

# Динамика решетки кристалла $\text{In}_4\text{Se}_3$

© Д.М. Берча, К.З. Руцанский

Ужгородский государственный университет,  
294000 Ужгород, Украина

E-mail: artem@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 9 апреля 1998 г.)

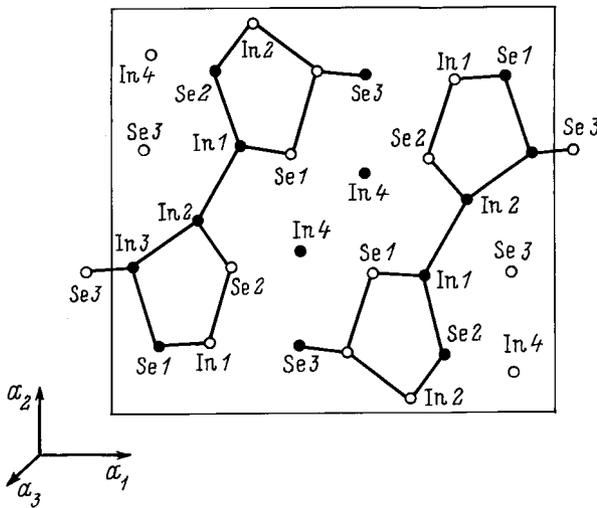
Представлены результаты расчета фононного спектра кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  в модели центральных парных взаимодействий без учета дальнедействующих сил. Разработанная модель содержит пять неизвестных параметров, которые определялись по экспериментальным значениям упругих модулей без учета внутреннего смещения подрешеток. Полученный фононный спектр содержит большое количество низкочастотных мод, деформирующих акустические ветви. Обнаружена общность в дисперсионных зависимостях электронного и фононного спектров.

Кристалл  $\text{In}_4\text{Se}_3$  принадлежит к группе селенидов — перспективных материалов для преобразования и аккумуляции энергии. Структура этого кристалла была впервые описана Хоггом и др. [1] и позже Ликформаном и Этьеном [2]. Более новые данные представлены в работе Вальтера [3]. Элементарная ячейка кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  содержит 28 атомов (четыре формульные единицы) (рис. 1). Кристаллическая структура описывается пространственной группой  $Pn\bar{m}$  ( $D_{2h}^{12}$ ) с ба-

подобна упаковке молекул в обычных молекулярных кристаллах. Таким образом, кристалл  $\text{In}_4\text{Se}_3$  не является в обычном смысле слоистым, т.е. состоящим из плоских слоев, связанных ван-дер-ваальсовской связью. В области ослабления связи между основными каркасами расположены атомы  $\text{In}_4$ , для которых температурный фактор Дебая–Уоллера значительно превышает таковой для других атомов [1].

Рентгеноструктурные исследования [4] показали, что в кристалле  $\text{In}_4\text{Se}_3$  имеет место анизотропия рассеяния рентгеновских лучей, которая может быть обусловлена наличием одномерного трансляционного беспорядка [5]. Специфика строения с тенденцией к разупорядочению, по-видимому, является причиной необычных свойств этого кристалла. Так, в кристалле  $\text{In}_4\text{Se}_3$  обнаружено отклонение от закона Гука уже при малых напряжениях [6], однако при больших напряжениях выполнение этого закона восстанавливается. В данном полупроводниковом кристалле имеют место необычный пьезофото-резистивный эффект [7,8] и аномальные температурные зависимости кинетических коэффициентов [9].

Исследования энергетического спектра носителей тока [10,11] показали, что законы дисперсии как для электронов, так и для дырок резко отличаются от параболических уже в окрестности экстремальной точки. Предполагается, что в этих кристаллах имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие, которое приводит к возникновению конденсированных состояний [12,13], являющихся аналогами поляронов. В связи с этим актуальными являются исследования динамики решетки в этих кристаллах, которая практически неизучена. Имеются



**Рис. 1.** Структура кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Темными кружками обозначены атомы, у которых  $w = 0$ , светлыми — атомы, у которых  $w = 0.5$ .

зисными векторами  $a_1 = 15.296(1) \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 12.308(1) \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 4.0806(1) \text{ \AA}$  (согласно новым данным [3]). Материал образуется параллельными оси  $\mathbf{a}_3$  цепочками, которые уложены в два трансляционно-неинвариантных слоя, перпендикулярных направлению  $\mathbf{a}_1$ . Строение  $\text{In}_4\text{Se}_3$  описывается связями со смешанной валентностью [3]:  $\text{In}_4\text{Se}_3 = [\text{In}]^+[(\text{In}_3)^{5+}][\text{Se}^2]_3$ . Атомы  $\text{In}_1$ ,  $\text{In}_2$ ,  $\text{In}_3$  (рис. 1), образующие кластер  $(\text{In}_3)^{5+}$ , связаны ионно-ковалентной связью с атомами селена. В результате реализуется гофрированная слоистая структура, состоящая из бесконечных неплоских слоев-молекул с ослабленной межмолекулярной связью. Упаковка этих слоев-молекул

**Таблица 1.** Относительные координаты атомов в элементарной ячейке [3]. В скобках приведены стандартные отклонения

Атом	$u$	$v$	$w$
In1	0.71105 (8)	0.33933 (9)	0
In2	0.81578 (8)	0.52362 (10)	0
In3	0.96733 (7)	0.64423 (11)	0
In4	0.42369 (9)	0.39749 (11)	0
Se1	0.90329 (10)	0.84943 (13)	0
Se2	0.76875 (10)	0.13857 (13)	0
Se3	0.42410 (10)	0.15595 (13)	0

только экспериментальные исследования поляризованного ИК-отражения [14,15], а также исследования упругих свойств этого кристалла [16].

В данной работе предложена модель фононного спектра, основанная на самых простых и общих приближениях, учитывающих особенности строения связей в кристалле  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

## 1. Симметричное описание кристалла $\text{In}_4\text{Se}_3$ и его нормальных колебаний

Пространственная группа  $Pn\bar{m}$  ( $D_{2h}^{12}$ ) в системе отсчета с началом системы координат в центре элементарной ячейки записывается в виде (обозначения Ковалева)

$$\left( \{h_1|0\}, \left\{ h_2 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\}, \left\{ h_3 \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\}, \{h_4|0\}, \right. \\ \left. \{h_{25}|0\}, \left\{ h_{26} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\}, \left\{ h_{27} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right. \right\}, \{h_{28}|0\} \right) \\ \times T_{n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3}, \quad (1)$$

$$n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Координаты всех атомов в относительных единицах равны соответственно  $(u, v, w)$ ,  $(1/2+u, 1/2-v, 1/2-w)$ ,  $(1/2-u, 1/2+v, 1/2-w)$ ,  $(-u, -v, -w)$ , где  $u, v, w$  для  $\text{In}1, \text{In}2, \text{In}3, \text{In}4, \text{Se}1, \text{Se}2, \text{Se}3$  представлены в табл. 1.

**Таблица 2.** Базисные векторы нормальных мод четырех атомов сорта  $\text{In}1$  для точки  $\Gamma$  ЗБ

№ п/п	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$
1	$x_1, y_1, 0$	$0, 0, z_1$	$0, 0, z_1$	$x_1, y_1, 0$	$0, 0, z_1$	$x_1, y_1, 0$	$x_1, y_1, 0$	$0, 0, z_1$
2	$x_2, -y_2, 0$	$0, 0, -z_2$	$0, 0, -z_2$	$x_2, -y_2, 0$	$0, 0, z_2$	$-x_2, y_2, 0$	$-x_2, y_2, 0$	$0, 0, z_2$
3	$-x_3, y_3, 0$	$0, 0, -z_3$	$0, 0, z_3$	$x_3, -y_3, 0$	$0, 0, -z_3$	$-x_3, y_3, 0$	$x_3, -y_3, 0$	$0, 0, z_3$
4	$-x_4, -y_4, 0$	$0, 0, z_4$	$0, 0, -z_4$	$x_4, y_4, 0$	$0, 0, -z_4$	$x_4, y_4, 0$	$-x_4, -y_4, 0$	$0, 0, z_4$

**Таблица 3.** Базисные функции неприводимых представлений в точках  $X, Y, Z$  ЗБ

Неприводимое представление	Базисные функции	
$X_1$	$\Psi_{11} = x_1 + y_1 + i(x_2 - y_2)$ $\Psi_{12} = x_4 + y_4 + i(x_3 - y_3)$	$\Psi_{12} = x_4 + y_4 - i(x_3 - y_3)$ $\Psi_{22} = x_1 + y_1 - i(x_2 - y_2)$
$X_2$	$\Psi_{11} = z_1 - iz_2$ $\Psi_{22} = z_1 + iz_2$	$\Psi_{12} = -z_4 - iz_3$ $\Psi_{21} = -z_4 + iz_3$
$Y_1$	$\Psi_{11} = x_1 + y_1 - x_2 + y_2$ $\Psi_{22} = x_1 + y_1 + x_2 - y_2$	$\Psi_{12} = i(-x_3 + y_3 + x_4 + y_4)$ $\Psi_{21} = i(-x_3 + y_3 - x_4 - y_4)$
$Y_2$	$\Psi_{11} = z_1 + z_2$ $\Psi_{22} = z_1 - z_2$	$\Psi_{12} = -i(z_3 + z_4)$ $\Psi_{21} = i(-z_3 + z_4)$
$Z_1$	$\Psi_{11} = x_1 + y_1 + z_1 + i(x_2 - y_2 - z_2)$ $+ i(-x_3 + y_3 - z_3) - x_4 - y_4 + z_4$ $\Psi_{22} = x_1 + y_1 + z_1 - i(x_2 - y_2 - z_2)$ $- i(-x_3 + y_3 - z_3) - x_4 - y_4 + z_4$	$\Psi_{12} = -x_1 - y_1 + z_1 + i(x_2 - y_2 + z_2)$ $+ i(-x_3 + y_3 + z_3) + x_4 + y_4 + z_4$ $\Psi_{21} = x_1 + y_1 - z_1 + i(x_2 - y_2 + z_2)$ $+ i(-x_3 + y_3 + z_3) - x_4 - y_4 - z_4$
$Z_2$	$\Psi_{11} = x_1 + y_1 + z_1 + i(x_2 - y_2 - z_2)$ $- i(-x_3 + y_3 - z_3) + x_4 + y_4 - z_4$ $\Psi_{22} = x_1 + y_1 + z_1 - i(x_2 - y_2 - z_2)$ $+ i(-x_3 + y_3 - z_3) + x_4 + y_4 - z_4$	$\Psi_{12} = x_1 + y_1 - z_1 - i(x_2 - y_2 + z_2)$ $+ i(-x_3 + y_3 + z_3) + x_4 + y_4 + z_4$ $\Psi_{21} = -x_1 - y_1 + z_1 - i(x_2 - y_2 + z_2)$ $+ i(-x_3 + y_3 + z_3) - x_4 - y_4 - z_4$

Теоретико-групповой анализ показывает, что 84 нормальные моды в центре зоны Бриллюэна (ЗБ), из которых 81 являются оптическими, описываются неприводимыми представлениями

$$14\Gamma_1 + 7\Gamma_2 + 7\Gamma_3 + 14\Gamma_4 + 7\Gamma_5 + 14\Gamma_6 + 14\Gamma_7 + 7\Gamma_8.$$

В точках  $X, Y, Z$  моды двукратно вырождены и имеют соответственно симметрию  $28X_1 + 14X_2, 28Y_1 + 14Y_2, 21Z_1 + 21Z_2$ . Неприводимые представления групп волновых векторов соответствуют представленным в [17].

Как обычно принято, базисные векторы нормальных мод рассчитывались с использованием процедуры проективного оператора. Благодаря наличию семи сортов атомов в элементарной ячейке каждый базисный вектор содержит 84 компоненты. Однако, поскольку атомы разных сортов не переходят под действием операторов симметрии одни в другие, достаточно рассматривать компоненты базисного вектора нормального колебания, принадлежащие одному сорту. В табл. 2 приведены базисные векторы колебаний атомов  $\text{In}1$  для точки  $\Gamma$  ЗБ. Поскольку нормальные моды в точках  $X, Y, Z$  ЗБ двукратно вырождены, составляющие базисного вектора формируют комплексные функции, являющиеся базисом двумерных неприводимых представлений. Эти базисные функции, построенные на смещениях атомов  $\text{In}1$ , представлены в табл. 3.

## 2. Модель центрального парного взаимодействия

Модель центрального парного взаимодействия для первых расчетов фононного спектра интересна тем, что не содержит большого количества неизвестных параметров. Она неоднократно использовалась для самых разнообразных кристаллов, в том числе и слоистых [18,19]. В этой модели силовые постоянные задаются двухпараметрическими выражениями

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

где  $\mathbf{R} = \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k) - \mathbf{r}(l') - \mathbf{r}(k')$  — радиус-вектор взаимодействующих частиц,  $l$  — индекс ячейки,  $k$  — индекс атома в ячейке,  $R_\alpha, R_\beta$  —  $\alpha$ -,  $\beta$ -компоненты вектора  $\mathbf{R}$ ,  $A$  и  $B$  — радиальная и тангенциальная силовые постоянные,

$$A_i = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R^2} \right|_{R=R_i}, \quad B_i = \left. \frac{1}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial R} \right|_{R=R_i}, \quad (3)$$

$\varphi(\mathbf{r})$  — потенциал центрального парного взаимодействия. В наших расчетах параметр  $A$  предполагался зависящим как от химического сорта атома, так и от расстояния между взаимодействующими атомами согласно выражениям

$$A_i = A_{\text{In-Se}} \exp[-\alpha_{\text{In-Se}}(r_i - r_1)], \quad i = 1 \dots 10, \quad (4)$$

$$A_i = A_{\text{In-In}} \exp[-\alpha_{\text{In-In}}(r_i - r_{11})], \quad i = 11 \dots 15. \quad (5)$$

Расстояния между атомами представлены в табл. 4 в соответствии с номером  $i$  пары взаимодействующих частиц.

Условия равновесия

$$\sum_{l,k} r_\alpha(l, kk') B(l, kk') = 0 \quad (6)$$

налагают четырнадцать ограничений на пятнадцать параметров  $B_i$ . При суммировании по  $l$  учитываются

**Таблица 4.** Пары взаимодействующих частиц и межатомные расстояния

$i$	Связь	$r, \text{\AA}$
1	In <sub>1</sub> -Se <sub>2</sub>	2.62384
2	In <sub>3</sub> -Se <sub>3</sub>	2.63468
3	In <sub>1</sub> -Se <sub>1</sub>	2.69018
4	In <sub>3</sub> -Se <sub>1</sub>	2.70891
5	In <sub>2</sub> -Se <sub>2</sub>	2.79933
6	In <sub>4</sub> -Se <sub>3</sub>	2.97288
7	In <sub>4</sub> -Se <sub>2</sub>	3.15856
8	In <sub>4</sub> -Se <sub>1</sub>	3.39364
9	In <sub>2</sub> -Se <sub>3</sub>	3.43405
10	In <sub>4</sub> -Se <sub>1</sub> '	3.73669
11	In <sub>2</sub> -In <sub>3</sub>	2.75268
12	In <sub>1</sub> -In <sub>2</sub>	2.77690
13	In <sub>4</sub> -In <sub>4</sub>	3.43762
14	In <sub>2</sub> -In <sub>4</sub>	3.78944
15	In <sub>1</sub> -In <sub>4</sub>	3.83930

только ближние к атомам выбранной ячейки взаимодействующие атомы, причем рассматриваются десять связей In-Se, выбранных из условия  $|\mathbf{r}(l, kk')| < 3.8 \text{\AA}$  и пять связей In-In с расстоянием, меньшим  $3.9 \text{\AA}$ . В результате динамическая матрица для расчета частот нормальных колебаний определяется пятью неизвестными параметрами:  $A_{\text{In-Se}}, \alpha_{\text{In-Se}}, A_{\text{In-In}}, \alpha_{\text{In-In}}, B_{13}$ .

## 3. Расчет фононного спектра $\text{In}_4\text{Se}_3$

Для определения параметров модели использовались известные экспериментальные данные: упругие модули [16], диапазон наблюдаемых частот в спектрах отражения длинноволнового ИК-излучения (табл. 5) [14,15].

**Таблица 5.** Экспериментальные значения частот оптических фононов кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , определенных по отражению длинноволнового ИК-излучения с поляризацией  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  [14]

$\omega_{TO}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{LO}, \text{cm}^{-1}$
40	42
73	76
97	116
158	169
196	209
223	226

Как известно [20], силовые константы связаны в длинноволновом приближении с упругими модулями соотношением

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \tilde{C}_{\alpha\gamma\beta\delta} + \tilde{C}_{\beta\gamma\alpha\delta} - \tilde{C}_{\beta\alpha\delta\gamma}, \quad (7)$$

где

$$\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2\Omega} \sum_{l, kk'} \Phi_{\alpha\beta}(l, kk') R_\gamma(l, kk') R_\delta(l, kk'), \quad (8)$$

$\Omega$  — объем элементарной ячейки. Поскольку в нашем случае каждый атом кристаллической структуры не является центром инверсии, необходимо в выражение (7) включить слагаемое  $\delta\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$ , учитывающее смещение отдельных подрешеток. В статическом приближении, которое правомочно при высоких предельных оптических частотах,  $\delta\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  рассчитывается согласно выражению

$$\delta\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{\substack{kk' \\ \varepsilon\eta}} \tilde{C}_{\alpha\varepsilon\beta}^k R_{\varepsilon\eta}^{kk'} \tilde{C}_{\gamma\eta\delta}^{k'}, \quad (9)$$

где

$$\tilde{C}_{\alpha\varepsilon\beta}^k = \frac{1}{\Omega} \sum_{l, k'} \Phi_{\alpha\varepsilon}(l, kk') R_\beta(l, kk'), \quad (10)$$

**Таблица 6.** Экспериментальные [16] и рассчитанные в модели I значения упругих модулей (величины приведены в GPa)

	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
Эксп.	38.2	66.5	64.3	16.6	26.6	19.0	10.8	30.4	22.4
Расч.	39.9	66.9	49.6	18.0	38.1	11.6	9.0	35.9	15.8

**Таблица 7.** Рассчитанные параметры модели фононного спектра кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  без (модель I) и с учетом внутреннего смещения подрешеток (модель II)

	$A_{\text{In-Se}}$ N/m	$\alpha_{\text{In-Se}}$ $\text{\AA}^{-1}$	$A_{\text{In-In}}$ N/m	$\alpha_{\text{In-In}}$ $\text{\AA}^{-1}$	$B_{13}$ N/m
Модель I	45.1	0.62	8.9	3.7	0.24
Модель II	73	0.7	53	6.5	2.5

а  $R_{\varepsilon\eta}^{kk'}$  — некоторая матрица преобразования, определенная следующим образом:

$$R_{\varepsilon\eta}^{kk'} = \begin{cases} [\tilde{C}_{\varepsilon\eta}^{kk'}]^{-1}, & k, k' = 1, \dots, s-1, \\ 0, & k, k' = s, \end{cases} \quad (11)$$

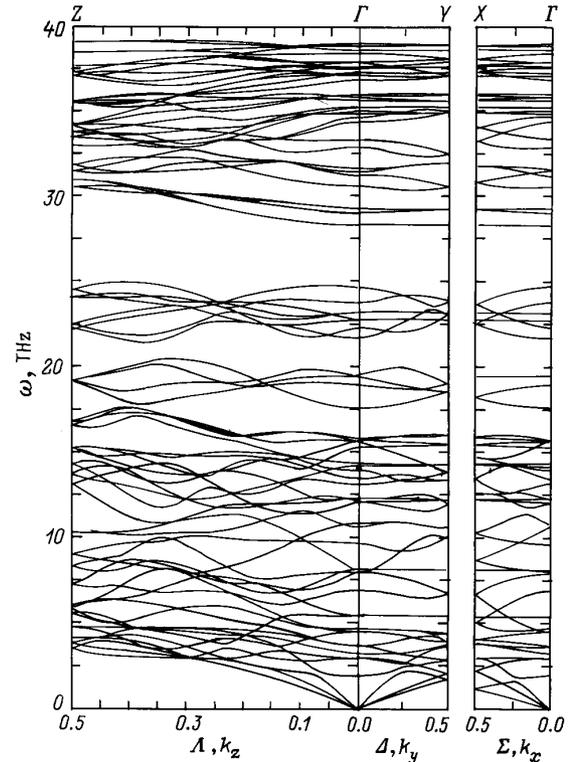
где  $[\tilde{C}_{\varepsilon\eta}^{kk'}]^{-1}$  — матрица, обратная  $(3s-3) \times (3s-3)$ -матрице  $\tilde{C}_{\varepsilon\eta}^{kk'}$  ( $k, k' = 1, \dots, s-1, \varepsilon = 1, 2, 3, s$  — количество атомов в элементарной ячейке), определяемой выражением

$$\tilde{C}_{\varepsilon\eta}^{kk'} = -\frac{1}{\Omega} \sum_l \Phi_{\varepsilon\eta}(l, kk'). \quad (12)$$

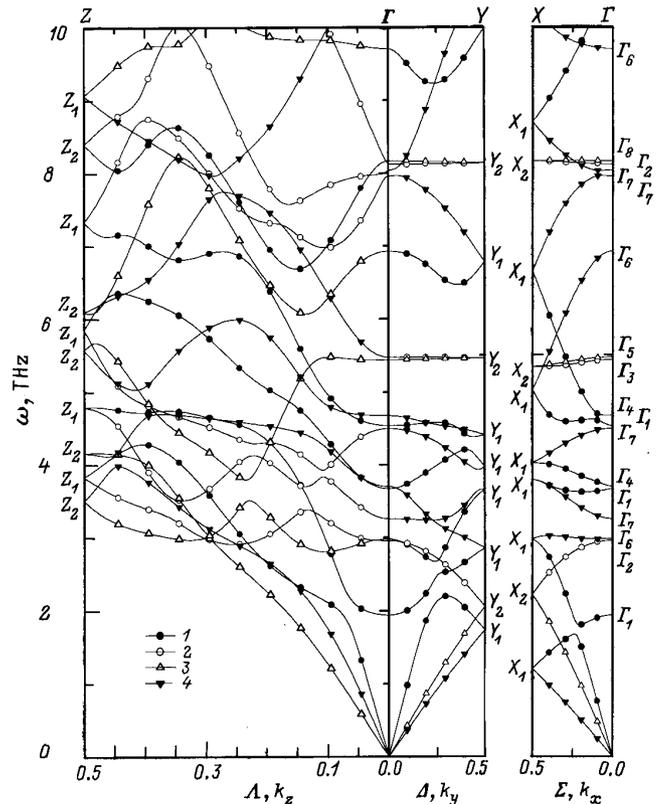
Неизвестные параметры  $A_{\text{In-Se}}, \alpha_{\text{In-Se}}, A_{\text{In-In}}, \alpha_{\text{In-In}}, B_{13}$  подбирались по формуле (7) без (модель I) и с учетом поправки  $\delta\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  (модель II) таким образом, чтобы рассчитанные упругие модули наилучшим образом соответствовали экспериментальным значениям (табл. 6). При этом использовалось сочетание методов прямого поиска и метода Гаусса–Зайделя [21]. Полученные параметры моделей приведены в табл. 7.

#### 4. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты расчета фононного спектра с параметрами модели I. Сделаем несколько замечаний относительно параметров модели и ожидаемых результатов. Как видно из рис. 2, фононный спектр кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  содержит целый комплекс низкочастотных оптических мод (не только жестко-колебательных), поэтому рассмотренная в статическом приближении поправка  $\delta\tilde{C}_{\alpha\beta\gamma\delta}$  не компенсирует полностью смещение подрешеток, в частности подрешеток атомов, принадлежащих разным слоям. Для полного учета потребовалось бы решение сложной системы дифференциальных уравнений [20].



**Рис. 2.** Общий вид фононного спектра кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$  по важнейшим направлениям в зоне Бриллюэна.



**Рис. 3.** Низкоэнергетические ветви фононного спектра кристалла  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , полученные в модели анизотропных силовых постоянных и их симметричное описание. 1 —  $\Lambda_1, \Delta_1, \Sigma_1$ , 2 —  $\Lambda_2, \Delta_2, \Sigma_2$ , 3 —  $\Lambda_3, \Delta_3, \Sigma_3$ , 4 —  $\Lambda_4, \Delta_4, \Sigma_4$ .

**Таблица 8.** Условия совместимости неприводимых представлений групп волновых векторов. Здесь точки  $\Gamma(0, 0, 0)$ ;  $X(\pi/a_1, 0, 0)$ ;  $Y(0, \pi/a_2, 0)$ ;  $Z(0, 0, \pi/a_3)$ , направления  $\Sigma(\mu_1 2\pi/a_1, 0, 0)$ ,  $(0 < \mu_1 < 1/2)$ ;  $\Delta(0, \mu_2 2\pi/a_2, 0)$ ,  $(0 < \mu_2 < 1/2)$ ;  $\Lambda(0, 0, \mu_3 2\pi/a_3)$ ,  $(0 < \mu_3 < 1/2)$

$\Gamma$	$\Sigma$	$\Delta$	$\Lambda$
$\Gamma_1$	$\Sigma_1$	$\Delta_1$	$\Lambda_1$
$\Gamma_2$	$\Sigma_2$	$\Delta_2$	$\Lambda_2$
$\Gamma_3$	$\Sigma_2$	$\Delta_3$	$\Lambda_3$
$\Gamma_4$	$\Sigma_1$	$\Delta_4$	$\Lambda_4$
$\Gamma_5$	$\Sigma_3$	$\Delta_2$	$\Lambda_4$
$\Gamma_6$	$\Sigma_4$	$\Delta_1$	$\Lambda_3$
$\Gamma_7$	$\Sigma_4$	$\Delta_4$	$\Lambda_2$
$\Gamma_8$	$\Sigma_3$	$\Delta_3$	$\Lambda_1$

$X_1$	$\Sigma_1$	+	$\Sigma_4$
$X_2$	$\Sigma_2$	+	$\Sigma_3$
$Y_1$	$\Delta_1$	+	$\Delta_4$
$Y_2$	$\Delta_2$	+	$\Delta_3$
$Z_1$	$\Lambda_1$	+	$\Lambda_2$
$Z_2$	$\Lambda_3$	+	$\Lambda_4$

Поскольку степень ионности рассматриваемого кристалла мала, учет дальнедействующих кулоновских взаимодействий не сможет существенно повлиять на общие результаты расчета фононного спектра в довольно грубой модели парных центральных сил.

Экспоненциальная зависимость параметров  $A_i$  не позволяет одновременно обеспечить точное соответствие расчетных и экспериментальных значений  $C_{22}$  и  $C_{33}$ . Тем не менее, как видно из табл. 6, имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений упругих модулей. Четко прослеживается отображение сильной анизотропии в дисперсии фононных ветвей в направлениях  $\Gamma - Z$  и  $\Gamma - X$ ,  $\Gamma - Y$ .

Результаты расчета на основании модели II не приведены, так как согласие между экспериментальными и расчетными значениями упругих модулей практически не улучшилось, а рассчитанный частотный диапазон значительно превысил диапазон наблюдаемых ИК-частот, в то время как в модели I это отличие не превышает 10%.

Симметрия веток в высокосимметричных точках определялась из условий совместимости неприводимых представлений групп волновых векторов, представленных в табл. 8, а также непосредственным расчетом собственных векторов и определением их симметрии.

На рис. 3 наблюдается кроссовое расщепление ветвей колебаний одинаковой симметрии. В некоторых точках случайного вырождения расщепление так мало, что не могло быть отображено на рисунке. Уже в низкочастотной области акустические ветви претерпевают расщепление, особенно в направлении  $\Gamma - Z$ , где они многократ-

но деформируются, взаимодействуя с низкочастотными оптическими колебаниями.

Структура фононного спектра в направлении  $\Gamma - Z$  подобна своей сложностью энергетическому спектру носителей тока в этом же направлении [10]. Для всей совокупности ветвей в направлении  $\Gamma - Z$  характерны многократные пересечения и собирания в пучки.

Дисперсионные зависимости акустических ветвей не обнаруживают изгибных колебаний, что и ожидалось вследствие сложной структуры отдельного слоя [22–24].

Самая низкочастотная оптическая мода в точке  $\Gamma$  имеет примечательную дисперсию, описываемую топологией седловидной точки.

По-видимому, обилие низкочастотных мод должно влиять на такие интегральные характеристики, как теплоемкость и теплопроводность [22,23], которые являются объектом наших дальнейших исследований.

## Список литературы

- [1] J.H.C. Hogg, N.H. Sutherland, D.J. Willians. Acta Cryst. **B29**, 1590 (1973).
- [2] A. Likformann, J. Etienne. C.R. Acad. Sci. **C275**, 1907 (1972).
- [3] 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). 263 s.
- [4] О.И. Бодак, Ю.М. Оришин, В.П. Савчин, И.М. Стахира. Кристаллография **25**, 3, 628 (1980).
- [5] И.М. Стахира, П.Г. Ксьондзик. УФЖ **26**, 5, 762 (1981).
- [6] А.А. Логвиненко, И.М. Спитковский, И.М. Стахира. ФТТ **16**, 9, 2743 (1974).
- [7] И.М. Стахира, Р.Я. Шувар, Б.М. Павлишенко. УФЖ **40**, 7, 723 (1995).
- [8] И.М. Стахира. ФТП **16**, 1, 175 (1982).
- [9] И.М. Стахира, В.П. Савчин, Г.М. Демкин. УФЖ **38**, 891 (1993).
- [10] Д.М. Берча, О.Б. Митин, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча. ФТП **28**, 7, 1249 (1994).
- [11] Д.М. Берча, О.Б. Митин, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча. ФТТ **37**, 11, 3233 (1995).
- [12] Д.М. Берча, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча, М. Шнайдер. ФТП **31**, 11, 1299 (1997).
- [13] D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, A.I. Bercha, M. Sznaider. Phys. Stat. Sol. (b) **203**, 427 (1997).
- [14] C. Julien, M. Eddrief, M. Balkanski. Phys. Rev. **B46**, 4, 2435 (1992).
- [15] В.П. Захаров, В.П. Савчин, И.М. Стахира, Г.П. Шермет. ФТТ **23**, 6, 1881 (1981).
- [16] В.Я. Курячий, В.Ю. Богачев, В.П. Михальченко, И.М. Стахира. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы **22**, 5, 855 (1986).
- [17] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. Наука, М. (1986). 368 с.
- [18] V.Ya. Altshul, V.K. Bashenov, D.I. Marvakov, A.G. Petukhov. Phys. Stat. Sol. (b) **98**, 715 (1980).

- [19] H.G. Smith, N. Wakabayashi. In: Book Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering / Ed. S.W. Lovesey and T. Springer. Springer-Verlag (1977). (Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов / Под ред. С. Лавси и Т. Шпрингера. Мир, М. (1980). С. 94.)
- [20] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов / Пер. с нем. В.С. Оскотского; Под ред. Б.Я. Мойжеса. Физматгиз, М. (1963). 312 с.
- [21] Д. Химмельблау. Анализ процессов статистическими методами / Пер. с англ. В.Д. Скаржинского; Под ред. В.Г. Горского. Мир, М. (1973). 957 с.
- [22] Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. ФНТ **8**, 7, 760 (1982).
- [23] Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. ФНТ **8**, 10, 1115 (1982).
- [24] Ф.В. Мощный. Автореф. докт. дис. Киев (1993). 40 с.