

УДК: 548.3

PACS: 61.66.Fn

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.44.23-29

А.Ф. Катаниця, І.І. Небола, І.П. Студеняк

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

e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

ОПИС І ФОНОННІ СПЕКТРИ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Розглянута кристалічна структура типу $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ і проведено її надпросторовий опис, розглядаючи останню як природну надгратку. Приведено повний (3+3)-мірний базис, сукупність векторів модуляції та масових модуляційних функцій. Проведено розрахунок дисперсії фононного спектру, наведено дисперсійні залежності фононного спектру у високосиметричних напрямках ($\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$) зони Бріллюена кристалу $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Ключові слова: аргіродити, кристалічна структура, надгратка, надпросторова симетрія, фононний спектр, Maple.

Вступ

Суперіонні провідники (СП) успішно використовуються для розробки іонно-селективних електродів [1], високотемпературних нагрівних елементів [2], інтеграторів, генераторів з автоматичною розгорткою і т.д. [3]. Крім того, залишаються актуальними розробки, направлені на покращення параметрів акумуляторних батарей, паливних комірок, газових сенсорів та інших електрохімічних пристроїв [1-5]. Потенційно перспективними СП є різні

представники сімейства аргіродитів, включаючи сполуку $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$, моделювання й дослідження властивостей якої лягли в основу даної роботи.

Кристалічна структура сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Дослідження кристалічної структури високотемпературної фази сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ було розпочато у роботі [6], де наведено параметри ґратки, координати атомів, заселеність, кути і відстані, що характеризують розміщення атомів у

кристалічній ґратці. Аналіз кристалічної структури сімейства аргіродиту вказує на значну зміну заселеності ряду кристалографічних позицій.

У роботах [7, 8] для розрахунку значень фононних частот кристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ була вибрана модель кристалічної структури із деякою зміною координат атомів і їх заселеності, що приводить останню до структури з природньою надґраткою і нульовою заселеністю позиції $\text{Cu}(2)$, (всі кристалічні позиції моделі приведені в таблиці 1). Така модель кристалічної структури дозволила

провести розрахунки методом *ab initio* значень фононних частот в точці Γ [7] і дисперсійних залежностей фононного спектру по зоні Бріллюена [8].

Така модель кристалічної структури, слідуючи [8-11], може бути описана, як окупаційно-модульована гранецентрована кубічна (ГЦУ) надґратка $((8a, 8a, 0), (8a, 0, 8a), (8a, 8a, 0))$. Для цього використаємо $(3+3)$ - мірний простір з базисами прямого і оберненого простору в метриці гранецентрованої (ГЦК) $((a, a, 0), (a, 0, a), (a, a, 0))$:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (a, a, 0, 1/8b, -1/8b, 0); & a_1^* &= (-\pi/a, \pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_2 &= (a, 0, a, -1/8b, 0, -1/8b); & a_2^* &= (\pi/a, -\pi/a, \pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_3 &= (a, a, 0, 0, b, -1/8b, 1/8b); & a_3^* &= (\pi/a, \pi/a, -\pi/a, 0, 0, 0); \\
 a_4 &= (0, 0, 0, 0, b, b); & a_4^* &= (-1/8\pi/a, 1/8\pi/a, 1/8\pi/a, -\pi/b, \pi/b, \pi/b); \\
 a_5 &= (0, 0, 0, b, 0, b); & a_5^* &= (1/8\pi/a, -1/8\pi/a, 1/8\pi/a, \pi/b, -\pi/b, \pi/b); \\
 a_6 &= (0, 0, 0, b, b, 0). & a_6^* &= (1/8\pi/a, 1/8\pi/a, -1/8\pi/a, \pi/b, \pi/b, -\pi/b).
 \end{aligned} \tag{1}$$

Використовуючи базиси (1), були згенеровані сукупності 512 позицій надґратки та 512 векторів модуляції \mathbf{q}_i

Для тривимірної проекції структури:

$$M(n, 0) = \sum_{l=1}^L \rho_l(\mathbf{q}_l, 0) \sum_{m=1}^G e^{i(\mathbf{q}_l, \mathbf{m}^n)}$$

де $M(n, 0)$ – маса атома в позиції n , ($\Delta n = 0$), l – задає номер зірки, L – кількість зірок, \mathbf{m} – номер вектора зірки, G – розмірність зірки l .

Це дозволяє записати систему рівнянь

для визначення амплітуд функції масової модуляції $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ [8].

Дисперсійні криві фононних спектрів складних кристалів визначаються як розв'язки матричного рівняння при умові рівності нулю визначника [8,13]:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - \omega^2 \rho_{(i-j)} \delta_{\alpha\beta} = 0 \tag{3}$$

де $D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i)$ – динамічні матриці одноатомного ГЦК кристалу, визначені у $\mathbf{k} + \mathbf{q}_i$ точці зони Бріллюена ($i = 1, 2, \dots, 512$)

згідно [8,132]:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) = \sum \alpha_n (n \neq 0) n \alpha n \beta (1 - e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{q}_i) \cdot \mathbf{n}}) \quad (4)$$

$\alpha, \beta - x, y, z, \mathbf{k} -$ хвильовий вектор, $\mathbf{q}_i -$

вектори модуляції, $\rho_i(\mathbf{q}_i, \mathbf{b}^*)$ амплітуди функції масової модуляції задані для модуляційних векторів $\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j$ а α_n силова постійна між 0 і n сусідом, $n_\alpha, n_\beta -$ проєкції вектора \mathbf{n} на осі α, β .

Таблиця 1.

Кристаліграфічні позиції атомів у моделі кристалічної структури $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Атом	Заселеність згідно [6]	Координати згідно [6]	Координати згідно нашої роботи	Заселеність згідно нашої роботи
Cu1	0.77(1)	(0.0246(1), 0.25, y)	(0,1/4,y)	1
Cu2	0.197(6)	(-0.011(1), 0.1762(8), y)		0
S1	1	(0.6265(1), x, x)	(5/8,x,x)	1
I2	0.055(6)	(0.25, x, x)	(1/2,x,x)	0
S2	0.945	(0.25, x, x)	(1/2,x,x)	1
I3	0.947(9)	(0, x, x)	(0,x,x)	1
S3	0.053	(0, x, x)		0
Ge	1	(0, 0.5, x)		1
Cu2 _d		(0.0116, 0.1917, y)	(0,3/16,y)	1/12

Висновки

Розрахунок фононних спектрів проводився в програмному середовищі Maple. Розраховані значення фононних частот в точці Г зони Бріллюена задовільно співпадають з експериментальними даними, отриманими за результатами досліджень

Раманівського розсіювання світла. Це свідчить про порівняння експериментальних та розрахункових частот високочастотних мод (408 cm^{-1} - експеримент та 418 cm^{-1} - розрахунок, 317 cm^{-1} і 269 cm^{-1} - експеримент та 312 cm^{-1} і 268 cm^{-1} - розрахунок). Силі постійні вибиралися в межах десятків Н/м.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Huggins R.A. Some non-battery applications of solid electrolytes and mixed conductors // *Solid State Ionics*. – 1981. – V.5. – P. 15-20.
2. Yugami H., Ishigame M. Fundamental Physics and Promising Applications of Superionic Conductors // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V.32., Pt.1., No.2. – P.853-859.
3. УкшеЕ.А., ВершининН.Н., Малов Ю.И. Функциональные элементы твердотельной электроники на суперионных проводниках // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1982. – №7. – С.53-67.
4. Linford R.G., Hackwood S. Physical techniques for the study of solid electrolytes // *Chem Rev.* – 1981. – V.81, No.4. – P.327-364.
5. Julien C. Technological application of solid state ionics // *Mater. Sci. Eng.: B*. – 1990. – V.6, No.1. – P.9-28.
6. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals // *Phys. Review B*. – 1970. – V.2, No.3. – P. 754-772.
7. Studenyak I.P., Rushchanskii K.Z., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O. Phonon spectra of $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies // *Condensed Matter Physics* – 2007. – V.10. – No.1(49). – P.11-16.
8. I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta Model research of phonon spectra of argyrodites family // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, 21 (2), P. 134-138 (2018).
9. De Wolf P.M. Symmetry operations for displacively modulated structures. // *Acta Crystallogr. (A)*. – 1977. – V.33, No.3. – P.493-497.
10. Janssen J. On the lattice dynamics of incommensurate crystal // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – V.12., No.24. – P.5381-5392.
11. Небола И.И., Хархалис Н.Р., Копцик А.В. Дисперсия фононного спектра сложных кристаллов типа NaCl в коцепции сверхпространственной симметрии // *ФТТ*. – 1987. – Т.29, № 11. – С. 3223–3232.
12. Ансельм А.И., Введение в теорию полупроводников, Изд. 2-е. – М.: Наука, 1978. – 616 с.

Стаття надійшла до редакції 11.11.2018.

А.Ф. Катаниця, І.І. Небола, І.П. Студеняк

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

e-mail: ivan.nebola@uzhnu.edu.ua

ОПИСАНИЕ И ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ ТИПА $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

Рассмотрена кристаллическая структура $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ и проведено ее надпространственное описание, рассматривая последнюю как естественную сверхрешетку. Приведены полный (3 + 3) -мерный базис, совокупность векторов модуляции и массовых модуляционных функций. Проведен расчет дисперсии фононного спектра, получены дисперсионные зависимости фононного спектра в высокосимметрических направлениях (Γ - X - M - R - Γ - M) зоны Бриллюэна кристалла $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Ключевые слова: аргиродиты, кристаллическая структура, сверхрешётка, надпространственная симметрия, фононный спектр, Maple.

A.F. Katanytsia, I.I. Nebola, I.P. Studenyak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

DESCRIPTION AND THE BASIC SPECTRUM OF TYPE CRYSTALS $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$

The crystalline structure of the $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ type is considered and its supra-spatial description is described, considering the latter as a natural superlattice. The complete (3 + 3) -mean basis, a set of modulation vectors and mass modulation functions are given. The dispersion of the phonon spectrum is calculated, and the dispersion dependences of the phonon spectrum in highly symmetric directions (Γ - X - M - R - Γ - M) of the Brillouin zone of the given crystal.

Key words: argyroid, crystalline structure, superposition, over spatial symmetry, phonon spectrum, Maple.

Introduction: The compound $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ relates to a large family of complex

chalcogenides, which crystallize in the structures of argillaceites. At ambient temperature, the crystals under investigation are characterized by high symmetry: cubic sinongion, spatial group $F - 43m$. The main feature of copper-bearing argillites is the high solid-state ion conductivity of $Cu +$ ions, which makes it possible to use these argilloid crystals as functional electronic materials.

Purpose: The main goal of this work was to develop a program suitable for theoretical calculation of the phonon spectra of Cu_7GeS_5I argillites and to carry out appropriate calculations (within the concept of superspace symmetry).

Methods: In the present work, the crystalline structure of Cu_7GeS_5I argillites was analyzed and described using the superspace symmetry concept.

Results: A program working in the Maple environment is developed and is suitable for theoretical calculation of the phonon spectra of Cu_7GeS_5I argillate crystals. Phonon spectra were calculated and presented for the model phases of Cu_7GeS_5I . The eigenvalues of the generalized dynamical matrix are found and the dispersion dependences for the directions of the Brillouin zone $\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$ are constructed.

Keywords: argyrodites, crystal structure, protocystal, phonon spectrum, Maple.

REFERENCES

1. Huggins R.A. Some non-battery applications of solid electrolytes and mixed conductors // *Solid State Ionics*. – 1981. – V.5. – P. 15-20.
2. Yugami H., Ishigame M. Fundamental Physics and Promising Applications of Superionic Conductors // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V.32., Pt.1., No.2. – P.853-859.
3. Ukshe E.A., Vershinin N.N., Malov Yu.I. Functional elements of solid-state electronics on superionic conductors // *Foreign Radioelectronics*. – 1982. – No.7. – P.53-67.
4. Linford R.G., Hackwood S. Physical techniques for the study of solid electrolytes // *Chem Rev.* – 1981. – V.81, No.4. – P.327-364.
5. Julien C. Technological application of solid state ionics // *Mater. Sci. Eng.: B*. – 1990. – V.6, No.1. – P.9-28.
6. Aizu K. Possible Species of Ferro-magnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals // *Phys. Review B*. – 1970. – V.2, No.3. – P. 754-772.
7. Studenyak I.P., Rushchanskii K.Z., Buchuk R.Yu., Stephanovich V.O. Phonon spectra of Cu_6PS_5Br superionic ferroelastic: experimental and theoretical studies // *Condensed Matter Physics* – 2007. – V.10. – No.1(49). – P.11-16.
8. I.I. Nebola, A.Ya. Shteyfan, V.I. Sidey, A.F. Katanytsia, I.P. Studenyak, I.M. Shkyrta Model research of phonon spectra of argyrodites family // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, 21

- (2), P. 134-138 (2018).
9. De Wolf P.M. Symmetry operations for displacively modulated structures. // Acta Crystallogr. (A). – 1977. – V.33, No.3. – P.493-497.
 10. Janssen J. On the lattice dynamics of incommensurate crystal // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – V.12., No.24. – P.5381-5392.
 11. Nebola I.I., Kharkhalis N.R., Koptsik A.V. Dispersion of the phonon spectrum of complex crystals of the NaCl type in the concept of superspace symmetry // ФТТ. – 1987. – Т.29, № 11. – P. 3223–3232.
 12. Anselm A.I. , Introduction to the theory of semiconductors, Ed. 2nd. - М .: Science,1978. – 616 P.

© Ужгородський національний університет