

Зонный спектр и модель праструктуры кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

© Д.М. Берча, А.А. Грабар, Л.Ю. Хархалис, О.Б. Митин, А.И. Берча

Ужгородский государственный университет,
294000 Ужгород, Украина

(Поступила в Редакцию 17 октября 1996 г.
В окончательной редакции 21 февраля 1997 г.)

Поскольку в литературе встречается разный выбор символа пространственной группы кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, что затрудняет использование теоретико-группового анализа для определения особенностей зонного и фононного спектров, нами проведена идентификация этого символа с известными координатами атомов данных кристаллов. Показано, что разные установки $P2_1/c$ и $P2_1/n$ приводит к перестановкам точек в зоне Бриллюэна (ЗБ) и соответственно к изменению неприводимых представлений (НП). Расчет спектров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ методом псевдопотенциалов, подогнанных по ширине запрещенной зоны, подтверждает двухкратное вырождение в точках X, Y, Z ЗБ, которое для точки X в установке $P2_1/c$ не ожидалось. В зонном спектре обнаружены предсказанные ранее минимальные комплексы зон, такие же как и для кристалла In_4Se_3 группы D_{2h}^{12} .

Как видно из многочисленных расчетов зонной структуры сложных кристаллов [1–3], большое количество атомов в элементарных ячейках обуславливает сложность и многодолинность зонной картины, упорядоченной, однако, существованием минимальных комплексов зон [1,4]. Можно ожидать, что подобные особенности зонного спектра имеют место и для моноклинных сегнетоуполупроводников типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, элементарная ячейка которых содержит две формульные единицы, причем это число не изменяется при переходе из парафазы в сегнетофазу.

Первые исследования зонной структуры кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ были предприняты полуэмпирическим методом сильной связи [5,6]. Была проведена идентификация оптических спектров путем сравнения дисперсии мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 , рассчитанной из зонных характеристик и полученной экспериментально. Хотя получено соответствие этих характеристик, результаты расчета не могут считаться удовлетворительными, так как не удалось получить следующее из симметрии вырождение зон на границах зоны Бриллюэна (ЗБ). Зонные расчеты, выполненные методом полуэмпирического локального псевдопотенциала для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7], лишены этих недостатков. Однако результаты [7] можно считать лишь предварительными, потому что расчеты проводились без должной детализации.

В настоящей работе представлены результаты расчетов зонного спектра кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ методом полуэмпирического локального псевдопотенциала. В концепции минимальных комплексов зон, предложенной в работах [8,9], показано, что моноклинный кристалл типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в параэлектрической фазе, но рассматривать как деформационное искажение кристалла высшей симметрии.

В параэлектрической фазе кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ описываются пространственной группой $P2_1/n$

$$\left(\{h_1/0\}, \{h_3/\mathbf{b}/2\}, \{h_{25}/(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2\}, \{h_{27}/(\mathbf{a} + \mathbf{c})/2\} \right) \times Tm_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c} \quad (1)$$

с соответствующими параметрами решетки $\mathbf{a} = 9.318 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7.463 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 6.518 \text{ \AA}$, $\beta = 91.15^\circ$ [10]; $\mathbf{a} = 9.652 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7.679 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 6.810 \text{ \AA}$, $\beta = 88.9^\circ$ [11,12]; $m_1, m_2, m_3 = 0, +1, +2 \dots$ ¹ Обозначения элементов симметрии такие же, как и в книге Ковалева [13].

Валентная полоса состоит из 54 подзон. ЗБ соответствует примитивной моноклинной элементарной ячейке с ориентацией оси Y вдоль главной оси моноклинного кристалла по сравнению с ориентацией Z , выбранной по Ковалеву [13]. Векторы обратной решетки \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_3 лежат в плоскости симметрии, а вектор \mathbf{b}_2 перпендикулярен этой плоскости [12]. Поэтому в дальнейшем при теоретико-групповом анализе и расчетах энергетического спектра по ЗБ необходимо учитывать этот выбор системы координат. Обозначения для высокосимметричных точек выбраны как в [14] и соответствуют общепринятым для ромбического кристалла с решеткой Γ_0 (см., например, [15]): $\Gamma - 0$, $X - \mathbf{b}_1/2$, $Y - \mathbf{b}_2/2$, $Z - \mathbf{b}_3/2$, $S - (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$, $U - (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_3)/2$, $T - (\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$, $R - (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)/2$.

Используя основные данные о кристалле, мы провели в приближении пустой решетки симметричный анализ следования энергетических состояний, подобно In_4Se_3 [4] и SbSI [9]. В результате для валентной полосы в точке Γ получена следующая последовательность состояний: Γ_1 , (Γ_1, Γ_4) , (Γ_1, Γ_2) , (Γ_1, Γ_4) , $(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_2, \Gamma_3\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_4)$, $2(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4)$, $2(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_2)$, $(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4)$, $2(\Gamma_1\Gamma_2\Gamma_3\Gamma_4)$, $(\Gamma_1\Gamma_4)$, Γ_3 , где Γ — неприводимые представления (НП) [13].

Для того чтобы сформулировать валентную полосу при помощи полученных выше НП, необходимо знать НП в точках X, Y, Z , а также условия совместимости по направлениям $\Gamma-X$, $\Gamma-Y$, $\Gamma-Z$. При этом нужно обратить внимание на следующее. Неоднократно в научных статьях и монографиях кроме символа $P2_1/n$ пространственной группы кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ встречается

¹ В другой установке со смещенным началом отсчета на $r^9 = (\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/4$ пространственная группа имеет вид $(\{h_1/0\}, \{h_3/(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2\}, \{h_{25}/0\}, \{h_{27}/(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2\}) \times Tm_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}$.

Сопоставление точек в ЗБ и размерности НП групп $P2_1/c$ и $P2_1/n$

Неприводимые представления	Точки зоны Бриллюэна							
	$X \leftrightarrow U$		$X \leftrightarrow S$		Y	Z	T	Γ
Одномерные	$P2_2/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	—	—	$P2_1/c$ $P2_1/n$	$P2_1/c$ $P2_1/n$
Двумерные	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$ $P2_1/n$	$P2_1/c$ $P2_1/n$	—	—

символ $P2_1/c$, расшифровка которого приводит к записи пространственной группы [13]

$$\{h_1/0\}, \{h_3/\mathbf{b}/2\}, \{h_{25}/(\mathbf{b} + \mathbf{c})/2\}, \{h_{27}/\mathbf{c}/2\} \times Tm_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + m_3\mathbf{c}, \tag{2}$$

где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и угол β не совпадают с вышеприведенными и соответствуют косоугольной установке: $\mathbf{a} = 6.513 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 7.488 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 11.310 \text{ \AA}$, $\beta = 124.8^\circ$ [16].

Для группы $P2_1/c$ имеются рассчитанные Ковалевым НП для всех высокосимметричных точек ЗБ. Для группы $P2_1/n$ необходимо заново получить НП, так как они не описаны в [13], или взаимно преобразовать точки ЗБ.

Наши расчеты НП данной группы, которая, однако, остается C_{2h}^5 , показали, что происходит замена точек в ЗБ групп $P2_1/n$ и $P2_1/c$. Размерность НП в высокосимметричных точках в рассматриваемых группах приведена таблица (дополнительное вырождение вследствие инверсии времени не учтено).

Теоретико-групповой анализ показывает, что если учесть переменную точек, то результаты (исследование дополнительного вырождения в результате инверсии во времени, экстремальность точек ЗБ, законы дисперсии в окрестности этих точек) будут идентичными, что не удивительно, так как сохраняется симметрия C_{2h}^5 . Информацию о результатах теоретико-группового анализа моноклинного кристалла C_{2h}^5 в установке $P2_1/c$ можно получить из работы [14].

Построив таблицы НП для высокосимметричных точек $X(\pi/\mathbf{a}, 0, 0)$, $Y(0, \pi/\mathbf{b}, 0)$, $Z(0, 0, \pi/\mathbf{c})$ и соответственно условия совместимости, для Γ – Y -направления получаем $17\Delta_1 + 12\Delta_1 + 11\Delta_2 + 14\Delta_2$ состояний. Для обеспечения появления запрещенной зоны необходимо, чтобы три состояния Γ_1 и одно состояние Γ_4 перешли в зону проводимости, а одно состояние Γ_2 и три состояния Γ_3 — в валентную зону из зоны проводимости. Тогда по направлениям k_x , k_y , k_z имеем следующие комбинации состояний:

$$\begin{aligned} &14\Sigma_1 + 13\Sigma_2 + 14\Sigma_2 + 13\Sigma_1, \\ &14\Delta_1 + 13\Delta_2 + 14\Delta_2 + 13\Delta_1, \\ &14\Lambda_1 + 13\Lambda_2 + 14\Lambda_2 + 13\Lambda_1. \end{aligned} \tag{3}$$

Поскольку НП в точках X , Y и Z двумерные, пары состояний из Σ_1 и Σ_2 , из Δ_1 и Δ_2 , а также из Λ_1 и Λ_2 сходятся в высокосимметричных точках X , Y

и Z , образуя при этом замкнутый минимальный комплекс зон. В результате для центра ЗБ получаем $14(\Gamma_1 + \Gamma_3) + 13(\Gamma_2 + \Gamma_4)$ состояния, описывающие валентную полосу.

Наши расчеты зонной структуры $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом псевдопотенциала показали, что валентная зона и зона проводимости действительно формируются минимальными комплексами зон в чистом виде. Форм факторы псевдопотенциалов атомов задавались в аналитическом виде [17] с параметрами A_i^α ($i = 4$), равными для Sn: 0.4, 1.9164, 1.05, 0.6; для P: 0.9, 2.6, 0.664, -1.44; для S: 0.2, 3.13, 2.5, 3.0, которые в актуальной области волновых векторов совпадают с формфакторами модельного псевдопотенциала Хейне–Абаренкова [18]. Сложная структура кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для расчета требовала матриц высоких порядков (число плоских волн в разных наших расчетах изменялось в пределах от 260 до 400). Подгонка формфакторов псевдопотенциалов проводилась по ширине запрещенной зоны, однако принимались во внимание законы дисперсии, определенные из теоретико-группового анализа. Известно, что так поступали и при расчетах зонного спектра классических полупроводников типа A^3B^5 , для которых из симметрии и из особенностей химической связи следует, что валентная зона в центре ЗБ является трехкратно вырожденной без учета спина. В классических полупроводниках это вырождение и соответствующий закон дисперсии дырок очень чувствительны к выбору формфакторов псевдопотенциалов. Использование в нашем случае разного числа плоских волн приводило к вариации ширины запрещенной зоны (в процентном соотношении максимально эта вариация составляет 14%). Этого и следовало ожидать, так как меньшее число плоских волн отвечает "свернутому" секулярному уравнению, при котором перенормируется псевдопотенциал, подобранный для больших матриц [17], поэтому для меньшего количества плоских волн требовалась дополнительная подгонка псевдопотенциалов. В нашем расчете подгонка по ширине запрещенной зоны и закону дисперсии проводилась при порядке секулярного уравнения ~ 260 (порядок секулярной матрицы изменялся при переходе от точки к точке ЗБ для того, чтобы был включен полный эквивалентный набор плоских волн).

На рис. 1 представлена зонная структура кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в основных направлениях Γ – X , Γ – Y и ΓZ ЗБ. Как валентная зона, так и зона проводимости характеризуются несколькими неэквивалентными долинами. Минимальная непрямая запрещенная зона $E_g = 2.2 \text{ eV}$, что коррелирует с экспериментальными данными [19].

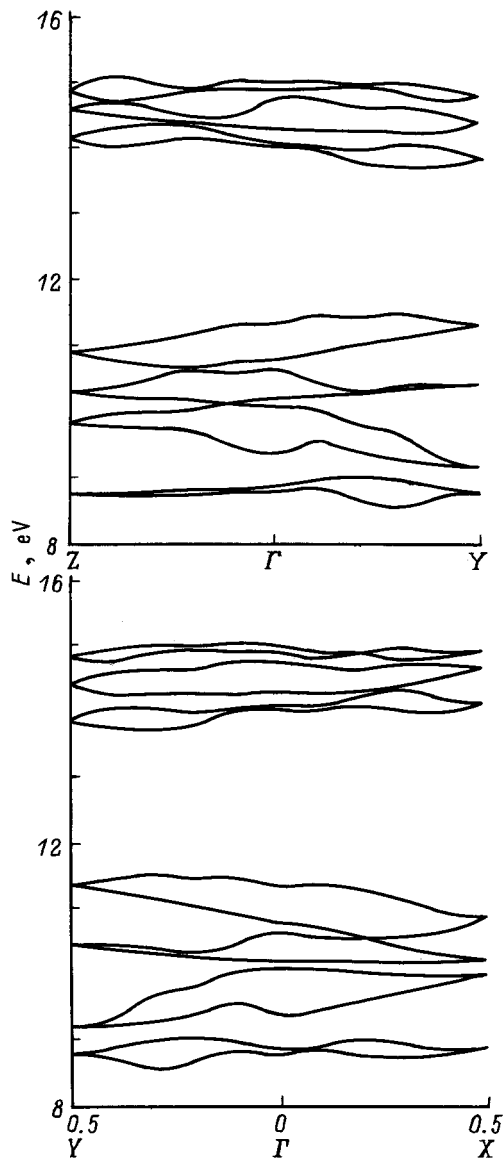


Рис. 1. Зонная структура кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в направлениях $\Gamma-X$, $\Gamma-Y$ и $\Gamma-Z$ зоны Бриллюэна (в единицах \mathbf{a}/π по направлению $\Gamma-X$, \mathbf{b}/π по направлению $\Gamma-Y$, \mathbf{c}/π по направлению $\Gamma-Z$).

Поскольку абсолютный максимум валентной зоны локализован в окрестности точки Y , для точного определения его положения, а также анизотропии кривизны вершины детально рассчитана форма дисперсионной кривой в окрестности этой точки. В результате получено, что экстремум валентной зоны смещен из линии симметрии k_x на плоскость $k_x k_y$ (рис. 2), как и ожидалось из теоретико-группового анализа, поскольку закон дисперсии в окрестности точки Y имеет вид

$$E(\mathbf{k}) = ak_x^2 + bk_y^2 + ck_z^2 + (d^2k_y^2 + f^2k_x^2k_y^2)^{1/2}. \quad (4)$$

Приведенная эффективная масса дырок для данного экстремума составляет $m^* = 0.8m_0$. Дополнительный экстремум валентной зоны локализуется в окрестности

точки R ЗБ, а для зоны проводимости абсолютные и дополнительные экстремумы локализуются на линиях симметрии $R-U$ (не показанных на рис. 1, см. рис. из [7]) и $\Gamma-Y$. Энергетическое расстояние между двумя ближайшими минимумами зоны проводимости порядка 0.2 eV, а для валентной ~ 0.05 eV. Приведенная эффективная масса R -дырок составляет $\sim 2m_0$.

Качественно подобный энергетический спектр получен и для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Параметры A_i^α для Se выбирались равными 0.16, 3.13, 3.1, 3.2.

Энергетические уровни, формирующие запрещенную зону для данного кристалла, как и для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, представляют собой многоэкстремальные почти плоские энергетические подзоны. Абсолютные максимумы валентной полосы кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ находятся в точках Y и U и в направлении $Y-T$, а абсолютные минимумы зоны проводимости — в направлениях $\Gamma-Y$ и $U-R$. Минимальный не прямой запрещенный промежуток полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $E_g = 1.85$ eV. Как видно, при замене серы на селен ширина запрещенной зоны уменьшается.

Как следует из рис. 1, в валентной зоне и зоне проводимости (для валентной зоны более четко) реализуются минимальные комплексы зон, состоящие из двух подзон в направлениях $\Gamma-X$, $\Gamma-Y$, $\Gamma-Z$. Интересно, что при разных расчетах с разным числом плоских волн каждый раз фиксировалось двукратное вырождение зон в точке X , которое предусматривается двумерными НП пространственной группы $P2_1/n$. Поскольку координа-

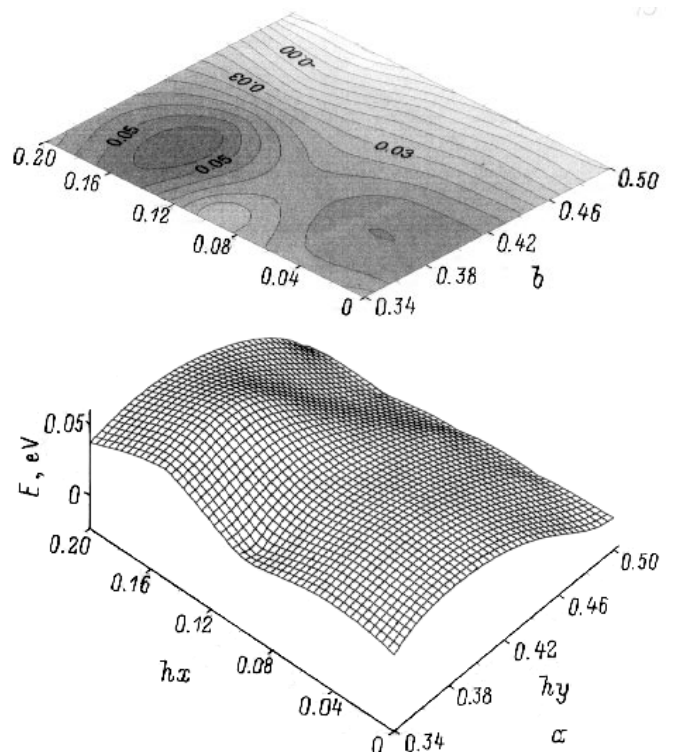


Рис. 2. Дисперсионные зависимости $E(\mathbf{k})$ в плоскости $h_x h_y$ ($h_x = \frac{a}{\pi}k_x$, $h_y = \frac{b}{\pi}k_y$) в окрестности абсолютного экстремума валентной зоны. a — общая картина дисперсионной зависимости, b — ее топограмма.

ты атомов при расчете фононного спектра кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [20] были такими же, как и в нашем случае, так как они взяты из одного источника [10] и описываются группой $P2_1/n$, не удивительно двухкратное вырождение ветвей этого спектра во всех точках X , Y , Z на границах ЗБ.

Обратим внимание на слабую моноклинность кристалла типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, которая выражается в малом отличии угла β от 90° . Проанализируем далее, какой группой из ромбических групп может описываться праструктура этого кристалла. Для этого сопоставим результаты исследования двухкратного вырождения в точках X , Y , Z на границах ЗБ и характеров минимальных комплексов зон.

Рассмотрение пространственных групп $D_{2h}^1 - D_{2h}^{16}$, или (в международных обозначениях) групп типа P , показало, что двухкратное вырождение в точках X , Y , Z , имеет место для следующих групп: D_{2h}^2 , D_{2h}^6 , D_{2h}^{10} , D_{2h}^{12} , D_{2h}^{14} , D_{2h}^{15} , D_{2h}^{16} в установке книги [13]. Для выбора неискаженной ромбической праструктуры, из которой происходит моноклинный центросимметрический $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, следует воспользоваться упомянутой выше концепцией минимальных комплексов зон. Двухподзонные комплексы зон, подобные наблюдающимся в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{P}_6$, имеют место только для двух групп: D_{2h}^2 и D_{2h}^{12} [9,12]. Легко видеть, что группа $P2_1/n$ является подгруппой группы D_{2h}^{12} ($Pnmm$).

Попробуем элементами симметрии группы D_{2h}^{12} преобразовать заданные в неискаженной ромбической решетке с параметрами моноклинной решетки \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} позиции атомов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для Sn и P мы получаем при помощи новых элементов симметрии позиции атомов, которые отличаются от позиций существующих атомов не очень сильно (на 0.04с от средней позиции для Sn и 0.06с от средней позиции атомов P). С позициями атомов S ситуация значительно сложнее. Здесь отклонение составляет $\sim 0.1\text{с}$ от средней позиции всех S атомов в элементарной ячейке. Пракристалл состоял бы из двух слоев в элементарной ячейке с z -составляющей 0 и 0.5с для всех атомов. x - и y -составляющие положений всех атомов остаются такими же, как в парафазе. Аналогично уложены атомы в кристалле In_4Se_3 (D_{2h}^{12}), который является слоистым в смысле слабости связи между слоями, однако не в направлении z , а в направлении x . Следует отметить, что для этого кристалла при низких энергиях мы обнаруживаем в валентной полосе минимальные комплексы из двух подзон в чистом виде [1].

Модель праструктуры, описанной выше, предполагает, что атомы фосфора уложены в один слой со связанными с ними атомами серы. Такое изменение формы анионного комплекса $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ при гипотетическом фазовом превращении в принципе допустимо, поскольку существуют слоистые соединения $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) с подобной конфигурацией этого комплекса [22].

По-видимому, дальнейший анализ особенностей строения кристаллической решетки и энергетических спектров кристаллов с общей химической формулой

$\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ позволит выяснить причины реализации различных структурных модификаций и фазовых превращений.

Список литературы

- [1] Д.М. Берча, О.Б. Митин, И.М. Паренко, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча. ФТП **28**, 7, 1249 (1984).
- [2] R. Car, G. Ciucci, L. Quartapelle. Phys. Stat. Sol. (b) **86**, 1, 471 (1978).
- [3] В.В. Немощкаленко, В.Н. Антонов. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. Наук. думка. Киев (1985). 407 с.
- [4] Д.М. Берча, О.Б. Митин, Л.Ю. Хархалис, А.И. Берча. ФТП **37**, 11, 3233 (1995).
- [5] И.В. Китык, В.Ю. Фенчак, А.А. Грабар, В.Ю. Сливка. ФТП **37**, 6, 1883 (1995).
- [6] И.В. Китык, В.Ю. Фенчак, А.А. Грабар, В.Ю. Сливка. ФТП **29**, 4, 697 (1995).
- [7] D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis, O.B. Mitin, R. Melnic. Ferroelectrics. In press (1996).
- [8] Д.М. Берча, О.Б. Митин. ФТП **21**, 6, 1508 (1987).
- [9] D.M. Bercha, L.Yu. Kharkhalis. Ferromagnetics. In press (1996).
- [10] G. Dittmar, H. Schafeer. Zs. Naturforsch. **29b**, 5–6, 312 (1974).
- [11] C.D. Carpentier, R. Nitsche. Mat. Res. Bull. **9**, 4, 401 (1974).
- [12] Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. Ориана-Нова. Львов, (1984). 262 с.
- [13] О.В. Ковалев. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М. (1986). 367 с.
- [14] И.В. Берча, Д.М. Берча, И.И. Небола. Физ. электрон., **15**, 12 (1977).
- [15] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 584 с.
- [16] Сложные халькогениды и халькогалогениды / Д.М. Берча, Ю.В. Ворошилов, В.Ю. Сливка, И.Д. Турияница. Вища шк., Изд-во Львов. ун-та, Львов (1983). 181 с.
- [17] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. Теория псевдопотенциала. Мир, М. (1973).
- [18] У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов. Мир, М. (1968).
- [19] М.И. Гурзан, А.П. Бутурлакин, В.С. Герасименко, Н.Ф. Корда, В.Ю.Сливка. ФТП **19**, 10, 3068 (1977).
- [20] А.А. Грабар, Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка. ФТП **26**, 10, 3086 (1984).
- [21] Д.М. Берча. Докт. дис. Кишинев (1989).
- [22] Б.М. Воронин, Г.П. Приходько, С.А. Кириллов. Слоистые соединения в системах металл–фосфор–халькоген. Наук. думка, Киев (1992).