

ФОНОННІ СПЕКТРИ КРИСТАЛІВ $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Л.М. Белей, В.О. Стефанович, М.І. Гурзан, І.П. Пріц,

Ю.М. Височанський

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Визначений симетрійний розподіл нормальних коливань кристалічної ґратки парелектричної та сегнетоелектричної фаз моноклінних кристалів CuInP_2S_6 та тригональних кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Фононні спектри досліджені методом комбінаційного розсіювання (КР) світла. Для твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ співставляється температурна та концентраційна залежність спектрів КР з метою виявлення особливостей динаміки ґратки при сегнетоелектричному фазовому переході та при переході з моноклінної фази в тригональну фазу зумовленому зростанням концентрації селену. З'ясовується характер взаємозаміщення атомів халькогену в твердих розчинах та його вплив на дипольне впорядкування.

Шаруваті кристали CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ являються сегнетоелектриками – в них виникає спонтанна поляризація перпендикулярно до шарів структури при охолодженні (нижче 310 К для сульфіда та нижче 235 К для селеніда) внаслідок компенсації антиколінеарних вкладів від впорядкування іонів Cu^+ та зміщення іонів In^{3+} .

Для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ симетрія кристалічної ґратки при фазових переходах (ФП) знижується від $R\text{-}31c$ до $P31c$ без зміни числа формульних одиниць ($Z = 2$). У випадку CuInP_2S_6 при ФП знижується симетрія від $C2/c$ до Cc при $Z = 4$. В обох сполуках елементарна комірка містить два шари [1, 2].

Характерною особливістю кристалів $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ ($M, M' = \text{Cu}, \text{In}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}$) є наявність аніонів $(\text{P}_2\text{X}_6)^{4-}$. Зв'язки в структурних групах P_2X_6 мають ковалентний характер. Тому для досліджуваних кристалів можна виділити внутрішні та зовнішні коливання аніонних комплексів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Для аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ з D_{3d} симетрією у вільному стані реалізується такий симетрійний розподіл внутрішніх мод: $\Gamma_{\text{внутр}} = 3A_{1g} + 3E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$. Для зовнішніх трансляційних та обертових коливань отримуємо $\Gamma_{\text{транс}} = A_{2u} + E_u$, $\Gamma_{\text{оберт}} = A_{2g} + E_g$ [3].

Для парелектричної фази кристалів CuInP_2S_6 розрахунок розподілу оптичних та акустичних нормальних коливань по незвідним представленням точкової групи $2/m$ приведено в табл. 1. Примітивна частина елементарної комірки цього кристалу містить дві формульні одиниці. Для центру зони Бріллюена отримуємо такий розподіл загальної кількості мод: $\Gamma_{\text{заг}} = 14A_g + 16B_g + 14A_u + 16B_u$. В тому числі маємо акустичні моди $\Gamma_{\text{акуст}} = A_u + 2B_u$ та оптичні нормальні коливання $\Gamma_{\text{опт}} = 14A_g + 16B_g + 13A_u + 14B_u$.

Для полярної фази CuInP_2S_6 при загальному розподілі $\Gamma_{\text{заг}} = 30A' + 30A''$ повинні спостерігатися оптичні моди $\Gamma_{\text{опт}} = 28A' + 29A''$, та акустичні коливання $\Gamma_{\text{акуст}} = 2A' + A''$.

В кристалі CuInP_2S_6 при позиційній симетрії аніонів C_1 мають місце 18 A внутрішніх коливань, які за рахунок резонансної взаємодії двох аніонів в примітивній частині елементарної комірки розщеплюються на 36 мод: $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$. Зовнішні трансляції ($A_{1u} + E_u$) та лібрації ($A_{1g} + E_g$) аніонів приводять до виникнення 12 A коливань (табл. 1).

В парелектричній фазі CuInP_2S_6 метали Cu та In знаходяться в позиціях C_2 і їх трансляції розділяють по незвідним представленням наступним чином: $\Gamma_{\text{Cu,In}} = 4A + 8B$.

Табл.1. Розподіл по симетрії для внутрішніх коливань аніону $[P_2S_6]^{4-}$ та для внутрішніх і зовнішніх оптичних коливань ґратки кристалів $MM'P_2X_6$.

Кристал	Прост. група	Z	Мол. сим.	Поз. сим.	Аніонні вн. кол.	Факт. група	Внутр. опт. кол.	Зовн. опт. кол.
SnP_2S_6	$C_3^4 (R3)$	1	D_{3d}	C_3	$6A + 6E$	C_3	$6A + 6E$	$2A + 2E$
$Sn_2P_2S_6$	$C_{2h}^5 (P2_1/c)$	2	D_{3d}	C_i	$9A_g + 9A_u$	C_{2h}	$9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$	$6A_g + 6B_g + 5A_u + 4B_u$
$CuInP_2S_6$	$C_{2h}^6 (C2/c)$	4	D_{3d}	C_1	$18A$	C_{2h}	$9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$	$5A_g + 7B_g + 4A_u + 5B_u$
$CuInP_2Se_6$	$P-31c (D_{3d}^2)$	2	D_{3d}	D_3	$4A_1 + 2A_2 + 6E$	D_{3d}	$6A_{1g} + 6E_g + 2A_{1u} + 4A_{2u} + 6E_u$	$4A_{1g} + 6A_{2g} + 10E_g + 4A_{1u} + 6A_{2u} + 10E_u$

Співставлення в табл. 1 вказує на подібність симетрійного розподілу коливань кристалів $Sn_2P_2S_6$ і $CuInP_2S_6$ [3, 4].

При порівнянні симетрії послідовності кристалів $M^{4+}P_2X_6$ (SnP_2S_6) – $M^{2+}P_2X_6$ ($Sn_2P_2S_6$) – $M^+M^{3+}P_2X_6$ ($CuInP_2S_6$), можна помітити (табл.1), що присутність двох металів в катіонній підґратці (Cu^+ та In^{3+}) спотворює аніони $[P_2X_6]^{4-}$ найбільше – їхня позиційна симетрія понижується від C_3 в ромбоєдричному кристалі SnP_2S_6 до C_1 в моноклінному кристалі $CuInP_2S_6$. В області зовнішніх коливань ґратки спектр визначається числом аніонів та катіонів у примітивній комірці.

Для тригонального кристалу $CuInP_2Se_6$ в параелектричній фазі з симетрією $P-31c$ отримуємо наступний розподіл фундаментальних коливань по незвідних представленнях: $\Gamma_{\text{опт}} = 4A_{1g} + 6A_{2g} + 10E_g + 4A_{1u} + 5A_{2u} + 9E_u$, $\Gamma_{\text{акуст}} = A_{2u} + E_u$. Для тригональної полярної фази $CuInP_2S_6$ маємо розподіл (табл.1): $\Gamma_{\text{опт}} = 9A' + 10A'' + 19E$, $\Gamma_{\text{акуст}} = A' + E$.

Зведена кореляційна діаграма (табл. 2) ілюструє трансформацію симетрії нормальних коливань ґратки кристалів при переході з центросиметричних фаз $P-31c$ та $C2/c$ в ацентричні фази $P31c$ та Cc , а також при переході від тригональних фаз сполуки $CuInP_2Se_6$ до моноклінних фаз сполуки $CuInP_2S_6$.

Можна прослідкувати, що з сегнетоелектричним ФП в кристалі $CuInP_2S_6$ пов'язана нестабільність полярного оптичного коливання параелектричної фази з си-

метрією B_u , яке трансформується в повносиметричну моду A' сегнетоелектричної фази. Для кристалу $CuInP_2Se_6$ нестабільність полярної оптичної моди A_{2u} в параелектричній фазі супроводжує ФП в сегнетоелектричну фазу, де очікується її перетворення в повносиметричну моду A' .

Структурний ФП з тригональної параелектричної фази $CuInP_2Se_6$ ($P-31c$) в моноклінну параелектричну фазу $CuInP_2S_6$ ($C2/c$) супроводжується подвоєнням об'єму елементарної комірки і пов'язаний з конденсацією оптичної моди B_g в високосиметричній точці М на границі тригональної зони Бріллюена (тут група хвильового вектора $2/m$). Нестабільність вказаної моди може бути спостережувана (очевидно з допомогою когерентного непружного розсіювання теплових нейтронів) в змішаних кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ при зменшенні концентрації селену до $x = 0.3$. При $x < 0.3$ з наближенням до складу $CuInP_2S_6$ в параелектричній фазі $C2/c$ очікується зростання частоти відповідної повносиметричної оптичної м'якої моди A_g в центрі моноклінної зони Бріллюена. Власний вектор цієї моди очевидно визначається протифазними поворотами сусідніх груп PX_3 навколо осі, що проходить через Р – Р зв'язки в аніонах $(P_2X_6)^{4-}$. Зм'ягчення такої торсійної моди може бути спостережуване в КР спектрах твердих розчинів при заміщенні сірки на селен та зростанні x до 0.3.

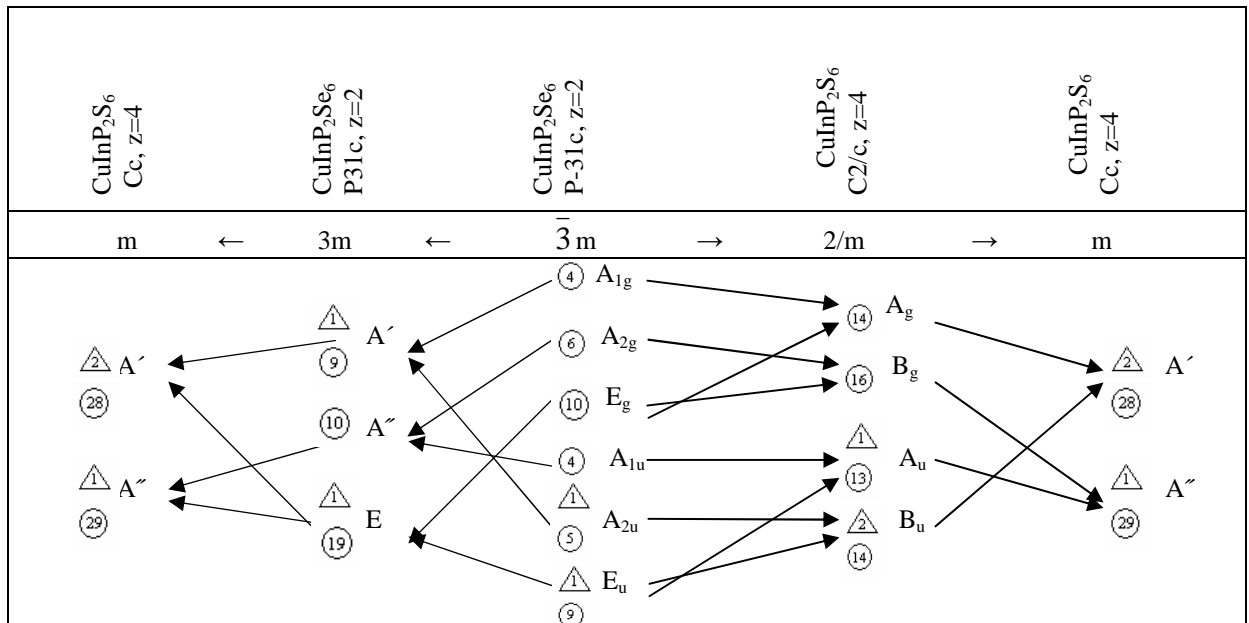
У спектрах КР кристалів $CuInP_2S_6$ виявлено 20 спектральних ліній при 120 К

(Рис.1). При збільшенні температури спектральні лінії розширюються, а їхня форма та інтенсивність змінюється. В параелектричній фазі при 340 К спостерігається вдвічі менше спектральних ліній.

Концентраційна залежність фононних спектрів в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ приведена на Рис.2. Тут також зображений спектр КР тригонального кристалу $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, ізоструктурного до $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Для кристалу CuInP_2S_6 розміщені вище 150 cm^{-1} спектральні смуги можна віднести до

внутрішніх коливань аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Валентні коливання Р-Р зв'язків розміщені біля 383 cm^{-1} . В області $150\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ розміщені деформаційні S-P-S моди та коливання за рахунок нахилу PS_3 груп. Збільшення маси аніонів при заміщенні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ приводить до зменшення границі розділу частот внутрішніх та зовнішніх коливань до 100 cm^{-1} . Частоти валентних коливань Р-Р зв'язків зменшуються до 220 cm^{-1} .

Табл.2. Кореляція незвідних представлень тригональних та моноклінних точкових груп та співвідношення нормальних коливань ґратки центросиметричних та полярних фаз кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ і CuInP_2S_6 . Кількість оптичних коливань приведена в кружках, кількість акустичних коливань – в трикутниках.



В параелектричній фазі з моноклінною симетрією (C2/c) активними в спектрах КР є $14A_g + 16B_g$ мод. Для тригональної параелектричної фази (P-31c) кількість КР активних мод суттєво зменшується – тут можуть спостерігатися $4A_{1g} + 6A_{2g} + 10E_g$

коливань. Як бачимо, кількість повносиметричних мод зменшується від 14 до 4. Дійсно, в спектрі КР тригонального кристалу $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, ізоструктурного до $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, спостерігаються лише чотири інтенсивні полоси (Рис.2).

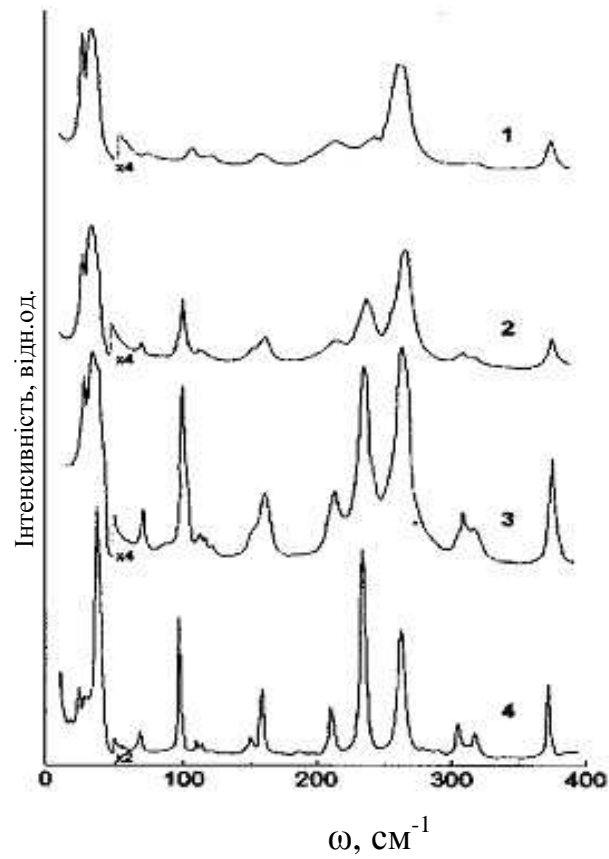


Рис.1. Спектри КР кристалу CuInP_2S_6 , отримані в геометрії $X(ZZ)Y$ при різних температурах: 1- 340 К, 2- 300 К, 3- 250 К, 4- 120 К.

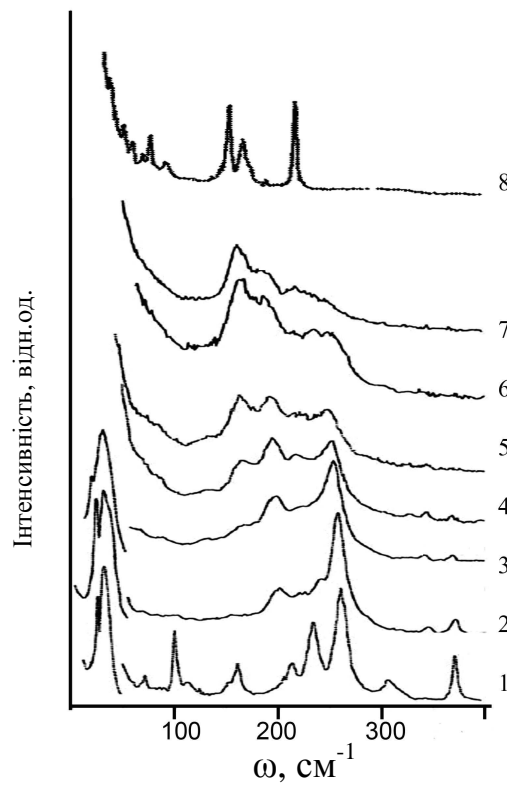


Рис.2. Спектри КР для твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($x = 0 - 1, 0.1 - 2, 0.2 - 3, 0.3 - 4, 0.35 - 5, 0.4 - 6, 0.5 - 7$) та для тригонального кристалу $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ (8) при 293К.

В змішаних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при зростанні вмісту селену спостерігається суттєве збільшення ширини спектральних ліній. В середині концентраційного інтервалу навіть при низьких температурах спостерігається високе затухання спектральних ліній, порівняне зі спостережуваним в параелектричній фазі кристалу CuInP_2S_6 . Це очевидно зумовлено статичним розупорядкуванням катіонів міді в стані дипольного скла при низьких температурах, що визначає сильний анга-

рмонізм динаміки кристалічної ґратки, подібно до динамічного розупорядкування цих іонів в параелектричній фазі. Так, для твердого розчину з $x = 0.2$ спостерігається сильне затухання фононів, яке не зменшується при охолодженні (Рис. 3). Така концентраційна та температурна поведінка спектрів КР підтверджує наявність незкорельованого заморожування іонів міді при низьких температурах в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ і виникнення дипольного скла.

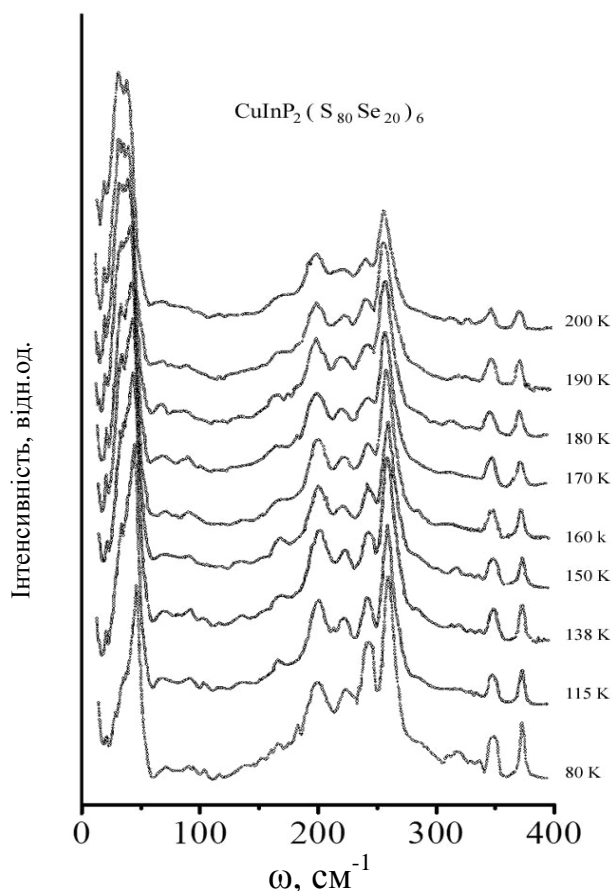


Рис.3. Спектри КР твердого розчину $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.2$ при різних температурах.

Концентраційна еволюція спектрів КР твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при кімнатній температурі в області високих частот, що відображають внутрішні коливання структурних груп $\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, характеризується багатомодовою поведінкою – виникають додаткові спектральні полоси, зумовлені різними варіантами заміщення атомів сірки на селен у вказаних структурних групах. Заміщення атомів халькогену суттєво впливає на локальний потенці-

ал для іонів міді, що приводить до розмиття сегнетоелектричного ФП першого роду [5], а також до виникнення стану дипольного скла, який характеризується статичним розупорядкування іонів міді при низьких температурах.

При великій концентрації селену в спектрах КР досліджуваних твердих розчинів зменшується число спектральних ліній (Рис.2). Така еволюція спектру зумовлена зміною симетрії структури від

моноклінної при $x < 0.3$ до тригональної при $x > 0.4$. Спектр КР твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з великим вмістом селену подібний до спектру тригонального кристалу $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, що загалом підтверджує зміну симетрії від моноклінної до тригональної.

На основі аналізу коливних спектрів можна відзначити різницю в природі нестійкості ґратки при індукованому температурою ФП між полярною і центросиметричною фазами в кристалі CuInP_2S_6 і при індукованому заміною S на Se морфотропному фазовому переході між моноклінною і тригональною фазами в змішаних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Сегнетоелектричний перехід пов'язаний з розупорядкуванням іонів Cu^+ в багатоямному потенціалі при підвищенні температури, що проявляється в спектрах КР сильним загасанням коливних мод [4], і в діелектричних спектрах релаксаційною дисперсією в області $10^8 - 10^{10}$ Гц [6].

Література

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered phase $\text{Cu}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ // J. Alloys and Compounds. – 1995 – Vol. 218 – p. 157-164.
2. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 ($M = \text{In}, \text{Cr}$) // J. Alloys Compounds. – 1999. – Vol. 283. – p. 122-127.
3. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоелектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности точки Лифшица. // Львов – 1994, с.264.

Зміна симетрії кристалічної ґратки від тригональної в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ до моноклінної в CuInP_2S_6 пов'язана з протифазним поворотом структурних груп $\text{PS}(\text{Se})_3$ в шарах структури. При цьому зростає число формульних одиниць в елементарній комірці від 2 до 4, і комірка змінюється від тригональної примітивної до моноклінної базоцентрованої. З таким структурним фазовим переходом очевидно пов'язана нестійкість коливання ґратки симетрії B_g (м'яка мода) тригональної фази кристалів в високосиметричній точці M на границі зони Бріллюена. В моноклінній параелектричній фазі м'яка мода симетрії A_g (A' в сегнетоелектричній фазі) виникає вже в центрі зони Бріллюена. Така трансформація фононного спектру зумовлює спостережуване зменшення частот низькоенергетичних мод в спектрі КР при заміщенні в кристалі CuInP_2S_6 атомів сірки на селен і наближенні до концентрації морфотропного фазового переходу біля $x = 0.3$ [5].

4. Vysochanskii Yu.M., Stephanovich V.A., Molnar A.A., Cajipe V.B., Bourdon X. Raman spectroscopy study of the ferroelectric-paraelectric transition in layered CuInP_2S_6 // Phys. Rev. B – 1998. – Vol. 58, № 14. – p. 9119-9124.
5. Vysochanskii Yu., Yevych R., Beley L., Stephanovich V., Mytrovcij V., Mykajlo O., Molnar A., Gurzan M. Phonon spectra and phase transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics. // Ferroelectrics. – 2003 – Vol. 284, p. 161-173.
6. Banys J., Samulionis V., Cajipe V.B., Vysochanskii Yu. Dielectric properties of ferroelectrics $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ and CuCrP_2S_6 . // Ferroelectrics – 2001 – Vol.257, p.163-168.

PHONON SPECTRA OF $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ CRYSTALS

L.M. Beley, V.A. Stephanovich, M.I. Gurzan, I.P. Prits,

Yu.M. Vysochanskii

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshina st. 54

The symmetry description of normal vibration of crystalline lattice of monocline CuInP_2S_6 and trigonal $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals in paraelectric and ferrielectric phases was done. The phonon spectra are investigated by means of Raman scattering of light. To find out the peculiarities of lattice dynamics at the ferrielectric phase transition caused by an increase of selenium concentration, the temperature and concentration dependences of Raman spectra for $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ solid solution are compared. The character of chalcogen substitution in solid solution and its influence on the dipole ordering is studied.