

## ***Ab initio* моделирование локальной решеточной неустойчивости сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$**

*Ужгородский национальный университет  
Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ»*

В рамках неэмпирического метода МО LCAO Хартри – Фока – Рутаана выполнены кластерные расчеты формы локального адиабатического потенциала и локальных силовых постоянных для сегнетоактивного атома олова в решетке кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Результаты расчетов показывают, что ионы  $\text{Sn}^{2+}$  движутся в одноямных потенциалах, что позволяет идентифицировать сегнетоэлектрические фазовые переходы в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  как фазовые переходы типа смещения.

**Ключевые слова:** халькогениды, сегнетоэлектрики, теплоемкость кристалла, кластерный метод, фазовый переход, форма кластера, размер кластера.

### **1. Введение**

В последнее время соединения семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и твердые растворы на их основе стали объектом многих теоретических и экспериментальных исследований [1 – 9]. Полученные результаты и их интерпретация, привели к пониманию причин неустойчивости кристаллической решетки и возникновения сегнетоэлектрических эффектов в исследуемых материалах. В то же время механизм индуцированного фазового перехода и природа упорядоченного полярного состояния в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  до сих пор остаются неясными. В ряде работ фазовый переход идентифицируется как сегнетоэлектрический тип смещения. Этому способствует присутствие в спектрах комбинационного рассеяния света [4, 5] и рассеяния нейтронов [6] устойчивой мягкой оптической моды. Также согласно температурной зависимости диэлектрической проницаемости в парафазе [7] значение постоянной Кюри – Вейса для этих кристаллов находится в пределах  $(0,65 – 0,70) \cdot 10^5$  К, что характерно для сегнетоэлектрических фазовых переходов типа смещения. В то же время в спектрах рассеяния Мандельштама – Бриллюэна [8] и рассеяния нейтронов [6] был обнаружен центральный пик, что объяснялось авторами присутствием релаксационной составляющей критической динамики. О близости сегнетоэлектрического фазового перехода к типу порядок-беспорядок свидетельствуют также результаты калориметрических исследований кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [9].

С точки зрения микроскопической теории фазовых переходов вопрос о типе сегнетоэлектрического ФП тесно связан с формой эффективного потенциала, в котором движутся сегнетоактивные атомы. Наличие у локального потенциала движущегося атома нескольких смещенных из узла решетки эквивалентных минимумов, разделенных энергетическими барьерами, дает очевидный релаксационный механизм описания структурного ФП. Если же сегнетоактивный атом занимает (в среднем) центральное положение в узле решетки и движется в одноямном потенциале, следует говорить о фазовом переходе типа смещения.

В данной работе предлагается решение вопроса о типе ФП в сегнетоэлектриках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , основанное на прямых неэмпирических расчетах локального адиабатического потенциала для сегнетоактивных атомов олова в решетке кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## 2. Кластерные модели и методика расчета

Для нахождения локального адиабатического потенциала для атома, находящегося в некотором узле решетки, необходимо выполнить расчеты полной энергии кристалла как функции смещения атома  $\Delta E(\eta)$ , из равновесного положения в узле при условии, что другие атомы находятся в своих равновесных позициях в кристаллической решетке. В рамках используемого в настоящей работе квазимолекулярного кластерного метода [10, 11] выделяется фрагмент кристалла, который содержит нужный нам атом и обеспечивает правильное описание химической связи и точечной симметрии. Затем этот фрагмент моделируется квазимолекулярным кластером с геометрией кристаллического фрагмента.

Для рассматриваемых кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  минимальным химически стойким кластером, который обеспечивает правильное описание химической связи и локальных (тех, которые определяются этой связью) свойств, является кластер  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ , который состоит из четырех молекул (рис. 1,а). В центре кластера содержится атом олова (выделенный на рис. 1,а), которое имеет полное кристаллическое окружение. Следующим, на наш взгляд, более сложным кластером, который адекватно описывает симметрию и свойства кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , является кластер  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  (рис. 1,б), состоящий из 15 молекул. В центре такого кластера находится одна формульная единица кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , близлежащее координационное окружение которой соответствует геометрии кристалла. Надо отметить, что исследуемые в настоящей работе кластеры  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$  и  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  сохраняют топологию кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в условиях оптимизации геометрии [12], что является одним из важнейших критериев правильности построения кластерной модели [13]. При этом значения рассчитанных геометрических параметров (межатомных расстояний и валентных углов) кластерных моделей отличаются от экспериментальных не более чем на 5 – 8 % [12]. Отметим также, что использование данных кластеров для изучения электронной структуры [12] и термодинамических свойств [14] кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , показывает хорошее согласие расчетных характеристик с соответствующими экспериментальными данными.

По определению, локальный адиабатический потенциал – это разница полных энергий кристалла для искаженной и неискаженной конфигураций:

$$\Delta E(\eta) = E(\eta) - E_0, \quad (1)$$

где  $E(\eta)$  – функция зависимости полной энергии кристалла от смещения  $\eta$  центрального атома из узла решетки. При расчетах использованная аппроксимация  $\Delta E(\eta) \approx \Delta E^{cl}(\eta)$ , где  $E^{cl}(\eta)$  – полная энергия соответствующего кластера. Расчеты локального адиабатического потенциала проводились в рамках ограниченного по спину метода Хартри – Фока (RHF). Расчеты выполнены с использованием валентно-расщепленного базисного набора 3-21+G\* из стандартного базисного набора Попла и наложением поляризионной и диффузионной функций. Влияние корреляционных эффектов не учитывалось. Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса квантово-химических расчетов GAMESS (US) [15] с использованием ресурсов кластера Института кибернетики им. В.М. Глушкова НАН Украины.

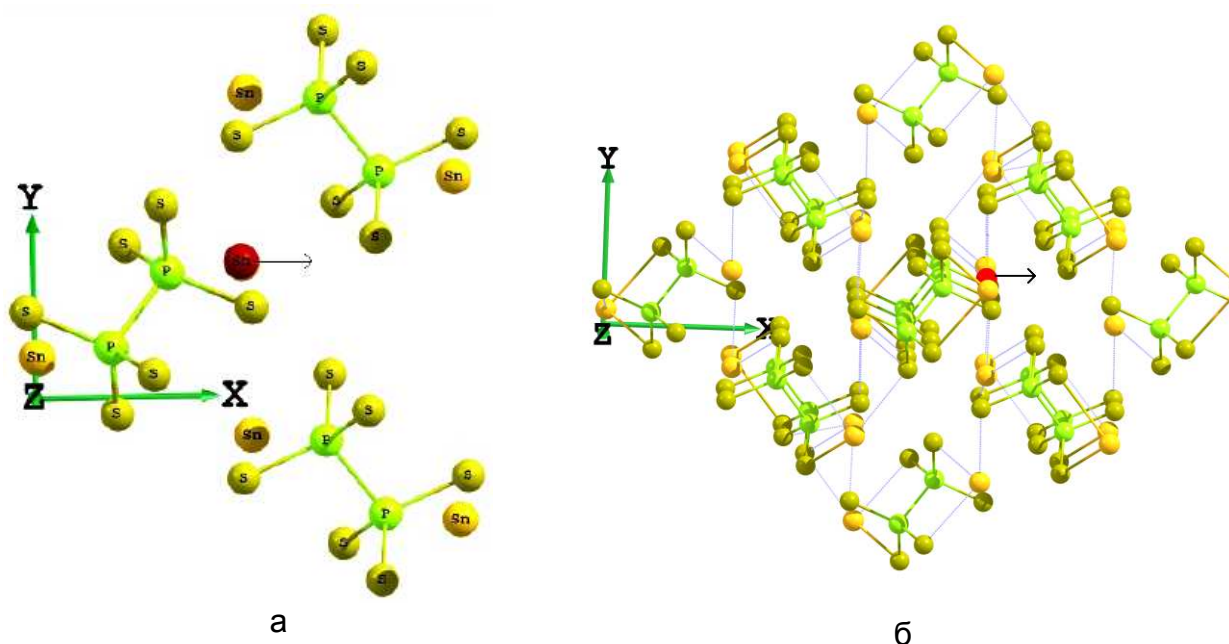


Рис. 1. Кластерные модели кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : проекция кластера  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$  (а) на плоскость (001) и кластер  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  (б). Стрелками указаны направления смещений сегнетоактивных атомов олова (вдоль оси  $OX$ )

### 3. Результаты и обсуждения

В исследуемых кластерах  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$  и  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  проводились расчеты полной энергии в зависимости от смещения центрального атома олова вдоль кристаллографического направления  $[100]$ , которое совмещено с полярной осью  $OX$  (См. рис. 1). Как известно [1], именно эти смещения являются физической реализацией параметра порядка сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода при температуре, близкой к 337 К в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Результаты неэмпирических кластерных квантово-химических расчетов формы локального адиабатического потенциала для атома олова вдоль направления  $[100]$  приведены на рис. 2.

В рамках используемого приближения метода Хартри – Фока для рассматриваемых кластеров  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$  и  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  локальные потенциалы атома олова имеют вид одноямных потенциалов. Это позволяет утверждать, что короткодействующее взаимодействие, которое вызвано локальным окружением атома олова, создает стабилизирующее влияние на стойкость центрального положения  $\text{Sn}^{2+}$  в решетке кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Рассмотрим кристалл, в котором из центрального положения равновесия (в узле решетки) смещен лишь один атом, который принадлежит определенной подрешетке. Очевидно, что сила взаимодействия этого атома с кристаллической решеткой будет характеризоваться локальными силовыми постоянными, которые отвечают за близкодействие.

Локальные силовые постоянные  $k^{loc}(s)$  определяются как коэффициенты при квадратичных членах разложения полной энергии кристалла по степеням смещений  $\eta_i(s)$  определенного атома:

$$\Delta E(\eta) - E(0) = \frac{1}{2} k^{loc}(s) \eta_i \eta_j + \vartheta(\eta^4), \quad (2)$$

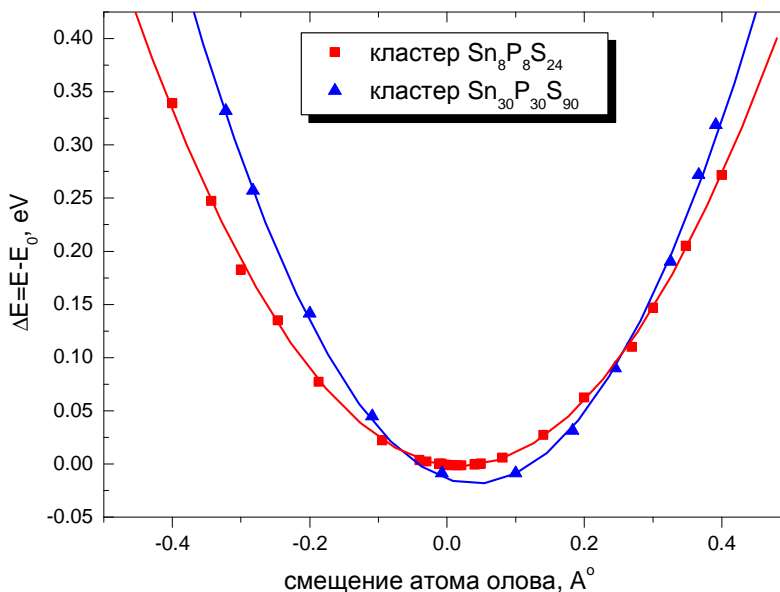


Рис. 2. Локальные адиабатические потенциалы атомов олова при смещении их вдоль направления [100]

где второе слагаемое в правой части (2) включает ангармонические члены разложения  $\Delta E$ . Отсюда:

$$k^{loc} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{2\Delta E(\eta)}{\eta^2}. \tag{3}$$

В данной работе расчеты локальных силовых постоянных проводились параллельно с расчетами формы локального адиабатического потенциала для атома олова в описанных выше кластерах  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$  и  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$ . Это означает, что, фиксируя изменение полной энергии кластера при смещении сегнетоактивного атома олова вдоль направления [100], по формуле (3) рассчитаны соответствующие силовые постоянные  $k^{loc}(s)$ .

Результаты расчетов локальных силовых постоянных при смещении атомов олова вдоль оси OX для кластеров  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$  и  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  приведены в таблице.

Локальные силовые постоянные

	СМЕЩЕНИЕ ВДОЛЬ оси OX	
	кластер $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$	кластер $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$
$k^{loc}(s), \text{ eV}/\text{Å}^2$	3,78	5,36

Полученные значения локальных (определяемых близкодействием) силовых постоянных велики по сравнению с атомной силовой постоянной для сегнетоэлектриков  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Это говорит о том, что поскольку влияние электронных корреляций и базисных поправок невелико, то их учет не сможет изменить вывод о центральном положении атома олова (по аналогии с расчетами для перовскитов [11]). Как видно из таблицы, локальные силовые постоянные

атомов олова для кластера  $\text{Sn}_{30}\text{P}_{30}\text{S}_{90}$  больше соответствующих значений  $k^{loc}(s)$  в кластере  $\text{Sn}_8\text{P}_8\text{S}_{24}$ . Другими словами, учет большего числа атомов координационного окружения сегнетоактивного иона  $\text{Sn}^{2+}$  проявляется в увеличении стабилизирующего влияния локального окружения этого иона на его стойкость в узле решетки вдоль направления, в котором проходит смещение сегнетоактивного иона  $\text{Sn}^{2+}$  при фазовом переходе в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

#### 4. Выводы

Таким образом, анализ формы локального адиабатического потенциала для атома олова и соответствующих локальных силовых постоянных, рассчитанных в рамках квазимолекулярного кластерного метода в хартри-фоковском приближении, позволяет утверждать, что короткодействующее взаимодействие создает стабилизирующее влияние на стойкость центрального положения атома олова в решетке кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Следовательно, фазовый переход происходит за счет коллективного смещения подрешетки атомов олова под действием, очевидно, дальнедействующих сил. Вышеприведенные особенности позволяют классифицировать сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  как фазовый переход типа смещения.

#### Список литературы

1. Д. Г. Семак Фото – термоструктурні перетворення халькогенідів / Д. Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
2. Різак В.М. Функціональні халькогенідні напівпровідники / В.М. Різак, І.М. Різак, Д.Г. Семак. – Ужгород: Закарпаття, 2001. – 152 с.
3. Yu. M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis. Phase transitions in phosphorous chalcogenide ferroelectrics. Vilnius University Publishing House, 2006. – P. 352.
4. Высочанский Ю.М. Мягкая мода в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка, А.П. Бутурлакин и др. ФТТ. – 1978. – Т. 20.– № 1.– С. 90-93.
5. Бокотей А.А., Температурна залежність м'яких фононних спектрів в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / А.А. Бокотей, В.М. Різак та ін. УФЖ.– 1997.– Т.42.– №1.–С.55 – 62.
6. S.W.H. Eijt, R. Currat, J.E. Lorenzo, P. Saint-Gregoire, B. Hennion, Yu. M. Vysochanskii. Soft modes and phonon interactions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  studied by neutron scattering / Eur. Phys. J. B. – 1998. – V. 5.– No. 2.– P. 169-179.
7. Майор М.М., Диэлектрические свойства кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / М.М. Майор, В.П. Бовтун, Ю.М. Поплавко и др. / ФТТ.– 1984.– Т. 26.– № 3.– С. 659-664.
8. Ритус А.И., Мандельштам-бриллюэновское рассеяния света в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / А.И. Ритус, Н.С. Рослик, Ю.М. Высочанский, и др. ФТТ.– 1985.– Т. 25.– № 7.– С.2225-2228.
9. Майор М. М. Теплоемкость и линейное расширение кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в области фазовых переходов / М. Майор, Б.М. Коперльос, Б.А. Савченко. / ФТТ. – 1983. – Т. 25. – С. 214-223;
10. K. Moriya, H. Kuniyoshi, K. Tashita, Y. Ozaki, S. Yano, T. Matsuo. Ferroelectric Phase Transitions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  Crystals// J. Phys. Soc. Jap.– 1998.– V.67.– No.10.– P.3505-3511.

11. O.E. Kyvatkovskii. Microscopic theory of lattice instability in displacive type ferroelectrics// *Ferroelectrics*.– 1994.– V. 153.– P.201-206.
12. О.Е. Квятковский. О природе сегнетоэлектричества в твердых растворах  $Sr_{1-x}A_xTiO_3$  и  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  / О.Е. Квятковский. ФТТ.– 2002.– Т.44.– №6.– С.1087 – 1095.
13. Кікемезей С. Просторова та електронна структура нанорозмірних кластерів сегнетоелектричних кристалів  $Sn_2P_2S_6$ : першопринципні розрахунки / С. Кікемезей, О. Рішко, О. Чобаль. Вісник Львівського університету. Серія фізична.– 2009. – Вип. 44. – С. 16 – 23;
14. А.Г. Гребенюк. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук/ А.Г. Гребенюк. / Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки.– 2000.– Том. 18.– С. 25 – 34.
15. А. Чобаль. Теплоемкость кристаллов  $Sn_2P_2S_6$  в интервале температур 2-400К: эксперимент и *ab initio* расчеты/ А. Чобаль, И. Ризак, М. Райферс, С. Илькович и др. (принято к печати).
16. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system// *J. Comput. Chem.*– 1993.– V. 14.– P.1347 - 1357.

**Рецензент:** д-р техн. наук, ст. науч. сотр., гл. науч. сотр. Е. Н. Бут, ИПмаш НАН Украины, Харьков.

Поступила в редакцию 04.12.09

## **Ab initio моделювання локальної гратових нестійкості сегнетоелектриків $Sn_2P_2S_6$**

В межах неемпіричного методу МО LCAO Сартрі – Фока – Рутаана виконано кластерні розрахунки форми локального адіабатичного потенціалу та локальних силових сталих для сегнетоактивного атома олова в решітці кристалу  $Sn_2P_2S_6$ . Результати розрахунків показують, що іони  $Sn^{2+}$  рухаються в одноямних потенціалах, що дозволяє ідентифікувати сегнетоелектричні фазові переходи в кристалах  $Sn_2P_2S_6$  як фазові переходи типу зміщення.

**Ключові слова:** халькогеніди, сегнетоелектрики, теплоємність кристалу, кластерний метод, фазовий перехід, форма кластеру, розмір кластеру.

## **Ab initio modelling of local screen instability of $Sn_2P_2S_6$ ferroelectrics**

The cluster calculation of shape of local adiabatic potential and local force constants for ferroactive tin atom in  $Sn_2P_2S_6$  crystal framework are carried out within the MO LCAO Hartree-Fock-Ruthaan non-empirical method. The results of calculations demonstrate that  $Sn^{2+}$  ions move in single-well potentials, and this allows to identify ferroelectric phase transitions in  $Sn_2P_2S_6$  crystals as phase transitions of displacement type.

**Keyword:** chalcogenides, ferroelectrics, thermal capacity of crystal, cluster method, phase transition, cluster form, cluster size.