; модель іонного молекулярного кристалу [5] і модель атомарного кристалу з міжатомною взаємодією у формі Букінгема, Морзе і Варшні.

Вихідними експериментальними даними для розрахунку фононного спектру кристалу  $In_4Se_3$  були кристалографічні дані із рентгеноструктурних досліджень [11], результати досліджень пружних властивостей кристалу [15] та результати оптичних досліджень фононів у далекій інфрачервоній частині спектру [17,14].

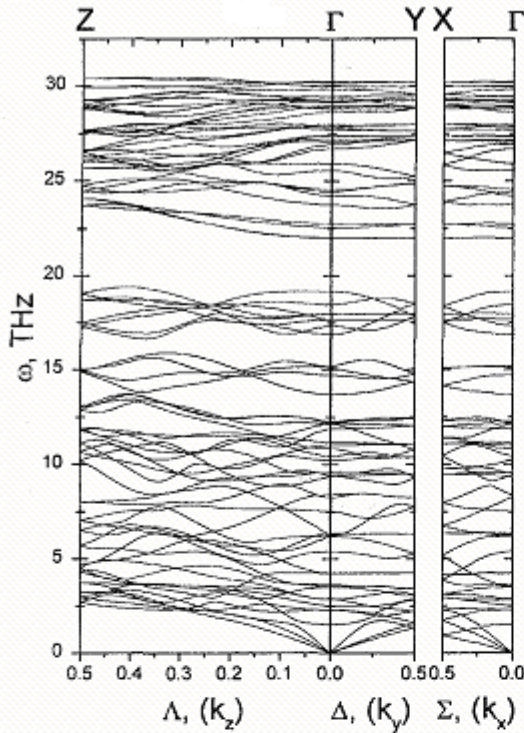


Рис 2. Фононні спектри кристала  $In_4Se_3$ , розраховані для трьох напрямків у наближенні аксіально-симетричних сил.

### МЕТОД ІОННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛУ

Метод іонного молекулярного кристалу реалізований у обчислювальній

програмі DISPR[5] на мові ФОРТРАН-IV. При застосуванні даної програми для розрахунку фононного спектру кристалу  $In_4Se_3$ , його структуру було представлено у виді чотирьох іонних комплексів, в які ввійшли атоми ( $In1, In2, In3, Se1, Se2$ ) і восьми вільних атомів ( $In4, Se3$ )

В якості нульових наближень для зарядів було взято 10% від формальних зарядів, описаних у [11]; нульові наближення для ефективних радіусів розраховувалися, виходячи з представлення щільної упаковки (табл. 1).

Вибір параметрів потенціалу повинен задовольняти умову рівноваги:

$$\frac{\partial U}{\partial u_\alpha(lk)} = 0. \quad (6)$$

Програма дозволяє перевіряти виконання умови (6), що проводиться розрахунком сил, прикладених до кожного атома. Розрахунками в центрі зони Бріллюена вважалися результати, обчислені в точці  $\vec{q}$  такої, що  $|\vec{q}| = 0.001|\vec{q}_{\max}|$ .

Використання розглядуваної програми пов'язане із значними труднощами, так як ізотропність моделі робить у даному випадку практично неможливим виконання умови (6), чому сприяє також велике число параметрів для кулонівської частини. Найкращі результати одержані для набору параметрів, приведених у табл.2. Розраховані фононні вітки представлені на рис. 1.

Табл. 1. Нульові значення підгоночних параметрів програми [5] для  $In_4Se_3$

	In1	In2	In3	In4	Se1	Se2	Se3
$Z_k$	0.1	0.2	0.1	0.2	-0.2	-0.2	-0.2
$R_k(\text{Å})$	1.2815	1.4575	1.2995	1.8135	1.4125	1.3455	1.3396

Табл. 2. Кінцеві значення підгоночних параметрів програми [5] для  $In_4Se_3$

	In1	In2	In3	In4	Se1	Se2	Se3
$Z_k$	0.15	0.15	0.15	0.14	-0.19666	-0.19666	-0.19666
$R_k(\text{Å})$	0.458	0.84	0.702	1.000	2.053	2.119	1.97

### МОДЕЛЬ АКсіАЛЬНО-СИМЕТРИЧНИХ СИЛ

Модель аксіально-симетричних сил базується на представленні силових постійних у вигляді [16]

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = -\frac{R_\alpha R_\beta}{R^2}(A - B) - \delta_{\alpha\beta} B, \quad (7)$$

де  $\vec{R} \equiv \vec{r}(l') + \vec{r}(k') - \vec{r}(l) - \vec{r}(k)$ ,

$R_\alpha, R_\beta - \alpha, \beta$  компоненти вектора  $\vec{R}$ .

Параметрами моделі є величини  $A_i$  і  $B_i$ :

$$A_i = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R^2} \right|_{R=R_i}, B_i = \left. \frac{1}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial R} \right|_{R=R_i} \quad (8)$$

центральна і нецентральна силові константи, приведені до міжатомної віддалі, що характеризують взаємодію даного атома з  $i$ -вим сусідом;  $R_i$  – віддаль між вибраними атомами, що взаємодіють;  $\varphi$  – потенціал міжатомної взаємодії.

У даному розгляді для структури  $In_4Se_3$  виділено 10 зв'язків  $In-Se$  і 5 зв'язків  $In-In$ , вибраних з умови  $r < 4.00 \text{ \AA}$  (табл. 3). Це приводить до 30 параметрів, які описують модель аксіально-симетричних сил. Із них незалежними залишаються 16, бо умова рівноваги атомів накладає 14 додаткових зв'язків на величини  $B_i$ . Одержані співвідношення приведені у табл. 4.

Табл. 3. Міжатомні віддалі для структури  $In_4Se_3$

$i$	Зв'язок	$r, \text{ \AA}$
1	$In_1-Se_2$	2.62384
2	$In_3-Se_3$	2.63468
3	$In_1-Se_1$	2.69018
4	$In_3-Se_1$	2.70891
5	$In_2-Se_2$	2.79933
6	$In_4-Se_3$	2.97288
7	$In_4-Se_2$	3.15856
8	$In_4-Se_1$	3.39364
9	$In_2-Se_3$	3.43405
10	$In_4-Se_1$	3.73669
11	$In_2-In_3$	2.75268
12	$In_1-In_2$	2.77690
13	$In_4-In_4$	3.43762
14	$In_2-In_4$	3.78944
15	$In_1-In_4$	3.83930

Табл. 4. Співвідношення коефіцієнтів  $B_i$

$B_1$	$5.626 B_{13}$
$B_2$	$0.45814 B_{13}$
$B_3$	$1.51734 B_{13}$
$B_4$	$0.26714 B_{13}$
$B_5$	$3.914344 B_{13}$
$B_6$	$0.72519 B_{13}$
$B_7$	$3.1881 B_{13}$
$B_8$	$0.954762 B_{13}$
$B_9$	$0.457826 B_{13}$
$B_{10}$	$-0.0124547 B_{13}$
$B_{11}$	$0.543535 B_{13}$
$B_{12}$	$2.938141 B_{13}$

$B_{13}$	$B_{13}$
$B_{14}$	$-3.2902 B_{13}$
$B_{15}$	$2.11776 B_{13}$

У динамічну матрицю включені лише взаємодії між елементами, вказаними у табл. 3. З метою зменшення числа незалежних параметрів, коефіцієнти  $A_i$  представляються у формі Борна-Майєра для зв'язків типу  $In-Se$  та  $In-In$ :

$$A_i = A_{In-Se} \exp[-\alpha_{In-Se} (r_i - r_1)], i = 1...10$$

$$A_i = A_{In-In} \exp[-\alpha_{In-In} (r_i - r_{11})], i = 11...15. \quad (9)$$

У результаті розглядувана модель характеризується 5 параметрами:  $A_{In-Se}$ ,  $\alpha_{In-Se}$ ,  $A_{In-In}$ ,  $\alpha_{In-In}$ ,  $B_{13}$ . Їх визначення здійснювалося методом найменших квадратів [10] за відомими значеннями пружних модулів [15]. Для цього використовувалися відомі формули (див. [18]) зв'язку між пружними модулями та силовими константами. У даній роботі не враховувалися внутрішні рухи підґраток.

Одержані параметри моделі представлені у табл. 5. Використовуючи ці параметри обчислено теоретичні значення пружних модулів та їх відхилення від експериментальних (табл. 6). На рис. 2 приведені розраховані у моделі аксіально-симетричних сил фононні спектри кристала  $In_4Se_3$  з параметрами табл. 5.

Табл. 5. Параметри моделі

$A_{In-Se}$	$\alpha_{In-Se}$	$A_{In-In}$	$\alpha_{In-In}$	$B_{13}$
44.924	0.61	6.037	20.648	0.24

На відміну від моделі аксіально-симетричних сил, при заданні потенціалу у явному вигляді, величини  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial R^2}$  і  $\frac{1}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial R}$  не є незалежними, а визначаються параметрами потенціалу

$$\varphi(r) = -\frac{A}{r^6} + B \exp(-\alpha r) \quad (10)$$

(потенціал Букінгема),

$$\varphi(r) = D_0 \times \{ \exp(-2\alpha(r-r_0)) - 2 \exp(-\alpha(r-r_0)) \} \quad (11)$$

(потенціал Морзе),

$$\varphi(r) = D_0 \times \left\{ \exp(-2\beta(r^2 - r_0^2)) - 2 \exp(-\beta(r^2 - r_0^2)) \right\} \quad (12)$$

(потенціал Варшні)[7].

Співставляючи вирази  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial R^2}$  і  $\frac{1}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial R}$

для приведених потенціалів з значеннями  $B_i$ , можна зробити висновок, що жоден з них не забезпечує різку зміну модуля першої похідної і його знаку в силу своєї експоненціальної асимптотичності при вели-

ких  $r$ . Таким чином, використання приведених ізотропних потенціалів у розрахунках не забезпечує виконання умов рівноваги, що проявляється у наявності від'ємних власних значень динамічних матриць, побудованих на їх основі.

Автори вдячні проф. Берчі Д.М. за допомогу в роботі.

Табл. 6. Експериментальні та теоретичні значення пружних модулів

ГПа	C <sub>11</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>33</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>55</sub>	C <sub>66</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>23</sub>
Exp	38.2	66.5	64.3	16.6	26.6	19.0	10.8	30.4	22.4
Calc	39.9	66.9	49.6	17.97	38.14	11.59	8.99	35.94	15.76
$\delta, \%$	4.45	0.6	22.8	8.25	43.4	39	16.7	18.2	29.6

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Логвиненко А.А., Спитковский И.М., Стахира И.М., ФТТ **16**, 2743 (1974).
2. Стахира И.М., Савчин В.П., Демкин Г.М., УФЖ **38**, 891 (1993).
3. Берча Д.М., Митин О.Б., Хархалис Л.Ю., Берча А.И., ФТП **28**, 1249 (1994).
4. D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I.Bercha, M.Sznaider, phys. stat. sol. (b) **203**, 427 (1997).
5. Chaplot S.L., Govt. India Atom. Energy Commis. (Rept.). **927**, 1 (1978).
6. Китайгородский А.И., Мирская К.В., Кристаллография **9**, 174 (1964).
7. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. Москва, Наука, (1982), 312с.
8. Altshul V. Ya., Bashenov V.K., Marvacov D.I., phys. stat. sol. (b), **98**, 2, 715 (1980).
9. Височанський Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоелектрики сім'ї  $Sn_2P_2S_6$ . Властивості в околі точки Ліфшиця., Львів, 1994.
10. Д. Хіммельблау, Анализ процессов статистическими методами, Москва, Мир, (1973).
11. Ralf Walther, Beiträge zur Strukturchemie gemischtvalenter Chalkogenide mit Elementen der 3.Hauptgruppe: Neue Verbindungen, Substitutionsversuche an bekannten Phasen, Hochdruckexperimente/ Ralf Walther.— Als Ms. gedr., Shaker, Aachen, (1995), 263s.
12. K.Kunc, Ann. Phys., **8**, 319 (1973-1974).
13. B.M.Powell, P.Martel, J.Phys. Chem. Solids, **3b**, 1287 (1975).
14. C.Julien, M.Eddrief, M.Balkanski, Phys. Rev.(b), **46**, 4, 2435 (1992).
15. Курячий В.Я., Богачев В.Ю., Михальченко В.П., Стахира И.М., Изв. АН СССР. Неорганические материалы. **22**, 5, 855 (1986).
16. Wolfram T., Lehman G.W. and De Wames R.E., Phys. Rev. **129**, 2483 (1963)
17. Захаров В.П., Савчин В.П., Стахира И.М., Шеремет Г.П., ФТТ, **23**, 6, 1881 (1981).
18. Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, Москва, физматгиз, (1963).

## USING OF AXIAL-SYMMETRIC FORCES MODEL FOR CALCULATION OF PHONON SPECTRA IN CRYSTAL $In_4Se_3$ .

**K.Z. Rushchanskii, A.A. Grabar**

Uzhgorod State University, 294000, Ukraine, Uzhgorod, Voloshina str., 54

In the present work the possibilities of calculation the phonon spectra of crystal  $In_4Se_3$  by ionic crystal model, axial-symmetric forces model and analytical expressions of interatomic interaction potential are considered. Phonon branches, calculated by five parametrical models of axial-symmetric forces using experimental values of elastic constants, for three high symmetric directions are presented.