

УДК 538.9
 PACS 71.70.Ej, 61.50.Ks, 31.50.Bc, 33.20.Wr, 77.80.Bh, 61.50.-Ah
 DOI 10.24144/2415-8038.2019.46.22-29

Л.Ю. Хархалис, К.Є. Глухов, Т.Я. Бабука

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: lkharhhalis@gmail.com

Вплив тиску на адіабатичний потенціал в кристалах з D_{3d}^2 просторовою симетрією і сильною електрон-фононою взаємодією

Запропонована нова методика дослідження впливу тиску на адіабатичний потенціал, яка базується на теорії груп та методі інваріантів Г.Є. Пікуса. Для випадку гідростатичного тиску для кристалів з D_{3d} симетрією одержано адіабатичний потенціал, залежний від компонентів тензора деформацій і координат нормальних коливань, активних в ефекті Яна-Теллера. У результаті чисельного моделювання показано, що при врахуванні деформацій має місце розщеплення еквівалентних мінімумів (що відповідає безладу) адіабатичного потенціалу на групу нееквівалентних мінімумів (лад). Представлене дослідження дає можливість розглянути механізм фазових переходів типу лад - безлад, який пов'язується з електрон-фононою взаємодією і кооперативним ефектом Яна-Теллера в шаруватих кристалах CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$

Ключові слова: адіабатичний потенціал, електрон-віброна взаємодія, фазовий перехід лад-безлад, метод інваріантів, тензора деформацій.

Вступ

Електрон-фононна взаємодія сильно залежить від особливостей хімічного зв'язку між атомами та істотно впливає на фізичні властивості і характеристики фазових перетворень, що відбуваються в халькогенідах типу $M_1M_2P_2S(Se)_6$. Для кристалів CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ було розглянуто механізм фазових переходів типу лад-безлад, який зумовлений електрон-фононою взаємодією і кооперативним ефектом Яна-Теллера. Як було показано в [1, 2], віброна нестабільність пов'язується з електронною конфігурацією міді d^{10} в октаедричній симетрії, і розлад у параелектричних фазах можна пояснити за рахунок стрибкових рухів іонів Cu. Більш детальне дослідження передумов для ефекту Яна-Теллера представлено у недавній нашій роботі [3]. Ґрунтуючись на першопринципних розрахунках структурних та електронних властивостей різних фаз для кристалів CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, було встав-

новлено, що спостерігається сильна перестройка катіонів Cu та In при фазовому переході та при переході від селенідної до сульфідної структури. Також, аналізуючи отримані в ході першопринципних розрахунків заряди Маллікена, було зроблено висновок, що кристал CuInP_2S_6 є більш іонним, ніж кристал $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Заміна S атомом Se (з більшим радіусом іонів) призводить до зменшення потенціального рельєфу для іонів міді в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ щодо CuInP_2S_6 . Прямим підтвердженням локальних змін в елементарній комірі розглядуваних кристалів є також проведені при тисках експериментальні дослідження спектрів раманівського розсіювання. У роботі [4] було показано, що в кристалі CuInP_2S_6 тиски можуть модифікувати потенціал для зміщених від центру катіонів і сприяти переходу в нову фазу. Одержані зміни в раман-спектрах при тисках 4 ГПа вказують на реалізацію фазового переходу першого роду.

Базуючись на концепції адіабатичного потенціалу, для кристалів CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ було запропоновано умови реалізації фазових переходів сегнетоелектрик – параелектрик [5–7]. Використовуючи симетрійні методи, у роботах [5–7] були побудовані матриці вібронної потенціальної енергії і знайдені адіабатичні потенціали. Форма цих адіабатичних потенціалів показує, що в їхній концепції можна стверджувати про фазові переходи лад-безлад, якщо розглянути вплив на них тиску і температури.

Залежність адіабатичних потенціалів від тиску може бути встановлена шляхом моделювання залежності цих потенціалів від компонент тензора деформацій на основі метода інваріантів Г.Є.Пікуса [8], розробленого для знаходження енергетичного спектру в залежності від хвильового вектора для напівпровідникових кристалів.

Параметри вібронної моделі для кристалів з D_{3d}^2 просторовою групою

Як відомо, шаруваті кристали CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ зазнають фазового переходу лад-безлад за рахунок зміни положень атомів Cu [1, 2]. При цьому в кристалі CuInP_2S_6 відбувається зміна симетрії з C_{2h}^5 (парафаза) до C_s^4 (сегнетофаза), а у кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$

має місце наступна зміна симетрії: парафаза D_{3d}^2 – сегнетофаза C_{3v}^4 . Нами було показано [5, 6], що можливою причиною таких переходів є вібронна взаємодія (колективний ефект Яна-Теллера), оскільки існують енергетично близькі d -стани, які пов'язані з атомами Cu . Для підтвердження наявності цих двохкратно вироджених станів для кристалу CuInP_2S_6 було проведено моделювання гексагональної праструктури кристалу з симетрією D_{3d}^2 шляхом незначної зміни параметрів ґратки парафази та проведено *ab initio* обчислення зонного спектру для протокристалу, пара- та ферріфази [6]. Розрахунок показує, що двократно вироджені стани максимуму валентної зони парафази, які описуються зображеннями Γ_5 і Γ_6 просторової групи D_{3d}^2 , розщеплюються на близькорозміщені чотири стани (два парні і два непарні) для парафази, які можна розглядати як основу реалізації Ян-Теллерівської нестійкості. Нормальні зміщення Q_1 і Q_2 активного нормального коливання є базою незвідного зображення Γ_5 ($Q_1 = x^2 - y^2$, $Q_2 = 2xy$), що відповідають центру зони Бріллюена $k = 0$. Відповідно, з використанням теоретико-групового методу Пікуса Г.Є була побудована матриця потенціальної енергії вібронного зв'язку $\Gamma_5 - \Gamma_5$ як сума інваріантів, що базуються на заданих нормальних зміщеннях Q_1 і Q_2 та їх комбінацій [6]:

$$D_0(Q_1, Q_2) = \frac{1}{2}\omega^2(Q_1^2 + Q_2^2)\sigma_1 + VQ_1\sigma_x + VQ_2\sigma_z + W(Q_1^2 - Q_2^2)\sigma_z \quad (1)$$

Тут V і W — коефіцієнти при лінійних і квадратичних членах оператора потенціальної енергії вібронної взаємодії, σ_1 , σ_x , σ_z — відповідні матриці Паулі.

Маючи енергію потенціальної вібронної взаємодії в матричній формі $D_0(Q_1, Q_2)$,

$$E_{1,2} = \frac{\omega^2}{2}(Q_1^2 + Q_2^2) \pm \sqrt{(W(Q_1^2 - Q_2^2) + VQ_2)^2 + (2WQ_1Q_2 + VQ_1)^2} \quad (2)$$

Із дослідження умов екстремальності (2) випливає, що еквівалентні мінімуми адіабатичного потенціалу реалізуються при параметрах зміщень

в результаті розв'язку секулярного рівняння $|D_0(Q_1, Q_2) - E \cdot \mathbf{1}| = 0$ ми отримуємо для парафази кристалу CuInP_2S_6 адіабатичний потенціал, залежний від нормальних зміщень, у наступному вигляді:

$$Q_{10} = \frac{\sqrt{3}V}{2(\omega^2 - 2W)}, \quad Q_{20} = \frac{V}{2(\omega^2 - 2W)}, \quad (Q_{10}^2 = 3Q_{20}^2), \quad (3)$$

а енергія ян-теллерівської стабілізації E_{JT} , яка відповідає мінімуму адіабатичного потенціалу, рівна:

$$E_{JT} = -\frac{V^2}{2(\omega^2 - 2W)}. \quad (4)$$

Форма одержаного в полярних координатах

$$\rho_0^2 = \frac{V}{\omega^2 - 2W}, \quad \phi_0 = \frac{\pi}{12}(2n + 1), \quad n = 0, 2, 4, 6 \dots \quad (5)$$

На рис. 1а приведена залежність енергії адіабатичного потенціалу E_2 від ϕ при заданому радіусу локалізації ρ_0 .

Ситуація еквівалентних мінімумів, які мають місце в екстремальних точках (3), (5) відповідає фазі безладу — парафазі кристалу CuInP_2S_6 .

Для пояснення природи фазового переходу з парафазі до ферріфазі в кристалах CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ представляє інтерес дослідження умов вібронної нестабільності під дією пружних деформацій.

Слід відмітити, що подібна задача впливу гідростатичного тиску на ефект Яна-Теллера розглядалась в роботі [9] для кубічного перовскіта — KNbO_3 шляхом введення додаткового члена, зв'язаного із зміною щільності між близько розміщеними енергетичними рівнями від об'ємної деформації $\varepsilon = \Delta V/V$. Авторами [9] було показано, що така вібронна модель пояснює фазовий перехід, зумовлений спонтанним зміщенням атомів Nb у кристалі KNbO_3 .

На відміну від роботи [9], де застосовується розвинута Берсукером [10] теорія вібронної взаємодії в ян-теллерівських системах, нами використовується методи-

катах шестимінімумного адіабатичного потенціалу без деформацій приведена у роботі [6], де було враховано перехід від декартових координат до полярних за допомогою $x = \rho \cos \phi, y = \rho \sin \phi$. У цьому випадку мінімум адіабатичного потенціалу досягається в екстремальних точках

ка побудови матриці вібронної потенціальної енергії і адіабатичних потенціалів при врахуванні деформацій, яка базується на теоретико-груповому аналізі та методу інваріантів Г.Є. Пікуса [5–7].

Вплив деформацій на адіабатичний потенціал

Щоб виконати симетрійне доповнення матриці вібронної взаємодії компонентами тензора деформації $\varepsilon_{ij}(i, j = x, y, z)$, було використано правила перетворення компонент матриці вібронної взаємодії під дією елементів симетрії просторової групи D_{3d}^2 , пам'ятаючи, що вони перетворюються по зображенню Γ_5 у заданому матричному вигляді. Згідно методу Г.Є. Пікуса [8], інваріантами є набори компонент тензора деформацій $\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ і $2\varepsilon_{xy}, \varepsilon_{xz}$ і ε_{yz} . У результаті врахування таких додаткових членів одержуємо матрицю вібронної потенціальної енергії:

$$D(Q_1, Q_2, \varepsilon_{ij}) = D_0(Q_1, Q_2) + D(\varepsilon_{ij}) \quad (6)$$

де

$$D(\varepsilon_{ij}) = D_1\varepsilon_{zz}\sigma_1 + D_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})\sigma_1 + D_3(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})\sigma_z + 2D_3\varepsilon_{xy}\sigma_x + D_4(\varepsilon_{xz}\sigma_z - \varepsilon_{yz}\sigma_x). \quad (7)$$

Тут D_1, D_2, D_3 відповідають деформаційним потенціалам.

Розв'язок секулярного рівняння

$$|D_0(Q_1, Q_2) - E \cdot \mathbf{1}| = 0 \quad (8)$$

з використанням (6), (7) приводить до адіабатичного потенціалу:

$$E_{1,2} = \frac{\omega^2}{2}(Q_1^2 + Q_2^2) + D_1\varepsilon_{zz} + D_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \pm \sqrt{(W(Q_1^2 - Q_2^2) + VQ_2)^2 + (2WQ_1Q_2 + VQ_1 + 2D_3\varepsilon_{xy})^2} \quad (9)$$

який у полярних координатах приймає вид:

$$E_{1,2} = \frac{\omega^2}{2}\rho^4 + D_1\varepsilon_{zz} + D_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \pm \sqrt{W^2\rho^8 + V^2\rho^4 + 2VW\rho^8 \sin 6\phi + 2WD_3\varepsilon_{xy}\rho^4 \sin 4\phi + 2VD_3\varepsilon_{xy}\rho^2 \cos 2\phi + 4D_3^2\varepsilon_{xy}^2} \quad (10)$$

Із чисельного аналізу при модельних параметрах виразу (10) випливає, що відбувається не тільки зміна адіабатичного потенціалу по глибині (змінюється енергія янтеллерівської стабілізації), але і попарне розщеплення еквівалентних мінімумів на нееквівалентні (1б, 1в). Особливо суттєвих змін форма адіабатичного потенціалу зазнає при збільшенні зсувних деформацій ε_{xy} (1г), від-

хиляючись від типу «Mexican hat». Зміщені мінімуми по глибині можуть зменшуватись аж до їх зникнення, перетворюючись в один мінімумний в точці $\rho = 0$ і $\phi = 0$. Сам факт розщеплення на групи нееквівалентних мінімумів відповідає фазовому переходу (встановленню порядку), в результаті якого понижується симетрія кристалу.

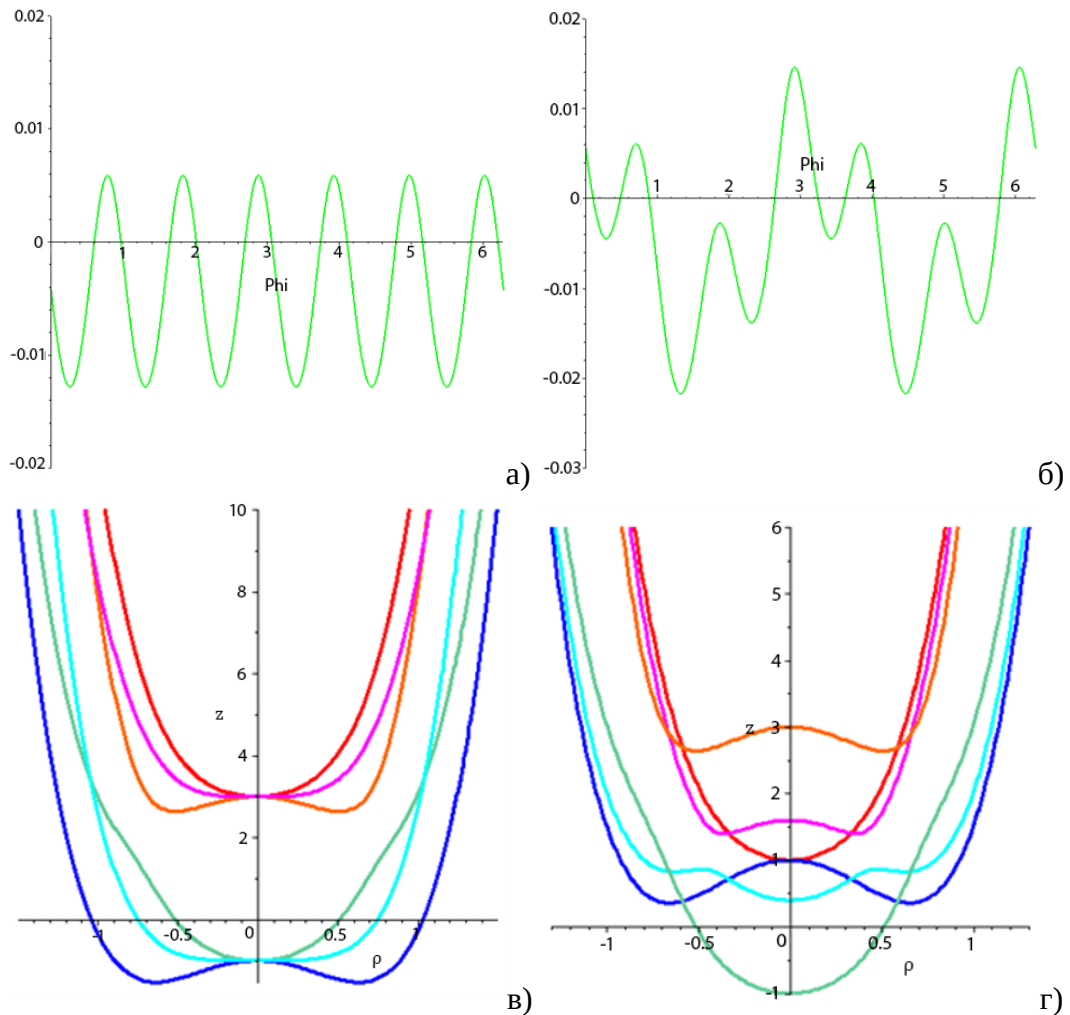


Рис. 1: Форма адіабатичного потенціалу: а) залежність енергії адіабатичного потенціалу E_2 від ϕ без деформацій при ρ_0 ; б) залежність енергії адіабатичного потенціалу E_2 від ϕ при деформації; в) перерізи E_{12} для попарно нееквівалентних мінімумів при заданій зсувній деформації; г) перерізи для найглибшого мінімуму при різних зсувних деформаціях.

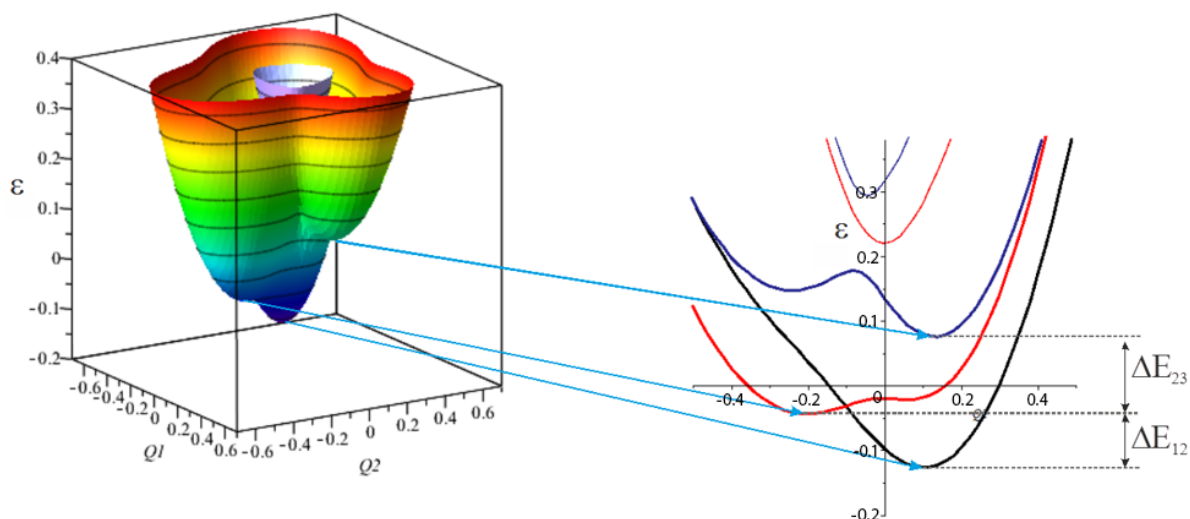


Рис. 2: Форма адиабатичного потенціалу при деформаціях а) поверхня; б) переріз $E_{1,2}(Q_1, Q_2)$.

На рис. 2а представлена поверхня адиабатичного потенціалу в координатах нормальних зміщень та його переріз при деформаціях (2б). У порівнянні з такою ж поверхнею без деформацій наші оцінки показують, що один із мінімумів поглиблюється, а два інші підвищуються. При цьому також відбувається зміщення точок локалізації мінімумів та зміна висоти бар'єрів між найближчими мінімумами. Стабільна конфігурація кристалу пов'язується із найглибшим мінімумом адиабатичного потенціалу.

Висновки

У результаті наших досліджень показано, що тиск сильно впливає на форму адиабатичного потенціалу кристала з просторовою симетрією D_{3d}^2 . Найбільш суттєвих змін адиабатичний потенціал зазнає при наявності зсувних деформацій: зменшується енергія ян-

теллерівської стабілізації E_{JT} та зміщується радіус локалізації мінімуму ρ_0 . Отримано, що внаслідок фазового переходу відбувається розщеплення еквівалентних мінімумів (розлад) адиабатичного потенціалу на групу нееквівалентних мінімумів (лад).

Таким чином, одержана в модельному підході форма адиабатичних потенціалів показує, що в концепції електрон-вібронної взаємодії можна стверджувати про можливість опису фазових переходів типу лад-безлад, а також розглянути вплив на них тиску. Повну картину механізму цих переходів у кристалах CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ можна отримати тільки на основі інформації про температурні залежності різниці енергій між нееквівалентними мінімумами ΔE_{ij} , що дасть змогу побудувати Р-Т фазові діаграми, та на основі відомих параметрів адиабатичного потенціалу, одержаних з першопринципних розрахунків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Maisonneuve V.V. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 / V.V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez. // Phys. Rev. B.- 1997.- V. 56, №17-P. 10860-10863.
- [2] Vysochanskii Yu.M. Raman spectroscopy study of the ferroelectric - paraelectric transition in layered CuInP_2S_6 / Yu.M. Vysochanskii, V.A. Stephanovich, A.A. Molnar, V.B. Cajipe, X. Bourdon. // Phys. Rev. B.- 1998.- Vol.58, №14.- P. 9119-9124.

- [3] Babuka T. Layered ferroelectric crystals $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$: a study from the first principles / T.Babuka, K.Glukhov, Yu.M.Vysochanskii, M. Makowska-Janusik. // Phase Transitions - 2019.-V.92, №5-P. 440-450.
- [4] Grzechnik A. Pressure-induced phase transition in ferroelectric CuInP_2S_6 / A. Grzechnik, V.B. Cajipe,b, C. Payenb, P.F. McMillanc. // Solid State Communications-1998.- V. 108, No. 1- P. 43–47.
- [5] Bercha D.M. Electron-Phonon Interaction as a Mechanism of Phase Transition in a Layered CuInP_2S_6 Crystal / D.M. Bercha, S.A. Bercha, K.E. Glukhov, M. Sznajder. // Acta Physica Polonica A.- 2014.- V. 126, №5.-P. 1143-1145.
- [6] Bercha D.M. Vibronic interaction in crystals with the Jahn-Teller centers in the elementary energy bands concept / D.M.Bercha, S.A.Bercha, K.E.Glukhov, M.Sznajder. // Condensed Matter Physics-2015.- V18, P. 33705:1-17
- [7] Bercha S.A. Similarities and differences in the construction of dispersion laws for charge carriers in semiconductor crystals and adiabatic potentials in molecules / S.A.Bercha, V.M.Rizak. // Condensed Matter Physics - 2014.-V. 17, No 2.-P. 23701: 1–8
- [8] Bir G. L. Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors / G. L. Bir, G. E. Pikus. J. Wiley.- New York, 1974
- [9] Polinger V. Off-center instability of Nb^+ in KNbO_3 under ambient pressure / V.Polinger. //Chemical Physics.- 2015.-V.459.- P.72-80.
- [10] Bersuker I.B. Vibronic Interactions in Molecules and Crystals / I.B.Bersuker, V.Z.Polinger. // Springer-Verlag, Berlin, 1989

Стаття надійшла до редакції 25.11.2019

Л.Ю. Хархалис, К.Е. Глухов, Т.Я. Бабука

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина,
e-mail: lkharhhalis@gmail.com

Влияние давления на адиабатический потенциал в кристаллах с D_{3d}^2 пространственной симметрией и сильным электрон-фононным взаимодействием

Предложена новая методика исследования влияния давления на адиабатический потенциал, который базируется на теории групп и методе инвариантов Г.Е.Пикуса. Для случая гидростатического давления для кристаллов с D_{3d} симметрией получено адиабатический потенциал, зависящий от компонентов тензора деформаций и координат нормальных колебаний, активных в эффекте Яна-Теллера. В результате численного моделирования показано, что при учете деформаций наблюдается расщепление эквивалентных минимумов (что соответствует беспорядку) адиабатического потенциала на группу неэквивалентных минимумов (порядок). Представленное исследование дает возможность рассмотреть механизм фазовых переходов типа порядок - беспорядок, который связывается с электрон - фононным взаимодействием и кооперативным эффектом Яна-Теллера в слоистых кристаллах CuInP_2S_6 и $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Ключевые слова: адиабатический потенциал, электрон-вибронное взаимодействие, фазовый переход порядок-беспорядок, метод инвариантов, тензор деформаций.

L.Yu. Kharkhalis, K.E. Glukhov, T.Ya. Babuka

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voshyna Str., 54, Ukraine,
e-mail: lkharkhalis@gmail.com

Pressure effect on the adiabatic potential in the crystals with D_{3d}^2 space symmetry and strong electron-phonon interaction

Purpose. The CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals are characterized by an order-disorder phase transition mechanism, which is caused by electron-phonon interaction and the Jahn-Teller cooperative effect. Vibronic instability is related to the electronic configuration of copper d^{10} in octahedral symmetry, and the disorder in the paraelectric phases can be explained by the jumping movements of Cu ions. It is of interest to study the conditions of this instability at the pressure. The main aim of our paper is to carry out the investigation of the matrix of the vibronic potential energy and the adiabatic potentials at the pressure.

Methods. Adiabatic potentials concept based on the group-theoretical analysis and Pikus' method of invariants.

Results. For the case of hydrostatic pressure for crystals with D_{3d} symmetry, an adiabatic potential depending on the components of the strain tensor and the coordinates of normal vibrations active in the Jahn-Teller effect has been obtained. We carried out the numerical simulations of the pressure effect on the shape of the adiabatic potentials. From our qualitative analysis follows that the changing of the adiabatic potential depth (E_{JT}) and the value of the minimum displacement ρ_0 takes place. Especially the shape of the adiabatic potential energy is changed at the shift strain ε_{xy} .

Conclusions. Using the symmetry methods, we constructed the matrix of the vibronic potential energy and found the adiabatic potentials. It is shown that in a consequence of the phase transition the splitting of the equivalent minima (disorder) of the adiabatic potential on the group of the nonequivalent minima (order) is occurred. The shape of these adiabatic potentials shows that in their concept one can confirm about the order-disorder phase transition and also to consider the pressure influence on these potentials.

Keywords: adiabatic potential, electron-vibronic interaction, phase transition of order-disorder type, method of invariants, deformation tensor.

REFERENCES

- [1] Maisonneuve, V. V., Cajipe, V.B., Simon, A., Von Der Muhll, R., Ravez, J. (1997), "Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 ", Phys. Rev. B., V. 56, pp. 10860-10863.
- [2] Vysochanskii, Yu.M., Stephanovich, V.A.; Molnar, A.A.; Cajipe, V.B.; Bourdon, X. (1998), "Raman spectroscopy study of the ferroelectric - paraelectric transition in layered CuInP_2S_6 ", Phys. Rev. B., V.58, pp. 9119-9124.
- [3] Babuka, T., Glukhov, K., Vysochanskii, Yu.M., Makowska-Janusik, M. (2019), "Layered ferrielectric crystals $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$: a study from the first principles", Phase Transitions, V.92, №5, pp. 440-450.
- [4] Grzechnik, A., Cajipe, V.B., Payenb, C., McMillanc, P.F. (1998), "Pressure-induced phase transition in ferrielectric CuInP_2S_6 " Solid State Communications, V. 108, No. 1, pp. 43-47.

- [5] Bercha, D.M.; Bercha, S.A., Glukhov, K.E., Sznajder, M. (2014), "Electron-Phonon Interaction as a Mechanism of Phase Transition in a Layered CuInP_2S_6 Crystal" *Acta Physica Polonica A.*, V. 126, №5, pp. 1143-1145.
- [6] Bercha, D.M., Bercha, S.A., Glukhov, K.E., Sznajder, M. (2015), "Vibronic interaction in crystals with the Jahn-Teller centers in the elementary energy bands concept", *Condensed Matter Physics*, V. 18, pp. 33705:1-17
- [7] Bir, G. L., Pikus, G. E. (1974), "Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors", J. Wiley, New York
- [8] Bercha, S.A., Rizak, V.M. (2014), "Similarities and differences in the construction of dispersion laws for charge carriers in semiconductor crystals and adiabatic potentials in molecules", *Condensed Matter Physics*, V. 17, No 2, pp. 23701
- [9] Polinger, V. (2015), "Off-center instability of Nb^+ in KNbO_3 under ambient pressure", *Chemical Physics*, V. 459, pp. 72-80
- [10] Bersuker, I.B., Polinger, V.Z. (1989), *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer-Verlag, Berlin

©Ужгородський національний університет