

Динамические параметры и фононный спектр кристалла In_4Te_3

© Д.М. Берча^{*,**}, К.З. Рушанский*

* Ужгородский государственный университет,
UA-294000 Ужгород, Украина

** Педагогический университет, институт физики,
Жешув, Польша

E-mail: artem@univ.uzhgorod.ua,
kostja@usa.net

(Поступила в Редакцию 16 ноября 1998 г.
В окончательной редакции 2 февраля 1999 г.)

Представлены результаты расчета фононного спектра кристалла In_4Te_3 в модели центральных парных взаимодействий без учета дальнедействующих сил. Разработанная модель содержит 19 неизвестных параметров, которые определялись по экспериментальным значениям смещений отдельных подрешеток в элементарной ячейке и изменению базисных векторов под действием гидростатического давления. Полученный фононный спектр содержит большое количество низкочастотных оптических ветвей, деформирующих акустические.

В последнее время особый интерес вызывают исследования свойств гетеропереходов, образованных селенидами индия и галлия с целью создания новых приемников излучений и фотопреобразователей [1–6]. С другой стороны, группа кристаллов систем In–Se, In–Te [7–9] привлекательна для исследования процессов образования естественных сверхструктур [9–13], одномерного беспорядка [14], а также радиационной устойчивости [15]. Очевидно, что при этом первостепенной задачей является изучение динамики решетки упомянутых структур. В работе [16] нами был произведен расчет фононного спектра кристалла In_4Te_3 в модели центральных парных взаимодействий (МЦПВ) при использовании ограниченной экспериментальной информации об упругих и тепловых свойствах этого кристалла.

В данном сообщении мы покажем, что информация о параметрах решетки и положениях атомов в отсутствие и при наличии всестороннего давления позволяет произвести расчет силовых констант и получить фононный спектр кристалла In_4Te_3 , даже если не имеется данных о тепловых и упругих свойствах этого кристалла, а также экспериментальными данными о значениях частот колебаний.

Структура кристалла In_4Te_3 изоморфна структуре In_4Se_3 и описана в работах [7–9]. В наших расчетах использовались постоянные решетки и координаты атомов в отсутствие и при наличии давления 0.5 GPa из работы [7] (табл. 1). Вследствие изоморфности структур кристаллов, теоретико-групповое описание нормальных колебаний в In_4Te_3 такое же, как и в In_4Se_3 [16].

Для расчета удобно использовать микроскопическую теорию упругости твердых тел в приближении медленно меняющегося поля смещений [17,18].

В теории упругости сложных решеток поле смещений отдельных частиц при деформации представляется в виде суммы смещений центра тяжести всех частиц s_i и смещения отдельных частиц u_i^μ относительно центра тяжести (индекс i определяет компоненту смещения в декартовых координатах, μ — номер частицы в элементарной ячейке).

Это представление делает возможным в приближении длинных волн исключить смещения внутренних подрешеток с помощью системы уравнений, которая в статическом случае имеет вид [17]

$$\sum_{\nu,k} \tilde{C}_{ik}^{\mu\nu} u_k^\nu = \sum_{k,m} \tilde{C}_{kim}^\mu s_{k|m}. \quad (1)$$

Система уравнений (1) связывает внутренние смещения подрешеток u_k^ν с упругими внешними деформациями $s_{k|m}$ при заданных силовых константах межатомного взаимодействия, которые определяют коэффициенты \tilde{C} . Располагая сведениями о смещениях u_k^ν при заданных внешних деформациях $s_{k|m}$, обусловленных в нашем случае гидростатическим давлением, эту систему можно рассматривать относительно неизвестных силовых констант, уменьшая тем самым число независимых параметров модели. В случае всестороннего давления тензор деформации представляется в виде $s_{k|m} = s_k \delta_{km}$, где δ_{km} — дельта-символ Кронекера, $s_k = \frac{a'_k - a_k}{a_k}$, a'_k , a_k — параметры решетки соответственно деформированного и недеформированного кристаллов, $k, m = 1, 2, 3$. Внутренние смещения в элементарной ячейке определялись при помощи соотношения $u_k^\mu = (x'_k - x_k) a'_k$, где x_k , x'_k — относительная координата атома μ в отсутствие и при наличии давления соответственно.

МЦПВ базируется на представлении силовых постоянных в виде [19–21]

$$\Phi_{ik}^{h\mu\nu} = -\frac{R_i R_k}{R^2} (A_{\mu\nu}^h - B_{\mu\nu}^h) - \delta_{ik} B_{\mu\nu}^h, \quad (2)$$

где

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_{\mu\nu}^h = \overset{\vee}{\mathbf{A}}\mathbf{h} + \mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu \quad (3)$$

— расстояние между атомами μ и ν в ячейке h ; \mathbf{R}_μ — радиус-вектор частицы μ в элементарной ячейке, вектор

¹ Здесь использованы обозначения Лейбфрида [17].

Таблица 1. Постоянные решетки (a_1, a_2, a_3) при давлениях 0.1 МПа и 0.5 ГПа (в Å) [7] и относительные координаты атомов решетки (u, v, w) монокристаллических образцов In_4Te_3

Давление	a_1	a_2	a_3
0.1 МПа	15.626 (3)	12.738 (3)	4.436 (1)
0.5 ГПа	15.396 (3)	12.674 (3)	4.424 (1)

Атом	u	v	w
In1	0.71543 (4) [0.7144 (4)]	0.34555 (4) [0.3456 (5)]	0
In2	0.81716 (4) [0.8174 (4)]	0.52501 (5) [0.5242 (5)]	0
In3	0.96387 (3) [0.9650 (3)]	0.64590 (4) [0.6459 (4)]	0
In4	0.42749 (4) [0.4268 (3)]	0.39773 (6) [0.3990 (5)]	0
Te1	0.90350 (3) [0.9055 (3)]	0.86013 (4) [0.8615 (4)]	0
Te2	0.77394 (3) [0.7735 (3)]	0.13745 (4) [0.1367 (4)]	0
Te3	0.42264 (3) [0.4192 (3)]	0.14809 (4) [0.1484 (4)]	0

Примечание. В квадратных скобках приведены значения координат атомов решетки, находящейся под гидростатическим давлением 0.5 ГПа. В круглых скобках указаны стандартные отклонения. Данные работы [7].

$\nabla_{\mathbf{h}}$ определяет положение ячейки h в выбранной системе координат. $A_{\mu\nu}^h, B_{\mu\nu}^h$ — тангенциальная и радиальная силовые постоянные. Параметры $B_{\mu\nu}^h$ должны удовлетворять следующим условиям равновесия: $\sum_{h,\mu} B_{\mu\nu}^h R_{\mu\nu}^h = 0$ и $\sum_{h,\mu\nu} B_{\mu\nu}^h R_{\mu\nu}^h R_{\mu\nu}^h = 0$, где $R_{\mu\nu}^h$ — i -я проекция вектора (3), а в первом уравнении индекс ν нумерует атом, который рассматривается в положении равновесия. Второе уравнение выражает отсутствие начальных напряжений в решетке.

Идентичность межатомных связей, обусловленная симметрией задачи, позволяет заменить совокупность индексов (h, μ, ν) одним (l), идентифицирующим связь. С учетом строения кристалла для исключения тривиального случая $B_l = 0$ число межатомных связей должно превышать 17. В нашем случае используются 18 связей (см. табл. 2), что приводит к одному свободному параметру, например B_{14} . Для того чтобы произвести выбор нужного числа связей, мы ограничили их по длине, учитывая взаимодействия In–Te и In–In, которые происходят на межатомных расстояниях, соответственно меньших 4.0 и 3.9 Å. Расстояния Te–Te ограничены величиной постоянной решетки a_3 , т.е. в нашем рассмотрении не учитываются взаимодействия между симметрично-эквивалентными атомами, принадлежащими соседним ячейкам.

Итак, для расчета фононного спектра необходимо знание силовых постоянных (2), которые определяются 18 неизвестными параметрами A_l и одним параметром B_{14} .

В связи с неопределенностью в изменении длины связь In3–Te3 моделировалась, как жесткая, т.е. в наших расчетах для x -координаты атомов Te3 при давлении 0.5 ГПа используется относительное значение 0.4193324.

В связи с тем что каждый атом, лежащий вдоль направления \mathbf{a}_3 , является центром инверсии, для 19 неизвестных параметров модели имеем 14 уравнений типа (1).

Из рентгеноструктурных исследований изменений параметров решетки при всестороннем сжатии имеем три дополнительных условия $\sum_k C_{iikk} s_k |k = -p, i = 1, 2, 3;$ $p = 0.5$ ГПа.

Из-за отсутствия каких-либо еще дополнительных динамических параметров кристалла In_4Te_3 мы использовали условие стабильности решетки для определения двух оставшихся параметров (A_{17} и A_{18}). Наши исследования показали, что отрицательные частоты для основных направлений в зоне Бриллюэна отсутствовали при следующем соотношении между пара-

Таблица 2. Межатомные расстояния и силовые постоянные связей, учтенных в динамической матрице при расчетах фононных спектров кристалла In_4Te_3

l	Связь	$R, \text{Å}$	$A_l, \text{N/m}$	$B_l, \text{N/m}$
1	In1–Te2	2.80402	149.47	0.00732
2	In3–Te3	2.83994	6861.0	0.04529
3	In3–Te1	2.88731	134.69	–0.19244
4	In1–Te1	2.89960	59.03	–0.12477
5	In2–Te2	2.99955	29.84	0.16289
6	In4–Te3	3.18082	81.48	–0.88233
7	In4–Te2	3.29808	11.02	–0.47175
8	In4–Te1	3.48189	8.54	–0.08629
9	In2–Te3	3.53525	6.38	0.11112
10	In4–Te1'	3.81752	6.96	–0.16435
11	In1–Te3	3.92554	2.48	–0.08113
12	In2–In3	2.76167	46.63	0.06645
13	In1–In2	2.78434	31.25	0.03453
14	In4–In4	3.45303	–2.10	–0.88177
15	In3–In3	3.88467	9.90	–0.16813
16	Te1–Te2	4.07151	4.71	0.53957
17	Te2–Te3	4.21678	2.75	0.35332
18	Te1–Te3	4.42667	0.7982	0.25566

Примечание. l — индекс связи, R — межатомное расстояние.

Таблица 3. Расчетные значения (в ГПа) упругих модулей кристалла In_4Te_3 и соответствующие экспериментальные значения для In_4Se_3 [22]

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
In_4Te_3 (calc)	22.53	23.98	21.36	2.34	2.31	2.01	21.57	22.21	22.94
In_4Te_3 (exper)	38.2	66.5	64.3	16.6	26.6	19.0	10.8	30.4	22.4

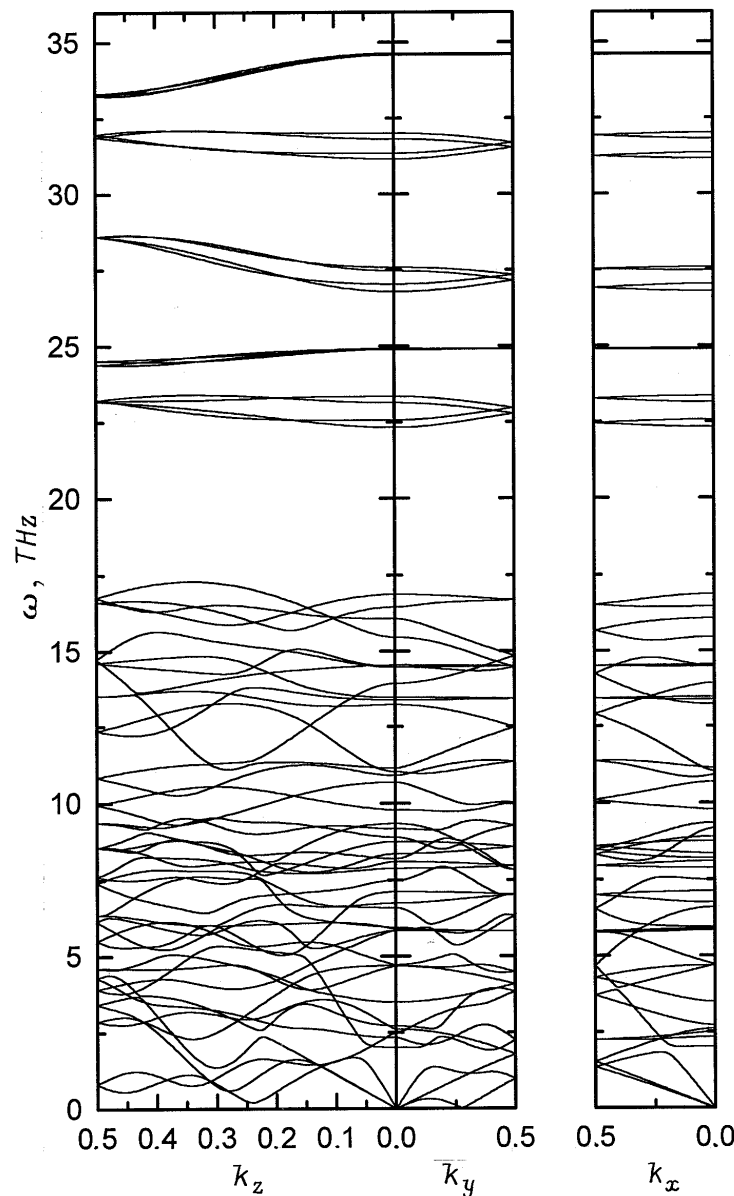


Рис. 1. Общий вид фононного спектра кристалла In_4Te_3 по важнейшим направлениям в зоне Бриллюэна. Высоочастотные моды, отвечающие жесткой связи In3-Te3 , не приведены.

метрами: $A_{16}/A_{17} = 1.7 \pm 0.01$, $A_{16}/A_{18} = 5.9 \pm 0.1$, т.е. в очень узких пределах изменения этих параметров.

Окончательные рассчитанные значения параметров модели представлены в табл. 3. На рис. 1 и 2 представлены фононные спектры кристалла In_4Te_3 , рассчитанные в рамках описанной модели.

Сначала сделаем несколько замечаний относительно приведенных здесь результатов. Они получены в предположении, что выполняется закон Гука для деформаций, отвечающих давлению 0.5 GPa, и что удовлетворяется приближение центральных парных взаимодействий. Сравнение рассчитанных значений упругих постоянных, приведенных в табл. 3, и соответствующих значений для In_4Se_3 [22], а также характерные для слоистых

кристаллов соотношения между компонентами тензора упругих постоянных [23] позволяют предполагать, что полученные величины, по-видимому, отвечают действительности.

Большая масса атомов теллура в сравнении с атомами селена приводит к сужению диапазона предельных частот в спектре In_4Te_3 по отношению к диапазону частот в колебательном спектре In_4Se_3 [16].

Двукратное вырождение частот на границах зоны Бриллюэна находится в согласии с результатами теоретико-группового анализа, проведенного для описания ветвей в In_4Se_3 [16]. В направлении $O-Z$ наблюдается сложная картина пересечений отдельных ветвей фононного спектра. В направлении $O-Y$ картина не столь

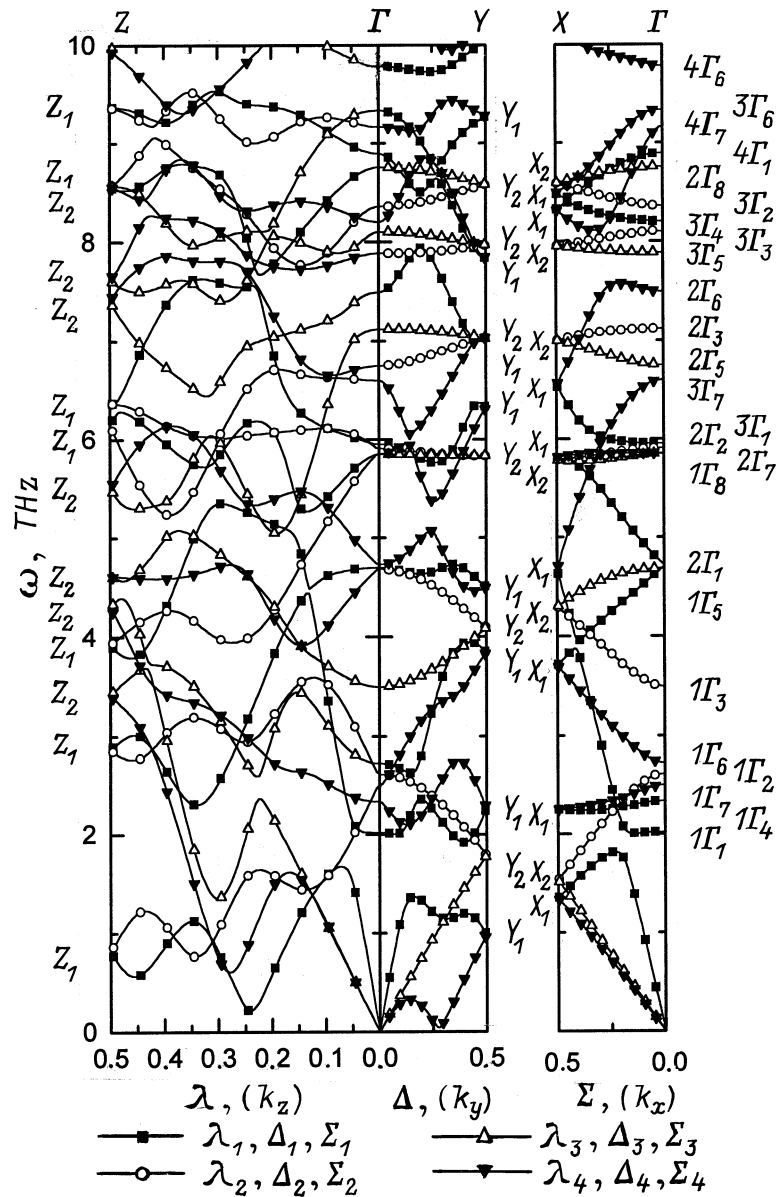


Рис. 2. Низкоэнергетические ветви фононного спектра кристалла In_4Te_3 , полученные в модели анизотропных силовых постоянных, и их симметричная классификация.

сложна, что свидетельствует об ослаблении межатомной связи для данного направления. Слабая межслоевая связь вдоль $O-X$ находит отражение в практически бездисперсионных оптических ветвях фононного спектра для данного направления.

Наиболее интересным результатом являются минимумы низкоэнергетической акустической ветви симметрии Δ_4 вдоль направления $O-Y$, а также низкоэнергетических акустических и оптических ветвей вдоль направления $O-Z$. Наличие указанных минимумов может быть объяснено расщеплением ветвей одинаковой симметрии вследствие взаимодействия с низкоэнергетическими оптическими ветвями, исходящими из мод $1\Gamma_1$ и $1\Gamma_7$. Как показали дополнительные исследования, на положение этих мод в значительной мере влияет связь

In4-In4 , которая в наших расчетах описывается отрицательной силовой постоянной, несмотря на то что длина связи монотонно уменьшается с увеличением внешнего давления. Незначительное уменьшение абсолютной величины силовой постоянной A_{14} , отвечающей этой связи, приводит к значительным смещениям положений именно мод $1\Gamma_1$ и $1\Gamma_7$ в сторону увеличения энергии и к изменению характера взаимодействия с акустическими ветвями. Рассчитанные в этом случае величины смещений отдельных подрешеток при давлении 0.5 GPa сильно отличаются от исходных экспериментальных значений как величиной, так в ряде случаев и знаком. Это наблюдение позволяет сделать вывод, что микроскопическая устойчивость структуры обусловлена характером взаимодействия In4-In4 , т. е. чистотой межслоевого про-

странства, что находится в косвенном согласии с результатами работы [10], где образование обнаруженной в кристалле In_4Se_3 сверхструктуры связывается с выпадением индия в межслоевую область. К сожалению, подобные исследования на кристаллах In_4Te_3 не проведены, однако общность строения этих двух кристаллов и полученные в данной работе результаты позволяют предполагать, что подобная сверхструктура может иметь место и в кристаллах In_4Te_3 .

Авторы благодарны проф. Дейзероту (H.J. Deiseroth) за переданную в дар научную литературу, а также интерес к работе, что способствовало выбору методики исследований.

Список литературы

- [1] С.Г. Гусейнов, Г.Д. Гусейнов, Г.Г. Баннаева, П.Г. Исмаилова, Г.А. Мамедова, Э.Г. Абдуллаев. Неорган. материалы **29**, 6, 781 (1993).
- [2] А.А. Лебедев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП **32**, 3, 353 (1998).
- [3] А.В. Симашкевич, П.А. Гашин. Неорган. материалы **25**, 11, 1890 (1989).
- [4] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк, А.Д. Огородник, Ю.И. Жирко. ФТП **28**, 7, 1208 (1994).
- [5] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк, А.Д. Огородник. ФТП **28**, 12, 2096 (1994).
- [6] В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк, А.Д. Огородник. Неорган. материалы **32**, 8, 937 (1996).
- [7] R. Walther. Beiträge zur Strukturchemie gemischtvalenter Chalkogenide mit Elementen der 3. Hauptgruppe: Neue Verbindungen, Substitutionsversuche an bekannten Phasen, Hochdruckexperimente. Shaker, Aachen (1995). 263 s.
- [8] U. Schwarz, H. Hillebrecht, H.J. Deiseroth, R. Walther. Z. Kristallogr. **210**, 342 (1995).
- [9] Л.И. Ман, Р.К. Караханян, П.М. Имамов. Кристаллография **6**, 1166 (1974).
- [10] В.М. Гарамус, Я.П. Пилат, В.П. Савчин, А.Х. Исламов. ФТТ **40**, 2, 248 (1998).
- [11] J. van Landuyt, G. van Tandeloo, S. Amelinckx. Phys. Stat. Sol. (a) **30**, 299 (1975).
- [12] E. Kress-Rogers, R.J. Nicholas, A. Chevy. J. Phys. **C16**, 2439 (1983).
- [13] Г.Л. Беленький. УФН **156**, 2, 365 (1988).
- [14] И.М. Стахира, П.Г. Ксьондзик. УФЖ **26**, 5, 762 (1981).
- [15] V.M. Koshkin, Yu.N. Dmitriev. Chem. Rev. **19**, 1 (1994).
- [16] Д.М. Берча, К.З. Рушанский. ФТТ **40**, 11, 2103 (1998).
- [17] Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристалла / Под ред. Б.Я. Мойжеса. Физматгиз, М. (1963). 312 с.
- [18] Max Born, Kun Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford Clarendon Press, Oxford (1954) [М. Борн, К. Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток / Под ред. И.М. Лифшица. Изд-во иностранной литературы, М. (1958). 488 с.
- [19] V. Ya. Altshul, V.K. Bashenov, D.I. Marvakov, A.G. Petukhov. Phys. Stat. Sol. (b) **98**, 715 (1980).
- [20] В.М. Powell, P. Martel. J. Phys. Chem. Solids **36**, 1287 (1975).
- [21] H.G. Smit, N. Wakabayashi. In: Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering / Ed. by 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.
- [22] В.Я. Курячий, В.Ю. Богачев, В.П. Михальченко, И.М. Стахира. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 5, 855 (1986).
- [23] Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов. УФН **155**, 1, 89 (1988).