

УДК 539.6, 538.913, 538.915

PACS 63.22.Np, 71.15.Mb

DOI: 10.24144/2415-8038.2016.40.22-29

Т.Я. Бабука^{1,2}, К.Є. Глухов¹, Ю.М. Височанський¹, М. Маковська-Янусік²

¹ Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

² Інститут фізики, Університет ім. Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової, 13/15, 42200 Ченстохова, Польща

e-mail: tanya.babuka@gmail.com

РОЛЬ ДИСПЕРСІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У СТАБІЛЬНОСТІ СТРУКТУРИ ШАРУВАТОГО АНТИФЕРОМАГНЕТИКА $MnPS_3$

В даній роботі представлено дослідження електронних властивостей кристалу $MnPS_3$, за допомогою першопринципних розрахунків. З використанням різних підходів, а саме DFT та DFT-D, було проведено повну геометричну оптимізацію даної структури, а також розрахунок електронних енергетичних спектрів антиферромагнітної фази кристала $MnPS_3$. Показано, що дисперсійні поправки істотним чином впливають на структурні параметри досліджуваного матеріалу і мають бути враховані при дослідженнях коливних властивостей даного кристалу.

Ключові слова: першопринципні розрахунки, електронний енергетичний спектр, геометрична оптимізація структури.

Вступ

Кристали типу MPS_3 ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cd$), завдяки низці цікавих фізичних параметрів та властивостей, привертають увагу широкого кола дослідників на протязі останнього десятиріччя. Однією з таких особливостей є специфічна будова даних кристалів: їхні структурні одиниці формують сильно зв'язані шари, які розділені ван-дер-ваальсівською щільною [1]. Така будова надає можливість проводити інтеркаляцію вихідного матеріалу різними неорганічними молекулами [2], без суттєвої зміни кристалографічної структури вихідної матриці. Зокрема, для кристалу $MnPS_3$ було проведено ряд таких експериментальних досліджень, як дослідження магнітних властивостей [3], оптичних параметрів [4], динаміки ґратки [5], а також баричної поведінки ряду фізичних параметрів [6].

Вперше, дані щодо кристалографічних параметрів шаруватих кристалів типу MPS_3 ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cd$), було опубліковано в роботі [1]. Розглядуваний в нашій роботі кристал $MnPS_3$ характеризується

моноклінною структурою, яка описується просторовою групою симетрії $C_{2h}^3 (C2/m)$ з двома формульними одиницями в елементарній комірці.

При температурі $T_N = 78$ К в $MnPS_3$ відбувається фазовий перехід і він переходить в антиферромагнітну фазу. При цьому, геометрична симетрія кристалічної ґратки залишається незмінною. Як показали дослідження дифракції нейтронів, магнітні моменти іонів Mn^{2+} орієнтовані перпендикулярно до площини шарів ab (вздовж напрямку z). В такому випадку, магнітна елементарна комірка співпадає з кристалографічною. Параметри ґратки цієї сполуки є наступними: $a = 6.077$ Å; $b = 10.524$ Å; $c = 6.796$ Å; $\beta = 107.35^\circ$ [1]. Якщо вважати, що ребра a та b кристалографічної комірки розташовані вздовж осей Ox та Oy декартової системи координат, тобто:

$$\mathbf{a} = (a, 0, 0); \mathbf{b} = (0, b, 0);$$
$$\mathbf{c} = (c \cos \beta, 0, c \sin \beta), \quad (1)$$

то базисні вектори елементарної комірки визначатимуться наступним чином:

$$a_1 = (\mathbf{a} - \mathbf{b}) / 2; a_2 = (\mathbf{a} + \mathbf{b}) / 2; a_3 = \mathbf{c}. \quad (2)$$

Об'єм елементарної комірки побудованої на векторах (2) складає $V = 207.429 \text{ \AA}^3$. Позиції атомів (у відносних координатах) представлені в Табл. 1.

Таблиця 1.

Відносні координати симетрійно-нееквівалентних атомів в елементарній комірці кристала MnPS_3 .

Атоми	x	y	z
Mn1	0.0000	0.3326	0.0000
Mn2	0.0000	0.6674	0.0000
P1	0.0556	0.0000	0.1686
S1	0.2438	0.1612	0.2516
S2	0.7562	0.8388	0.7484
S3	0.7593	0.0000	0.2497

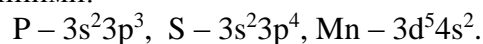
В нашій роботі, для пояснення особливостей фізичних властивостей даного кристалу, ми провели розрахунок електронних властивостей кристалу MnPS_3 з використанням першопринципних методів. При цьому, нашою головною метою був пошук коректного підходу для проведення оптимізації геометрії шаруватої структури кристалу MnPS_3 , оскільки для майбутнього дослідження динаміки ґратки даної сполуки з використанням *ab initio* методів, попередньо необхідно мінімізувати сили та напруження в кристалічній структурі. Для досягнення вказаної мети, ми провели порівняння результатів оптимізації MnPS_3 у звичайному DFT та скоректованому (такому, що враховує дисперсійну взаємодію) DFT-D підходах. Опис методики розрахунку представлено в наступному пункті.

Методика розрахунку

Як зазначено вище, у даній роботі електронні властивості кристала MnPS_3 вивчалися в рамках *ab initio* підходу. Для теоретичного моделювання використано пакет QUANTUM ESPRESSO [7], що базується на методі розрахунку повної енергії та розкладі псевдопотенціалу в ряд по плоских хвилях. Процедура розрахунку починається з оптимізації геометрії досліджуваної структури з метою

мінімізації повної енергії, згідно алгоритму Бройдена - Флетчера - Гольдфарба- Шанно [8]. Відносно процедури геометричної оптимізації, слід зазначити, що симетрія структури при цьому залишалася фіксованою. Критерії збіжності для процедури оптимізації вибиралися наступним чином: точність визначення повної енергії дорівнювала $2 \cdot 10^{-6} \text{ eV/atom}$, залишкові сили міжатомної взаємодії не перевищували 0.01 eV/\AA , механічні напруження не більше 0.02 GPa , а максимальні зміщення атомів становили $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

Електронна обмінно-кореляційна енергія враховувалася в рамках наближення узагальнених градієнтів Перд'ю - Бурке - Ерценхофа (GGA/PBE) [9]. В нашій роботі, ми використовували ультрам'яккі псевдопотенціали побудовані згідно методики Вандербілта [10]. Електронні конфігурації атомів були наступними:



Базисний набір плоских хвиль був обмежений енергією відсічки 720 eV . Інтегрування по зоні Бріллюена здійснювалося шляхом її розбиття сіткою $5 \times 5 \times 4$, вузли якої визначалися схемою Монхорста-Пака [11]. Обрані параметри були достатніми для доброї збіжності розрахунку. Також, при розрахунках електронних властивостей, нами було враховано залежність повної енергії системи від спінової поляризації.

Результати та обговорення

Як відомо, вихідним пунктом для коректного опису фізичних властивостей матеріалу, за допомогою DFT підходу, є правильний початковий опис геометричної структури. Також, в залежності від типу структури, її хімічного складу, електронної конфігурації атомів та параметрів що моделюються, має бути вибрано адекватний функціонал і враховані (при необхідності) поправки до нього.

Для з'ясування придатності, широко застосовного для кристалічних твердих тіл, DFT/GGA функціоналу була проведена геометрична оптимізація досліджуваної структури. При даній оптимізації

змінюватися могли як позиції атомів так і параметри ґратки. Розрахунки проводилися для антиферромагнітної (низькотемпературної) фази кристалу $MnPS_3$ з використанням DFT/GGA функціоналу. Оскільки досліджуваний халькогенідний шаруватий кристал характеризується ван-дер-ваальсівською міжшаровою щільною,

для коректного опису сил, що діють між шарами, природньо було спробувати скористатися також і DFT-D підходом [12], що враховує дисперсійну взаємодію. Отримані параметри елементарної комірки та величини зміщень іонів після повної оптимізації структури представлені в Таблиці 2.

Таблиця 2.

Розраховані за допомогою DFT та DFT-D підходів параметри комірки та зміни міжатомних відстаней кристалу $MnPS_3$.

Параметри	Наближення	
	GGA/PBE	GGA/PBE-D
a , [Å]	6.0628	6.0492
b , [Å]	10.5095	10.4867
c , [Å]	7.8147	6.8568
β°	104.539	106.841
V [Å ³]	240.993	208.156
Товщина шарового пакету d_L , Å	3.2441	3.2419
Міжшарова відстань d_{LL} , Å	4.3266	3.3448
Повна енергія, E_{tot} eV	-3339.1707	-3341.0385

Атом	Позиція Викоффа	GGA/PBE				GGA/PBE-D			
		u_x	u_y	u_z	$ u $	u_x	u_y	u_z	$ u $
S1	4c(x,y,z)	-0.0128	0.0004	-0.0372	0.2412	0.0085	0.0050	0.0079	0.0819
S2	4c(x,y,z)	0.0128	-0.0004	0.0372	0.2412	-0.0085	-0.0050	-0.0080	0.0819
S3	4c(x,y,z)	-0.0141	0.0000	-0.0361	0.2345	-0.0117	0.0000	0.0053	0.0891
P1	4c(x,y,z)	-0.0088	0.0000	-0.0235	0.1527	0.0028	0.0000	0.0099	0.0641
Mn1	2a(0,y,0)	0.0000	0.0001	0.0000	0.0011	0.0000	-0.0030	0.0000	0.0314
Mn2	2a(0,y,0)	0.0000	-0.0001	0.0000	0.0011	0.0000	0.0030	0.0000	0.0314

Представлені в Табл. 2 результати показують, що проведення оптимізації геометрії комірки з врахування поправки DFT-D, значно менше спотворює вихідну (експериментальну) структуру і краще відтворює міжшарову відстань та об'єм елементарної комірки ніж застосування стандартного GGA/PBE наближення для обмінно-кореляційної взаємодії.

Використавши отримані після оптимізації структури параметри елементарної комірки кристалу $MnPS_3$, ми провели дослідження електронних властивостей цього халькогенідного матеріалу. Для з'ясування впливу дисперсійної взаємодії на електронні стани досліджуваного матеріалу, були проведені розрахунки енергетичного зонного спектру та парціальних густин станів $MnPS_3$, як в

звичайному DFT, так і в скоректованому DFT-D підходах.

Слід зазначити, що оскільки марганець містить незаповнену d -оболонку, при моделюванні враховувалася залежність енергії системи від спінової поляризації електронів. Також, результати розрахунку залежать від початково заданої орієнтації магнітних моментів на атомах марганцю. В результаті, проведеного чисельного моделювання для антиферромагнітно-впорядкованої фази кристалу $MnPS_3$, ми отримали наступні значення ширини забороненої зони: $E_g = 1.519$ eV (для DFT) та $E_g = 1.473$ eV (для DFT-D). Але з експериментальних даних відомо, що $MnPS_3$ – це напівпровідниковий матеріал з шириною забороненої зони ~ 3 eV [13]. Таким чином, очевидно, що обидва підходи

не позбавлені відомого недоліку DFT методики, який полягає у заниженні значень величини енергетичної щільності.

Енергетичний зонний спектр та парціальні густини станів, отримані за допомогою вказаних *ab initio* розрахунків, представлено на Рис.1, 2.

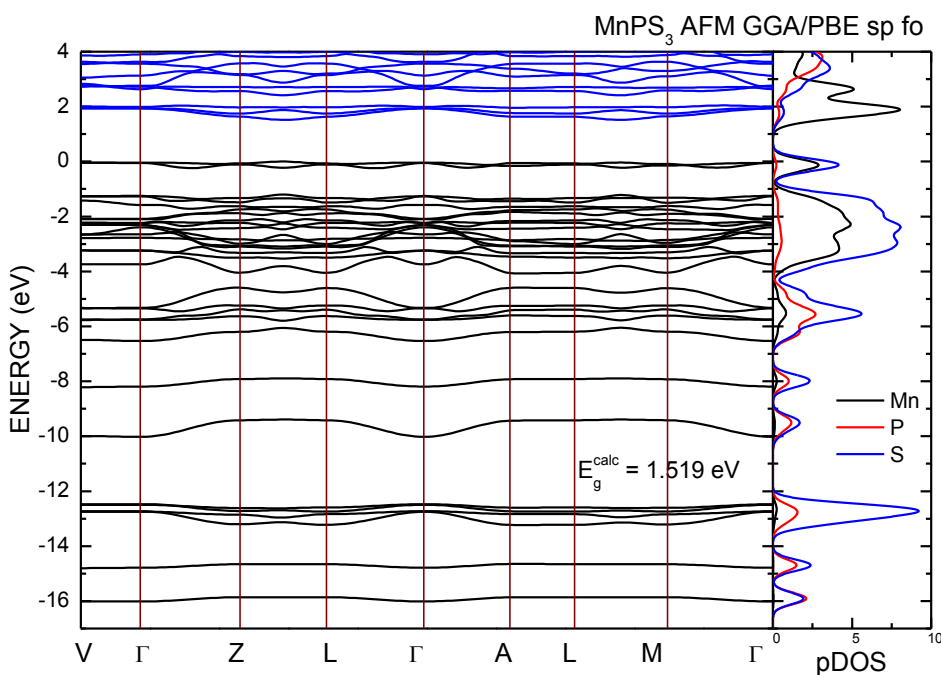


Рис. 1. Розрахований енергетичний зонний спектр та парціальні густини станів кристала MnPS_3 (GGA/PBE)

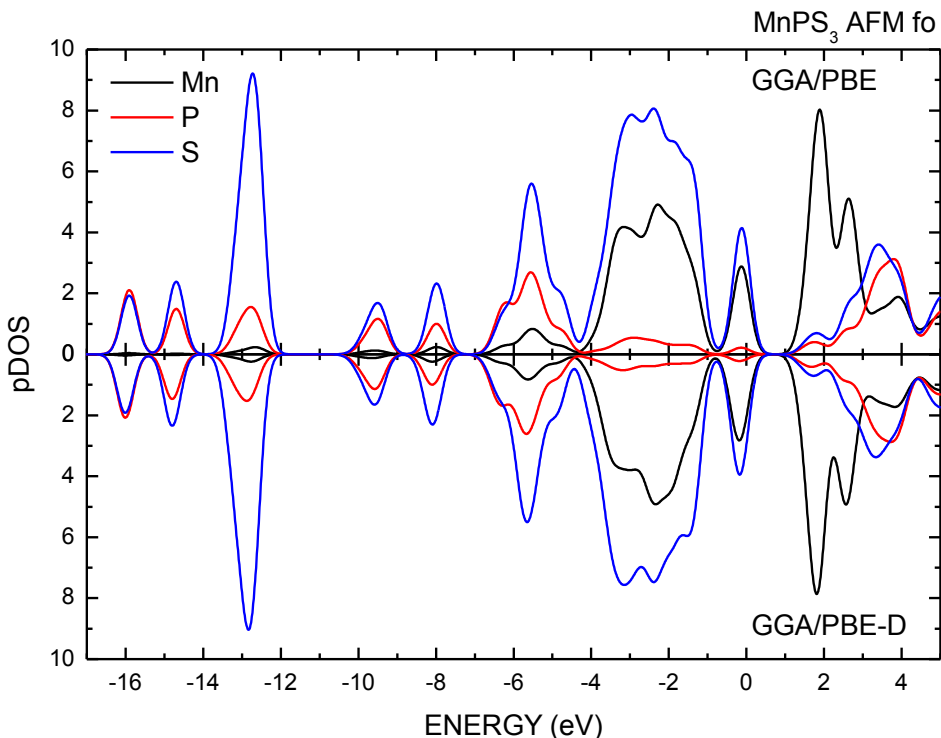


Рис. 2. Парціальні густини станів для атомів марганцю, сірки і фосфору розраховані за допомогою DFT та DFT-D функціоналів

Як впливає з Рис.2, вершина валентної зони досліджуваного антиферромагнетика сформована *p*-орбіталями атома сірки та

d-орбіталями атома марганцю, а дно зони провідності – головним чином *d*-орбіталями атома марганцю. Валентну зону

шаруватого кристалу MnPS_3 можна умовно розділити на три діапазони. В першому (від 0 до -6 eV), енергетичні стани головним чином сформовані d -орбітальми марганцю та p -орбітальми сірки. Другий діапазон (від -6 до -12 eV) сформований p -орбітальми фосфору та s -орбітальми сірки. Найнижчий діапазон енергії (від -13 до -18 eV) включає в себе глибокі енергетичні стани, які здебільшого сформовані s -орбітальми сірки і фосфору. Також, на Рис. 2 порівняно парціальні густини станів отримані двома

методами, DFT та DFT-D. З Рис.1, 2 можна побачити, що дисперсійна поправка майже не впливає на енергетичні параметри електронних станів MnPS_3 .

Для більш детального дослідження міжшарової взаємодії в кристалі MnPS_3 , був розрахований просторовий розподіл електронної густини, як у DFT так і в DFT-D підході. Отримані розподіли візуалізовані перерізами в площині (1,1,0), які зображені на Рис.3 а і б.

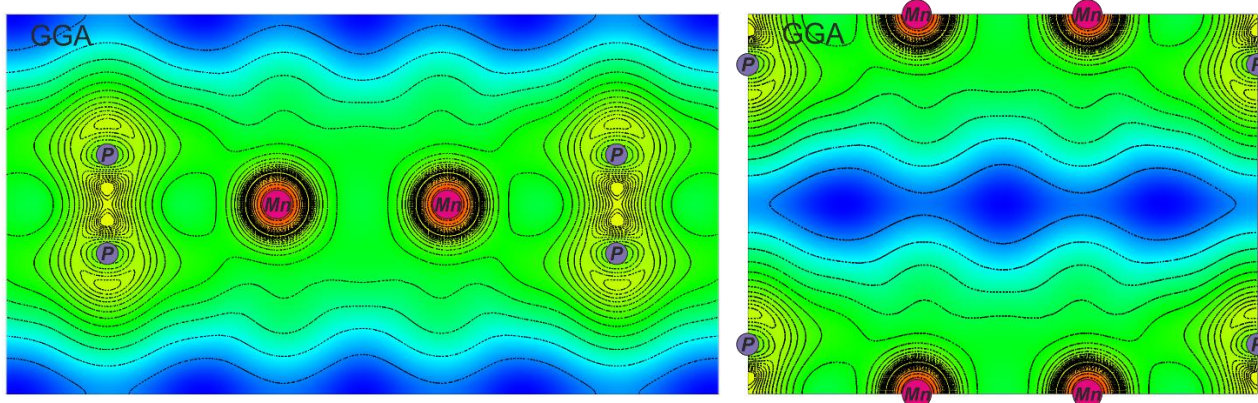


Рис. 3 а. Переріз площиною (1,1,0), розрахованого у GGA наближенні, логарифму електронної густини для окремого шару (зліва) та для міжшарового простору (справа).

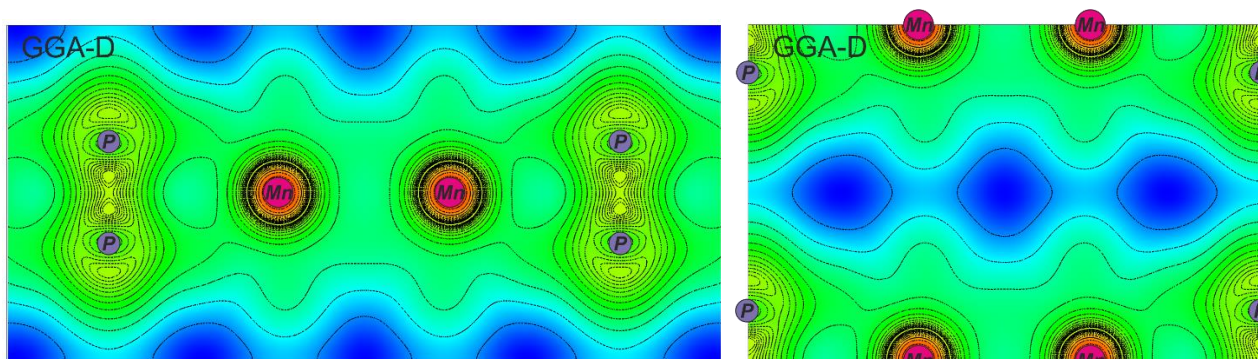


Рис. 3 б. Переріз площиною (1,1,0), розрахованого у GGA-D наближенні, логарифму електронної густини для окремого шару (зліва) та для міжшарового простору (справа).

Аналіз одержаних просторових розподілів густини валентного заряду (Рис. 3) дозволяє стверджувати, що MnPS_3 характеризується іонно-ковалентним хімічним зв'язком всередині шарів і слабким ван-дер-ваальсівським міжшаровим зв'язком. Причому, врахування дисперсійної поправки призводить до збільшення перекриття орбіталей атомів, що належать різним шарам і як наслідок до зростання сили міжшарової взаємодії.

Висновки

В ході проведення квантово-хімічних розрахунків в нашій роботі, геометрична структура досліджуваного напівпровідникового матеріалу була оптимізована за допомогою DFT та DFT-D підходів. В результаті було показано, що дисперсійна поправка дозволяє набагато краще відтворити кристалічну структуру цього шаруватого матеріалу. Так у випадку, коли аналогічний розрахунок проводився, без врахування дисперсійної поправки,

міжшарова відстань в кристалі MnPS_3 зростала приблизно на 30%, що погано корелює з експериментальними даними. В той самий час, енергетичні стани демонструють слабку залежність від зазначеної дисперсійної поправки. Таким чином, можна стверджувати, що

проведення комп'ютерного моделювання коливних властивостей кристалу MnPS_3 , на відміну від розрахунків електронних та/або оптичних параметрів, слід проводити саме в рамках DFT-D підходу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Ouvard G., Brec R., Rouxel J. (1985), "Structural determination of some MPS_3 layered Phases (M=Mn, Fe, Co, Ni and Cd)", *Materials Research Bulletin*, V. 20, pp. 1181-1189.
- 2 Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M., Strano M.S., Coleman J.N. (2013), "Liquid exfoliation of layered materials", *Science*, V. 340, p. 6139.
- 3 Гнатченко С., Качур И., Пирятинская В., Высочанский Ю., Гурзан М.И. (2011), "Экситон-магнонная структура спектра поглощения света антиферромагнитного MnPS_3 ", *Физика низких температур*, Т. 37, с. 180–185.
- 4 Joy P., Vasudevan S. (1992), "Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates MPS_3 (M=Mn, Fe, and Ni)", *Phys. Rev. B.*, V. 46, p. 5425.
- 5 Mathey Y., Clement R., Sourisseau C., Lucazeau G. (1980), "Vibrational study of layered MPX_3 compounds and of some intercalates with $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^{2+}$ or $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^{2+}$ ", *American Chemical Society*, V. 19, pp. 2773–2779.
- 6 Masubuchi T., Jin X., Koyama K., Takahashi Y., Takase K., et al. (2006), *AIP Conf. Proc.*, 850, p. 1279.
- 7 Giannozzi P. et al. (2009), "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.", *J. Phys. Condens. Mat.* 21, p. 395502.
- 8 Pfrommer B., Cate M., Louie S., Cohen M. (1997), "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method", *Journal of Computational Physics*, V. 131, pp. 233-240.
- 9 Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, V. 77, pp. 3865-3868.
- 10 Vanderbilt D. (1990), "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B.*, V. 41, pp. 7892-7895.
- 11 Monkhorst H., Pack J. (1997), "Special points for Brillouin-zone integrations - a reply", *Phys. Rev. B.*, V. 16, pp. 1748-1749.
- 12 Grimme S., (2006) "Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction", *J. Comp. Chem.*, V. 27, p.1787.
- 13 Boerio-Goates J., Lifshitz E., Francis A. (1981), "Electronic spectroscopy of nearly octahedrally coordinated manganese in MnPS_3 and CdPS_3 ", *Inorganic Chemistry*, V. 20, pp. 3019-3023.

Стаття надійшла до редакції 3.03.2016

Т.Я. Бабука^{1,2}, К.Е. Глухов¹, Ю.М. Высочанский¹, М. Маковская-Янусик²

¹ Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

² Институт физики, Университет им. Яна Длугоша в Ченстохове, ал. Армии Крайовой, 13/15, 42200 Ченстохова, Польша

РОЛЬ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ СЛОЙСТОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА $MnPS_3$

В данной работе представлено исследование электронных свойств кристалла $MnPS_3$ с помощью первопринципных расчётов. С использованием различных подходов, а именно DFT и DFT-D была проведена полная геометрическая оптимизация данной структуры, а также проведён расчёт электронных энергетических спектров антиферромагнитной фазы кристалла $MnPS_3$. Показано, что дисперсионные поправки существенным образом влияют на структурные параметры исследуемого материала и должны быть учтены при исследованиях колебательных свойств данного кристалла.

Ключевые слова: первопринципные расчёты, электронный энергетический спектр, геометрическая оптимизация структуры.

^{1,2}T. Babuka, ²K. Glukhov, ²Yu. Vysochanskii, ¹M. Makowska-Janusik

¹Institute of Physics, Jan Dlugosz University in Czestochowa, Al. Armii Krajowej 13/15, 42200 Czestochowa, Poland

²Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod National University, 54 Voloshyn St., 88000 Uzhgorod, Ukraine

THE ROLE OF DISPERSION INTERACTIONS IN THE STABILITY OF STRUCTURES LAYERED ANTIFERROMAGNETIC $MnPS_3$

Introduction: Layered thiophosphates $MnPS_3$ is the van-der-Waals crystal with interesting physical and chemical properties. In particular, its layered structure gives a clear pathway to obtain the 2D material by exfoliation method. Also, it worth to be noted that at 78 K the $MnPS_3$ crystal undergoes a transition towards a collinear antiferromagnetic phase in which a linear magnetoelectric coupling is allowed. Another interesting thing about the $MnPS_3$ crystal in which both magnetic and crystallographic lattices are two-dimensional. In the $MnPS_3$ layers separated not by nonmagnetic ones but by a van der Waals gap. Exhibiting high structural anisotropy, the mentioned material can be intercalated by alkali metal ions without any significant distortion of lattice parameters, making it promising candidate for the creation of low-cost cathodes for high-energy-density batteries.

Purpose: For correct descriptions of physical properties of $MnPS_3$ crystal initially good methodology for carried out quantum chemical calculation should be found.

Methods: Quantum chemical calculations in this work were performed by using density functional theory (DFT) and approach which includes the combination of DFT and dispersion correction (DFT-D).

Results: In the results of our work, the electronic properties of $MnPS_3$ crystal were investigated. With taking into account, combination of DFT and dispersion correction the geometry structure of considered material was fully optimized. In addition, the energy band spectra for the antiferromagnetic phase of $MnPS_3$ crystal was calculated.

Conclusion: The choice of the correction D for investigations of physical properties of the layered crystal was due to the fact, that the MnPS₃ crystal is characterized by a weak interlayer bonding. That is, the van der Waals bond in the MnPS₃ crystal is much higher than the covalent component. It should be noted that the conduct of computer simulation to study not only electronic but also optical and vibrational properties of the crystal MnPS₃ should be carried out taking into account the DFT-D approach.

Keywords: *Ab initio* calculation, energy band spectra, structure geometry optimization

REFERENCES

- Ouvarov G., Brec R., Rouxel J. (1985), "Structural determination of some MPS₃ layered Phases (M=Mn, Fe, Co, Ni and Cd)", Materials Research Bulletin, V. 20, pp. 1181-1189.
- Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M., Strano M.S., Coleman J.N. (2013), "Liquid exfoliation of layered materials", Science, V. 340, p. 6139.
- Gnatchenko S.L., Kachur I.S., Piryatinskaya V.G., Vysochanskii Yu.M., Gurzan M.I. (2011), "Exciton-magnon structure of optical absorption spectrum of antiferromagnetic MnPS₃", Low temperature physics ["Eksiton-magnonnaj strykytyra spektra pogloschenij sveta antiferromagnitnoho MnPS₃", Fizika nizkych temperatyr], V. 37, pp. 180–185.
- Joy P., Vasudevan S. (1992), "Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates MPS₃ (M=Mn, Fe, and Ni)", Phys. Rev. B., V. 46, p. 5425.
- Mathey Y., Clement R., Sourisseau C., Lucazeau G. (1980), "Vibrational study of layered MPX₃ compounds and of some intercalates with Co(eta.5-C₅H₅)²⁺ or Cr(eta.6-C₆H₆)²⁺", American Chemical Society, V. 19, pp. 2773–2779.
- Masubuchi T., Jin X., Koyama K., Takahashi Y., Takase K., et al. (2006), AIP Conf. Proc., 850, p. 1279.
- Giannozzi P. et al. (2009), "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials.", J. Phys. Condens. Mat. 21, p. 395502.
- Pfrommer B., Cate M., Louie S., Cohen M. (1997), "Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method", Journal of Computational Physics, V. 131, pp. 233-240.
- Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. (1996), "Generalized Gradient Approximation Made Simple", Phys. Rev. Lett., V. 77, pp. 3865-3868.
- Vanderbilt D. (1990), "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", Phys. Rev. B., V. 41, pp. 7892-7895.
- Monkhorst H., Pack J. (1997), "Special points for Brillouin-zone integrations - a reply", Phys. Rev. B., V. 16, pp. 1748-1749.
- Grimme S., (2006) "Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction", J. Comp. Chem., V. 27, p.1787.
- Boerio-Goates J., Lifshitz E., Francis A. (1981), "Electronic spectroscopy of nearly octahedrally coordinated manganese in MnPS₃ and CdPS₃", Inorganic Chemistry, V. 20, pp. 3019-3023.

© Ужгородський національний університет