

## ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУБХАЛЬКОГЕНІДУ ІНДІЮ

Д.М. Берча<sup>1,2</sup>, К.З. Рушанський<sup>1</sup>, Л.Ю. Хархаліс<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський держуніверситет, вул. Волошина 54,

Ужгород 294000, Україна

<sup>2</sup> Institute of Physics, Pedagogical University, Rzeszow, Poland

Обчислено парціальні густини станів коливань кожного атому формульної одиниці  $\text{In}_4\text{Se}_3$  у моделі центральних парних взаємодій. Встановлено вклад кожного з цих атомів у коливання в різних частотних областях та проаналізовано довгохвильові інфрачервоні спектри та спектри комбінаційного розсіювання світла. Одержані результати підтверджують достатність запропонованої моделі міжатомних взаємодій.

### Вступ

Кристали селенідів та телуридів індію привертають увагу дослідників серією нетривіальних властивостей, які вирізняють їх із сукупності інших кристалів низької та середньої сингоній. Частина з телуридів та селенідів індію мають шарувату структуру. Найбільш виражена вона у моноселеніді індію  $\text{InSe}$  і менш виражена у кристалах  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та  $\text{In}_4\text{Te}_3$ . Сполуки типу  $\text{In}_2\text{Se}_3$  зазнають фазових перетворень та перебувають у різних модифікаціях. Радіаційно стійкими вважаються матеріали  $\text{In}_2\text{Te}_3$  з власними вакансіями. Існує група маловивчених моноклінних кристалів  $\text{In}_6\text{Se}_7$ .

Найбільш екзотичним серед цієї групи є кристал  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Довгий час його сприймали як сполуку  $\text{In}_2\text{Se}$  до рентгенівських експериментальних досліджень Хогга [1], коли була встановлена вірна хімічна формула. На відміну від  $\text{InSe}$ , які містять малу кількість атомів у елементарній коміріці, кристал  $\text{In}_4\text{Se}_3$  складається з гофрованих шарів і в елементарній коміріці його знаходиться 28 атомів. Ван-дер-ваальсівська взаємодія між шарами є сприятливою до виникнення одномірного неупорядкування.

У процесі рентгенівських досліджень групи шаруватих кристалів  $\text{InSe}$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{In}_4\text{Se}_3$  [2] була виявлена розмитість дифракційних максимумів епіграм, одержаних при орієнтації рентгенівського пучка вздовж різних кристалографічних напрямків. Механічні властивості кристалів  $\text{InSe}$  та  $\text{GaSe}$  допускають пластичну деформацію шару зразка при його обробці, чого не спостерігається для  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Тому властивість анізотропії розсіювання рентгенівських променів кристалом  $\text{In}_4\text{Se}_3$  може вважатися одержаною в чистому виді. Слід відмітити, що одновісний стиск зразків вздовж нормалі до шарів суттєво впливає на розподіл дифракційних максимумів епіграм, одержаних при напрямку рентгенівського пучка вздовж осі [001] ([2]).

Різка залежність розсіювання рентгенівських променів від кристалографічного напрямку у роботах [2, 3] пояснюється орієнтованим порушенням трансляційної симетрії кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , обумовленим електрон-фононою взаємодією.

Перш ніж аналізувати динамічні характеристики кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , включаючи ангармонізм, необхідно вибрати модель і провести розрахунок фононного спектру

та симетрійний опис нормальних коливань.

**Структура кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та модель міжатомних взаємодій**

Кристали субхалькогеніду індію відносяться до просторової групи  $D_{2h}^{12}$ . Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці (мал. 1). Постійні ґратки  $a_1=15.296(1) \text{ \AA}$ ,  $a_2=12.308(1) \text{ \AA}$ ,  $a_3=4.0806(5) \text{ \AA}$  (згідно новим дослідженням [4]). Позиції атомів (u, v, w) однієї формульної одиниці приведені у табл. 1. Координати інших атомів рівні відповідно  $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v, \frac{1}{2}-w)$ ,  $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+v, \frac{1}{2}-w)$ ,  $(-u, -v, w)$ . Теоретико-груповий аналіз у центрі зони Бріллюена (ЗБ) показує, що 84 нормальні моди, з яких 81 є оптичною, описуються незвідними зображеннями

$$4\Gamma_1+7\Gamma_2+7\Gamma_3+14\Gamma_4+7\Gamma_5+14\Gamma_6+14\Gamma_7+7\Gamma_8. \quad (1)$$

Незвідні представлення груп хвильових векторів відповідають приведенню у [5].

Таблиця 1. Відносні координати атомів у елементарній комірці. Дані роботи [4].

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

Для визначення частот фононів ідеального кристалу необхідно побудувати динамічну матрицю  $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{k})$ , яка входить у рівняння

$$\omega_j^2(\vec{k})w_\alpha(k|\vec{k}_j) = \sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{k})w_\beta(k'|\vec{k}_j), \quad (2)$$

де

$$D_{\alpha\beta}^{kk'}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \times \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(lk; l'k') \exp\{-\vec{k}[\vec{x}(lk) - \vec{x}(l'k')]\}$$

Тут  $\omega_j^2$  – квадрат частот коливань атомів для хвильового вектора  $\vec{k}_j$ ;  $M_k$  – маса  $k$ -го атому,  $l$  – індекс комірки,  $w_\alpha(k|\vec{k}_j)$  –  $\alpha$ -компонента ортонормованого власного вектора атома  $k$  для вітки  $j$  у точці  $\vec{k}$  ЗБ,  $\vec{x}(lk)$  – радіус-вектор атома  $k$  у комірці  $l$  у заданій системі координат,  $\Phi_{\alpha\beta}(lk; l'k')$  – силові постійні.

У моделі аксіально-симетричних силових постійних для  $\Phi_{\alpha\beta}(lk; l'k')$  використовується двохпараметричний вираз

$$\Phi_{\alpha\beta}(lk, l'k') = -\frac{R_\alpha R_\beta}{R^2} (A - B) - \delta_{\alpha\beta} B, \quad (3)$$

де  $\vec{R} = \vec{x}(l) + \vec{x}(k) - \vec{x}(l') - \vec{x}(k')$  – радіус-вектор взаємодіючих частинок,  $R_\alpha, R_\beta$  –  $\alpha$  і  $\beta$  компоненти вектора  $\vec{R}$ ,  $A$  та  $B$  – радіальна та тангенційна силові постійні

$$A_i = \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R^2} \right|_{R=R_i}, \quad B_i = \left. \frac{1}{R} \frac{\partial \varphi}{\partial R} \right|_{R=R_i}, \quad (4)$$

визначені для  $i$ -ї пари взаємодіючих частинок,  $\varphi(r)$  – потенціал парної взаємодії.

У наших розрахунках параметр  $A$  вважався залежним як від хімічного сорту атомів, так і від віддалі між взаємодіючими частинками згідно

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

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

Віддалі між атомами приведені у табл. 2 у відповідності з номером  $i$  пари взаємодіючих частинок. Деталі визначення невідомих параметрів у цій моделі та результати розрахунку фононних спектрів кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$  описані у роботах [6, 7].

Таблиця 2. Пари взаємодіючих частинок та відповідні міжатомні віддалі.

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

**Парціальні густини фононних станів кристалу *In*<sub>4</sub>*Se*<sub>3</sub>**

Температурні поляризаційні дослідження довгохвильових інфрачервоних (ДІЧ) спектрів кристала *In*<sub>4</sub>*Se*<sub>3</sub> показали [8], що в цих спектрах спостерігаються дев'ять коливних смуг симетрії  $\Gamma_6$  та п'ять смуг симетрії  $\Gamma_8$ , які приведені у табл. 3. Відсутня інформація про всі нормальні оптичні моди симетрії  $\Gamma_6$  (13 мод) і  $\Gamma_8$  (6 мод), не дала можливості використати у роботі [7] в повній мірі результати табл. 3 при визначенні параметрів моделі.

Експериментально виявлена в *In*<sub>4</sub>*Se*<sub>3</sub> смуга з частотою 220  $\text{cm}^{-1}$  по інтенсивності і по формі аналогічна до смуги при 217  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі *In*<sub>6</sub>*Se*<sub>7</sub> і пов'язується авторами [8] з коливаннями ковалентних зв'язків In-In. Аналіз температурних змін ДІЧ-спектрів відбивання виявив незначні зміщення всіх смуг на 3-7  $\text{cm}^{-1}$  в сторону вищих частот при зниженні температури від 300 К до 80 К. Найбільше зміщення відмічено для смуг, розташованих у області частот 100–130  $\text{cm}^{-1}$ .

Неполяризаційні дослідження комбінаційного розсіювання світла [9] показали, що в спектрах виділяють п'ять інтенсивних піків з частотами 41, 74, 103, 173 та 188  $\text{cm}^{-1}$ . Представлені експериментальні результати можуть бути ефективно використані для підтвердження достатності моделі розрахунку фононного спектру кристала *In*<sub>4</sub>*Se*<sub>3</sub>, якщо на підставі цих розрахунків вияснити відомості про вклад кожного окремого атома елементарної комірки у коливання з заданою частотою, яке відбувається у заданому напрямку. Ці відомості можна отримати, розраховавши парціальні густини станів кожного атому формульної одиниці для кожного напрямку, застосувавши апарат функції Гріна.

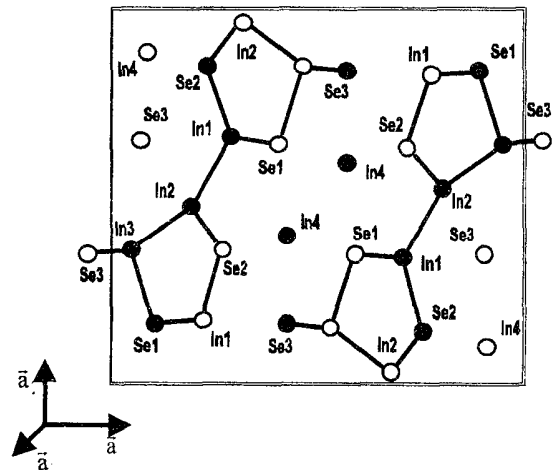


Рис. 1. Елементарна комірка *In*<sub>4</sub>*Se*<sub>3</sub>. Темними кружечками позначені атоми, у яких  $w=0$ , світлими – атоми, у яких  $w=1/2$ .

При розгляді фононних спектрів використовуються так звані вузельні функції Гріна, визначені як обернені до оператора  $\hat{L}$ , через котрий в свою чергу записується рівняння руху

$$\sum_{l',k',\beta} \{m_k \omega^2 \delta_{ll'} \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}^{(0)}(lk, l'k')\} u_{\beta}(l',k') = 0, \tag{6}$$

або

$$\hat{L}\vec{u} = 0. \tag{7}$$

Тоді вузельна функція Гріна має вигляд

$$G_{\alpha\beta}(lk, l'k'; \omega^2 - i\delta) = \frac{1}{N(M_k M_{k'})^{1/2}} \sum_{kj} \frac{w_\alpha(k|\bar{k}j)w_\beta^*(k'|\bar{k}j)}{\omega^2 - \omega_j^2(\bar{k}) - i\delta} \exp\{i\bar{k}[\bar{x}(lk) - \bar{x}(l'k')]\} \quad (8)$$

Таблиця 3. Порівняння експериментальних та розрахованих значень частот фононів у центрі ЗБ.

$\bar{E}  \bar{b}, [8], \text{см}^{-1}$	36	72	102	116	150	157	189	197	215
$\Gamma_6, \text{розр.}, \text{см}^{-1}$	37	71	90	130	144	167	184	199	222
$\bar{E}  \bar{c}, [8], \text{см}^{-1}$	44	48		126		157	179		
$\Gamma_8, \text{розр.}, \text{см}^{-1}$		47	91	114			206	215	219

де  $N$ —число точок у  $k$ -просторі, у яких обчислюється сума.

Як відомо, уявна частина функції Гріна визначає густину станів. Це дає можливість визначити парціальну густину станів, тобто вклад коливань окремих атомів в загальну густину станів :

$$g_\alpha^k(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} G_{\alpha\alpha}(lk, lk; \omega^2) \quad (9)$$

Результати розрахунків приведені на рис. 2 та 3.

Звертає на себе увагу наявність великої кількості вузьких смуг у обчислених густинах станів. Цей результат узгоджується з висновками роботи [10]. У ній показано, що в кристалах з багатоатомними елементарними комірками можлива поява квазілокальних та квазінизьковимірних коливань навіть в ідеальному (бездефектному) кристалі, які відображаються у густині станів і приводять до появи вузьких резонансних ліній у частотних спектрах власних коливань таких кристалів. Такі ефекти можливі в тому разі, коли сфери взаємодії окремих атомів не перекриваються в рамках елементарної комірки.

Аналізуючи приведені на рис. 2 та 3 результати бачимо, що найбільший вклад у коливання з частотами в діапазоні 100–130  $\text{см}^{-1}$  вносять атоми In4. Тільки для них у напрямках  $x$  та  $z$  спостерігаються піки у парціальних густинах станів у цій частотній області. Це, а також згадана

вище температурна залежність частот відміченого діапазону дозволяє стверджувати про істотний ангармонізм коливань атомів In4 з поляризацією в  $x$  та  $z$ -напрявках, що у повній мірі корелює з значенням температурного коефіцієнту теплового розширення, який у напрямку слабого зв'язку має найбільше значення [11]. При зменшенні температури у цьому напрямку має місце найбільше скорочення сталої ґратки, що приводить до затиснення атома In4 площинами шарів кристалу, посиленні їх взаємодії і, відповідно, до підвищення частот коливань, які визначаються в основному розглядуваним атомом. Вище сказане узгоджується з дослідженнями фактору Дебая–Валлера, де показано, що цей фактор у двічі більший для атомів In4 у порівнянні з іншими атомами [1, 4].

Слід зауважити, що не дивлячись на розташування атому In4 у міжшаровому просторі і, здавалося б, слабкій міжатомній взаємодії між парами In4-In4 та з атомами шарів, доля коливань цього атома у низькочастотній області дуже мала. У коливаннях з частотою вище 130  $\text{см}^{-1}$  цей атом також участі не приймає. На противагу цьому низькочастотні коливання ( $\sim 37 \text{см}^{-1}$ ) в основному визначаються атомами In3 та Se3, які утворюють між собою другий по жорсткості зв'язок (після найбільш жорсткого зв'язку In1–Se2, табл. 2). Високочастотна доля коливань

атомів In3 є незначною; коливання атомів Se3 є визначальними для смуги  $190\text{ см}^{-1}$ .

У височастотній області  $190\text{--}220\text{ см}^{-1}$  приймають участь усі атоми селену, що пояснюється жорсткими ковалентними зв'язками з атомами індію. Найбільш ін-

тенсивними є лінії, пов'язані з атомом Se2, який утворює найжорсткіший зв'язок In1–Se2. З атомів індію у цій області істотні піки у густині станів характерні тільки для атому In1, що знаходиться у зв'язку з Se2.

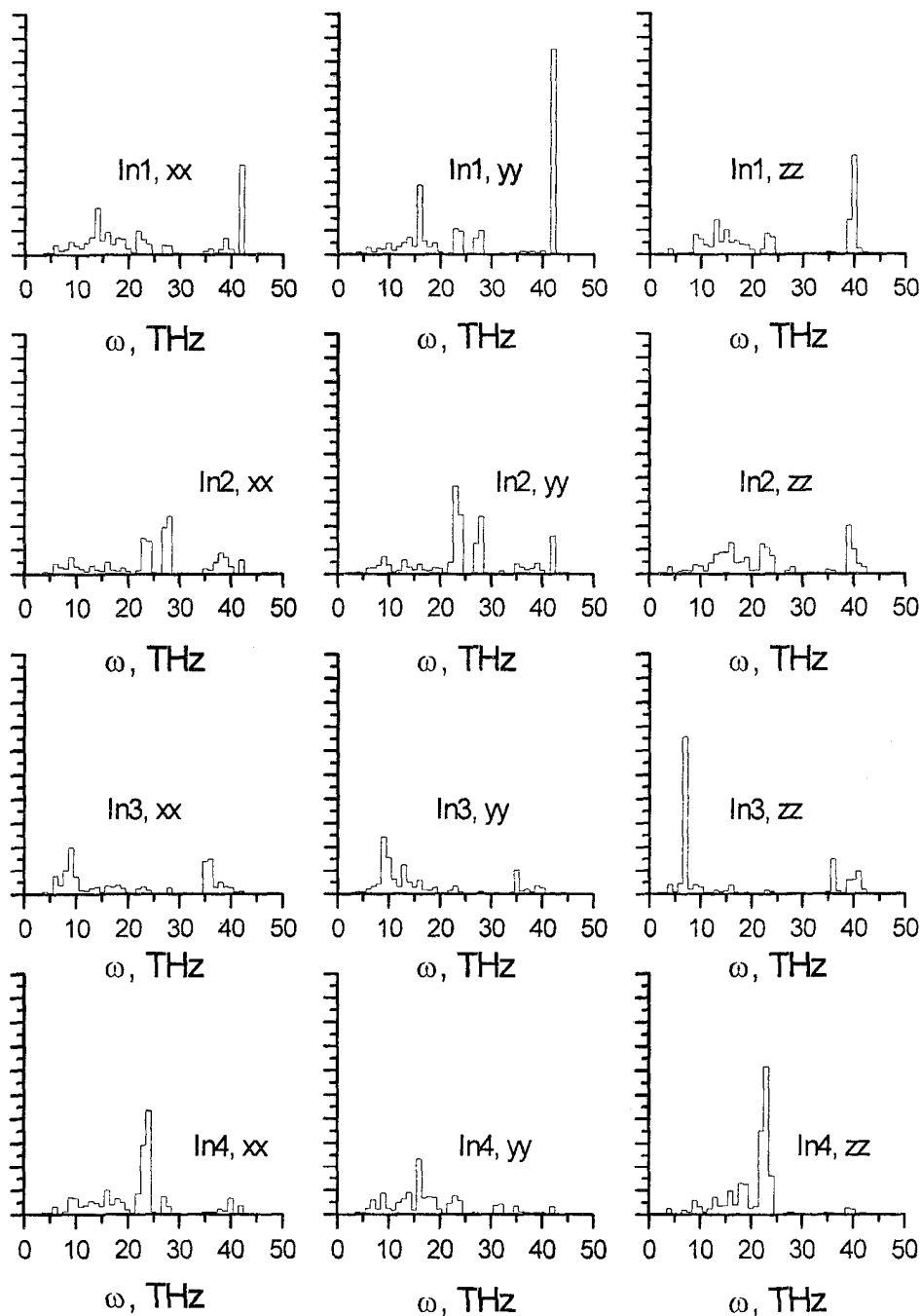


Рис. 2. Парціальні густини коливних станів атомів індію структури  $\text{In}_4\text{Se}_3$

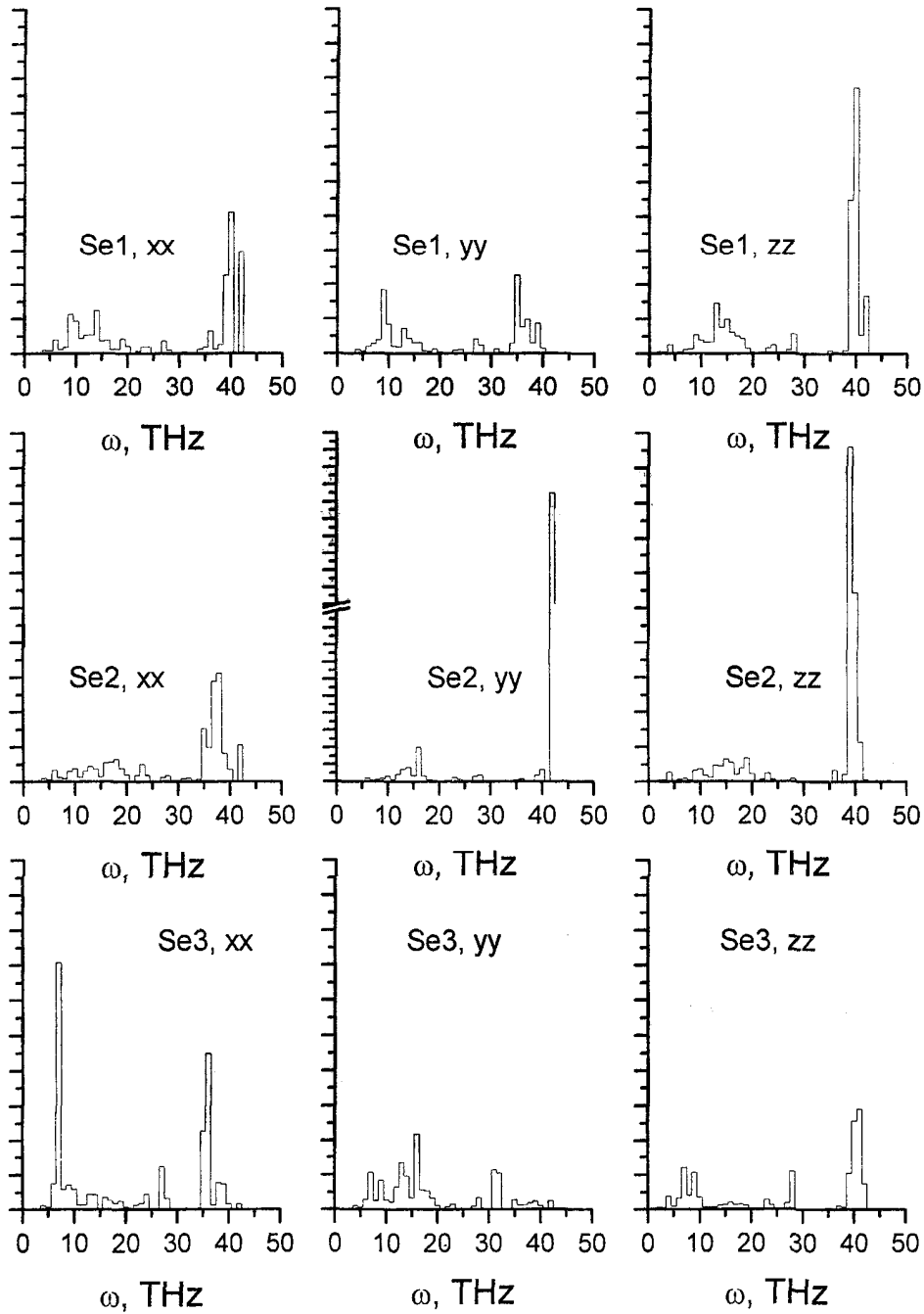


Рис. 3. Парціальні густини коливних станів атомів селену структури  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Шкала ординат для випадку атома Se2 (напрямок  $y$ ) в 4 рази більша за шкали у всіх інших випадках

У області  $70\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ , де розташовані частоти, які визначені з спектрів комбінаційного розсіювання світла, чіткий пік, який відповідає  $85\text{ cm}^{-1}$ , спостерігається тільки для атому In1. Менш інтенсивні

розмиті максимуми спостерігаються для атомів Se1 та Se3.

Проведений аналіз підтверджує достатність вибору параметрів моделі, використаних для розрахунку фононного спектру кристала  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

1. J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland, D.J. Willians. *Acta Crystal.* **29B**, 1590 (1973).
2. О.И. Бодак, Ю.М. Орицин, В.П. Савчин, И.М. Стахира. *Кристаллография* **25**, 3, 628 (1980).
3. И.М. Стахира, П.Г. Ксьондзик. *УФЖ* **26**, 5, 762 (1981).
4. 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.
5. О.В. Ковалев Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. *Справочное руководство*. Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва, (1986), 368с.
6. М. Берча, К.З. Руцанський. *ФТТ* **40**, 11, 2103 (1998).
7. D..M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, M. Sznajder. *Phys. Stat. Sol. (b)* **212**, 247 (1999).
8. В.П. Захаров, В.П. Савчин, И.М. Стахира, Г.П. Шеремет. *ФТТ* **23**, 6, 1881 (1981).
9. J.Y. Emery, L. Brahim-Otsmane, M. Jouanne, M. Balkanski. *Material Science and Engineering* **B3**, 13 (1989).
10. S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, A.M. Kosevich, E.S. Syrkin. *Phys. Low-Dim. Str.* **10/11**, 209 (1995).
11. Е.М. Гешко, В.П. Михальченко, Б.М. Шарлай. *ФТТ* **13**, 2401 (1971).

## DYNAMIC PROPERTIES OF INDIUM SUBCHALCOGENIDE

**D.M Bercha<sup>1,2</sup>, K.Z.Rushchanskii<sup>1</sup>, L.Yu.Kharkhalis<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Physics and Chemistry of Solid State, Uzhgorod Univesity, 54 Voloshin Str.,  
294000 Uzhgorod, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Physics, Pedagogical University, Rzeszow, Rejtana-16a, PL-35-310 Rzeszow,  
Poland

The partial densities of the vibration states of the atom of the  $\text{In}_4\text{Se}_3$  formula unit in the model of the central two- body interaction are calculated. The contribution of each atom to the vibrations in the different frequency region is established and longwave infrared spectra and the Raman spectra are analyzed. The obtained results confirm the sufficiency of the proposed model of the interatom interaction.