

І.В. Семків<sup>1</sup>, А.І. Кашуба<sup>2</sup>, Г.А. Ільчук<sup>1</sup>, М.В. Чекайло<sup>1</sup>

## Симетрійний аналіз фононних мод кристалу $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра фізики, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія 8, Львів, 79005, Україна  
e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Проведено симетрійний аналіз фононних спектрів низькотемпературної  $\beta'$ - фази кристалу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Аргіродити  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  при кімнатній температурі належать до ромбічної сингонії з просторовою групою симетрії  $\text{Pmn}2_1$ . Проведено класифікацію основних фононних мод кристалу. З'ясовані правила відбору для спектрів комбінаційного розсіяння та ІЧ-спектрів.

**Ключові слова:** аргіродит, теоретико-груповий аналіз, фононні спектри, правила відбору.

Стаття постуила до редакції 30.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.

### Вступ

Згідно технологічній дорожній карті напівпровідників [1] твердотільні сполуки зі змішаною іонно-електронною провідністю є перспективними матеріалами сучасної електроніки та іоники твердого тіла. Зокрема складні халькогеніди срібла можуть використовуватись в цій галузі завдяки своїм відмінним напівпровідниковим властивостям.

Потрійні сполуки аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  є напівпровідниковими матеріалами зі змішаною іонно-електронною провідністю. Ці матеріали характеризуються поліморфізмом та низькотемпературним фазовим переходом [2], а також можливістю використання у пристроях електроніки в якості резистивного матеріалу.

Дослідження фононних спектрів аргіродиту до цього часу не проводилося. Тому нами було поставлено задачу провести теоретико-груповий аналіз  $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  для встановлення рівнянь характеристик представлення коливань, та визначення правил відбору для фононних спектрів аргіродиту.

### I. Синтез матеріалу

Для отримання аргіродиту використовували елементарні компоненти: срібло, олово, селен з чистотою 99,999 %, у відповідних стехіометричних співвідношеннях, що відповідають потрійній сполуці, які завантажували у кварцову ампулу, вакуумували і нагрівали. При нагріванні проводилось дві

температурні “витримки”. Перша “витримка” для зв’язування селену та синтезування  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (577 – 600 K),  $\text{SnSe}_2$  (577 – 700 K); Друга температурна “витримка” проводилась для синтезу потрійної сполуки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  (700 – 720 K). Одержаний синтезований продукт в подальшому був використаний для вирощування монокристалів аргіродитів методом псевдосублімації [3].

### II. Структурні параметри кристалу

Порошкова рентгенівська дифрактометрія низько-температурної модифікації  $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  та уточнення параметрів цієї структури зроблено в [4]. Отримані значення цих параметрів представлені в таблиці 1.

При кімнатній температурі досліджуваний кристал належить до просторової групи симетрії  $\text{Pmn}2_1$ . Елементарна комірка кристалу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  складається із двох формульних одиниць [4].

Дана робота присвячена дослідженню фононних

**Таблиця 1**

Параметри кристалічної структури  $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  фази аргіродиту ( $T = 295$  K) (фаза просторової симетрії  $\text{Pmn}2_1$ ) [4]

$a$ (Å)	7,9168(6)
$b$ (Å)	7,8219(6)
$c$ (Å)	11,0453(8)
$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	7,072(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	683,4(2)

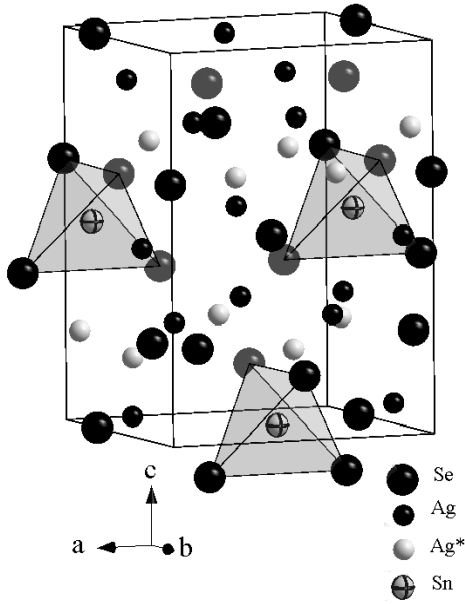


Рис. 1. Розташування атомів в елементарній комірці  $bCcAg_8SnSe_6$  фази аргіродиту [6].

спектрів низькотемпературної  $bCc$  фази аргіродиту  $Ag_8SnSe_6$  при кімнатній температурі.

### III. Фононні моди $bCcAg_8SnSe_6$ та їх симетрія

Величина хвильового вектора світлової хвилі ( $k \sim \lambda^{-1}$ ) набагато менша розмірів зони Бріллюена ( $\sim a^{-1}$ ), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, близьких до центра зони Бріллюена. Тому при проведенні аналізу фононних спектрів можна обмежитись  $\Gamma$ -точкою ( $k = 0$ ). В даному випадку важливим є знання точкових груп досліджуваного кристалу. Зокрема найбільший теоретичний та експериментальний представляють фононні спектри першого порядку.

Моди  $\Gamma$ -точки зони Бріллюена – це фундаментальні нормальні коливання, при яких відбувається зміщення у фазі всіх конгруентних атомів ґратки. Тому для класифікації мод достатньо взяти за основу примітивну комірку кристала [5].

Кристал  $bCcAg_8SnSe_6$  належить до просторової групи симетрії -  $Pmn2_1$ .

Відомо, що для даного кристалу характерні наступні операції:

$$h_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- тотожне перетворення;

$$h_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- поворот навколо  $(0,0,1)$  на  $180^\circ$ ;

$$h_{26} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- відображення в площині  $(1,0,0)$ ;

$$h_{26} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- відображення в площині  $(0,0,1)$ .

Фактор-група ґратки  $bCcAg_8SnSe_6$  є ізоморфною точкової групі  $C_{2u}$  з порядком  $h = 4$ .

Для введення позначень було введено наступні базисні вектори  $\vec{a}_i$ , які визначатимуть елементарну комірку:

$$\vec{a}_1 = (2t, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = (0, 2t, 0), \quad \text{та} \quad \vec{a}_3 = (0, 0, 2t_z).$$

Встановлено, що фононний спектр  $bCcAg_8SnSe_6$  складається з 90 гілок (по 3 гілки для кожного з 30 атомів елементарної комірки). Три з яких – акустичні, коли  $k \rightarrow 0$  та частота  $\omega \rightarrow 0$ . Решта 87

Таблиця 2

Положення атомів в елементарній комірці

Атом	W [7]	(x,y,z)
Sn	2a	$(0, \frac{t}{2}, t_z)$
Ag (1)	4b	$(\frac{2t}{5}, v, V), (\frac{2t}{5}, \frac{t}{5}, u), (v, \frac{2t}{3} - v, g)$
Ag (2)	2a	$(0, \frac{4t}{3}, 0), (0, \frac{3t}{2}, t_z)$
Se (1)	4b	$(\frac{t}{2}, \frac{3t}{2}, \frac{9t_z}{5})$
Se (2)	2a	$(0, 2t, \frac{4t_z}{3}), (0, t, \frac{4t_z}{3}), (0, \frac{8t}{5}, \frac{t_z}{2}), (0, \frac{2t}{3}, 0)$

Таблиця 3

Характери незвідних представлень  $Pmn2_1$

$C_{2u} = Pmn2_1$	Е	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_{v'}$	Правила відбору		
	$h_1$	$h_4$	$h_{26}$	$h_{27}$			
$A_1$	+1	+1	+1	+1	z	$x^2, y^2, z^2$	
$B_1$	+1	-1	+1	-1	x	$R_y$	xz
$A_2$	+1	+1	-1	-1		$R_z$	xy
$B_2$	+1	-1	-1	+1	y	$R_x$	Yz
М	90	0	14	0			

гілок є оптичними.

Враховуючи, результати дослідження кристалу  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  представлені в роботах [6] представимо розташування іонів в елементарній комірці, так як зображено в таблиці 2.

Знаючи операції просторової групи та перевіривши груповий закон множення можна задати вектор непримітивної трансляції:

$$\vec{v}_a = (0,0,0) \quad (1)$$

для всіх операцій.

В таблиці 3 представлені характеристики незвідних представлень, де кожен елемент групи складає клас та подані правила відбору.

При формуванні симетрійної теоретико-групової класифікації фононних мод використовуючи стандартну методику [8] було обчислено характеристики вібраційного представлення  $\Gamma_v$ , які відповідають коливанням комірки як єдиного цілого. Аналізуючи акустичні моди, число інваріантних (нерухомих) частинок рівне  $N = 1$ , тобто об'єктом дослідження є примітивна комірка як єдине ціле. Тому, для симетрійної операції  $R$  характер можна подати у вигляді:

$$c_a(R) = \pm 1 + 2 \cos q_R \quad (2)$$

Для загального обчислення характеристик представлень  $\Gamma_v$  необхідно кожній операції  $R$  встановити певне число інваріантних атомів  $N_R$  елементарної комірки та помножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску (4).

$$c_u(R) = N_R (\pm 1 + 2 \cos q_R) \quad (3)$$

Отримані результати для ґратки  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  подані в таблиці 4.

Можна побачити, що представлення  $c_u$  і  $c_a$  є звідними. В свою чергу розклад за характеристиками незвідних представлень  $\Gamma_i$  фактор-групи здійснюється наступними співвідношеннями:

$$a_{u,i} = \frac{1}{h} \sum_R c_n(R) c_i(R), \quad a_{a,i} = \frac{1}{h} \sum_R c_a(R) c_i(R) \quad (4)$$

де коефіцієнти розкладу, подані у таблиці 5, вказують на кількість та типи усіх фононних мод ( $a_{v,i}$ ) в тому числі і акустичних ( $a_{a,i}$ ) [5].

Таким чином, за допомогою теоретико-групового аналізу можна встановити наступну класифікацію коливань мод ґраток  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ :

$$\Gamma_n = 26A_1 + 26B_1 + 19A_2 + 19B_2 \quad (5)$$

$$\Gamma_{ак.} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (6)$$

$$\Gamma_{омт} = 25A_1 + 25B_1 + 19A_2 + 18B_2 \quad (7)$$

В даному розкладі:  $A_1$  – повно симетричне представлення, тобто симетрія відносно всіх представлень;  $A_2$  – симетричний, щодо осі  $C_2$ , антисиметрична щодо  $S_n', S_n''$ ;  $B_1$  та  $B_2$  – антисиметричні щодо  $C_2$ , симетрія/антисиметрія щодо площин  $S_n', S_n''$ .

Акустичні гілки формують фононні моди, які відповідають трансляціям. Оптичні моди, згідно розкладу (7), відповідають сукупності нормальних коливань.

Таблиця 4

Характери представлень  $c_u$  і  $c_a$

$b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	E	$C_2$	$\sigma_v'$	$\sigma_v''$
$N_R$	30	0	14	0
$c_u$	90	0	14	0
$c_a$	3	-1	1	1

Таблиця 5

Коефіцієнти розкладу представлень  $\Gamma_v$  і  $\Gamma_a$

$b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$	$A_1$	$B_1$	$A_2$	$B_2$
$a_i$	26	26	19	19
$a_a$	1	1	0	1

Згідно теорії груп, стандартні правила відбору для фононних спектрів визначаються симетрійними властивостями перетворень хвильових функцій початкового та прикінцевого станів при застосуванні операції симетрії точкової групи кристала.

Отже, коливання будуть активними в інфрачервоних спектрах поглинання, якщо тип симетрії співпадає із типом симетрії хоча б однієї компоненти дипольного моменту.

В спектрах комбінаційного розсіювання, активними будуть коливання, якщо тип симетрії коливань співпадає з типом симетрії хоча б однієї компоненти дипольного тензора поляризованості.

Мовою теорії груп, квантові переходи будуть дозволені, і запишуться у вигляді формул:

$$\Gamma_i \times \Gamma_m \supset \Gamma_1 \quad (8)$$

для інфрачервоних спектрів (ІЧ-спектри),

$$\Gamma_i \times \Gamma_a \supset \Gamma_1 \quad (9)$$

для спектрів комбінаційного розсіювання (СКР).

Де  $\Gamma_i$  – незвідне представлення фактор-групи, яке відповідає симетрії фононної хвильової функції  $i$ -ої фононної гілки  $w_i(k)$ ,  $\Gamma_1$  – повносиметричне одиничне представлення [9].

## Висновки

Проведено теоретико-груповий аналіз, для кристалу  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , який описується просторовою групою  $\text{Pmn}2_1$  за кімнатної температури.

Теоретично встановлено характер вібраційних представлень кристала  $b\text{C}\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , які базуються на попередніх експериментальних дослідженнях. Здійснена симетрійна класифікація фононних мод, та визначено оптичні та акустичні гілки.

Приведено правила відбору ІЧ-спектрів та СКР для досліджуваних зразків. Встановлено, що моди  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  проявлятимуться в СКР, а в ІЧ-спектрах тільки  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ .

**Семків І.В.** – аспірант кафедри фізики;  
**Кашуба А.І.** – аспірант кафедри експериментальної фізики;  
**Ільчук Г.А.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;  
**Чекайло М.В.** – кандидат технічних наук, асистент кафедри фізики.

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors 2012 – ITRS 2012. <http://www.itrs.net/home.html>.
- [2] O. Gorochov, Bul. Soc. Chim. Fr. 6, 2263 (1968).
- [3] Патент на винахід №107754 Україна, МПК С 30 В 29/46 (2006.01). Спосіб отримання кристалічного аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  / Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., Українець Н.А., Петрусь Р.Ю. (Україна); заявник та патентовласник Національний університет “Львівська політехніка” - № а 2013 11837; заявл. 07.10.2013 ; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 3. - 2 с.
- [4] L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk and O.V. Paryasyuk, Journal of Alloys and Compounds 339(1-2), 113 (2002).
- [5] Я. Довгий, С Тернавська, А Франів, Фізичний збірник НТШ 5, 1 (2002).
- [6] М.В. Чекайло, Модифікація структури та властивостей аргіродитів  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  для електроніки: дис. канд. техн. наук: 01.04.07 / М.В. Чекайло. – Львів, 2012. – 162 с.
- [7] <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>.
- [8] А. Пуле, Ж.-П. Матье, Колебательные спектры и симметрия кристаллов (Мир, Москва, 1973).
- [9] Я. Довгий, А. Франів, С. Тернавська, Вісник Львівського університету. Серія фізична (36), 34 (2003).

I.V. Semkiv<sup>1</sup>, A.I. Kashuba<sup>2</sup>, H.A. Ilchuk<sup>1</sup>, M.V. Chekaylo<sup>1</sup>

## Symmetrical Analysis Phonon Modes of Crystal $b\zeta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, physics department, 12 S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv, 8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: [Semkiv.Igor.5@gmail.com](mailto:Semkiv.Igor.5@gmail.com)

Symmetrical analysis of the phonon spectra of lowtemperature  $\beta'$ -phase of crystal  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  carried out. At the room temperature argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  belong to orthorhombic system with space group symmetry  $\text{Pmn}2_1$ . Classification of the main phonon modes of crystal carried out. Clarified selection rules for Raman spectra and infrared spectra.

**Keywords:** argyrodite, theoretical-group analysis, phonon spectra, selection rules.