

10,03

***Ab initio* и экспериментальное исследование колебательных свойств In_2Se_3**

© З.А. Джахангирли^{1,2}, Э.М. Годжаев³, А.Ф. Гарибли⁴, Т.О. Байрамова²

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан

³ Азербайджанский технический университет,
AZ1143 Баку, Азербайджан

⁴ Сумгаитский государственный университет,
AZ5008 Сумгаит, Азербайджан

E-mail: zakircahangirli@yahoo.com

Поступила в Редакцию 4 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 4 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 апреля 2022 г.

Представлены результаты исследования колебательных свойств полупроводникового соединения In_2Se_3 : теоретически, методом теории возмущений функционала плотности (DFPT), и экспериментально, с использованием рамановской спектроскопии. Сравнение измерений комбинационного рассеяния света и расчетов динамики решетки позволило нам идентифицировать четыре раман-активных моды, обнаруженных на 91.28, 104.5, 182.68 и 193.6 cm^{-1} . Идентификация фононных мод проводилась по рассмотрению точечной группы симметрии. Результаты идентификации фононных мод подтвердили $R\bar{3}m$ -симметрию фазы α - In_2Se_3 . Проведено также сравнение результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными, полученными методом рамановской спектроскопии. Рассчитанные частоты и симметрии фононных мод в центре зоны Бриллюэна хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: In_2Se_3 , комбинационное рассеяние света, ИК- и раман-активные моды, дисперсия фононов, плотность фононных состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52570.330

1. Введение

Полупроводниковое соединение In_2Se_3 привлекает внимание как материал для фотоэлектрических солнечных элементов [1], ионных батарей [2], фотоприемников [3,4], фазовых запоминающих устройств с произвольным доступом [5–7], термоэлектрических материалов [8,9].

Объемные кристаллы In_2Se_3 характеризуются различными модификациями кристаллической структуры, не слишком однородны и не имеют зеркальных поверхностей скола. Вследствие технологических трудностей выращивания эти кристаллы до сих пор мало изучены.

С помощью DFPT и рамановской спектроскопии в данной работе исследована динамика решетки полупроводникового соединения α - In_2Se_3 с ромбоэдрической структурой.

Электронные, оптические и динамические свойства данного соединения хорошо изучены экспериментально, тогда как теоретические исследования колебательных свойств, играющее важную роль в интерпретации спектров комбинационного рассеяния (КР), инфракрасного отражения (ИК) спектров и в уточнении кристаллических структур, почти отсутствуют. Спектры КР α - In_2Se_3 изучены экспериментально в работах [10–16], однако нет

четких выводов о пространственной симметрии α -фазы, поскольку не проведены теоретические расчеты для интерпретации экспериментальных данных. Теоретически колебательное состояние изучалось лишь в работе [17], но только для центра зоны Бриллюэна (ЗБ). Поэтому все еще остаются актуальными теоретические исследования динамических свойств данного соединения, что и послужило мотивацией настоящей работы.

Целью настоящей работы является исследование фононных спектров, определение симметрии фононных мод в центре ЗБ, сравнение результатов с экспериментальными данными, полученными из КР-спектра, и на основе этого уточнение кристаллической симметрии данного образца In_2Se_3 .

2. Кристаллическая структура и метод расчета

Кристаллы In_2Se_3 имеют несколько модификаций: α и β — ромбоэдрические, γ и δ — гексагональные [16,18–21]. В нормальных условиях α - In_2Se_3 является стабильной фазой. Рентгеноструктурным анализом различать $R\bar{3}m$ - и $R\bar{3}m$ -фазы проблематично, так как позиции дифракционных максимумов у них практически

одинаковые. Поэтому вопрос о том, имеет ли ромбоэдрическая фаза α - In_2Se_3 центр симметрии с пространственной группой $R\bar{3}m$ (No. 166) или принадлежит к нецентросимметричной ромбоэдрической пространственной группе $R3m$ (No. 160), остается открытым. Чтобы уточнить кристаллическую структуру полученного образца, были проведены измерения КР света и теоретические расчеты фононного спектра для интерпретации результатов эксперимента.

Для синтеза использовали элементы чистотой: In-000, Se-ХТ 17-4. Синтез соединения In_2Se_3 проводили следующим образом. Ампулу из расплавленного кварца сначала промывали смесью HF + дистиллированная вода, сушили в течение 24 hours в печи при 1000°C и охлаждали. Очищенную ампулу наполняли элементами по стехиометрическому составу, выкачивали до 0.0113 Pa и запаивали. С целью уменьшения риска взрыва ампулы, смесь со скоростью $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ нагревали в тигле от 200 до 910°C , выдерживали при этой температуре в течение 36 hours для обеспечения гомогенизации. Затем тигель охлаждался до комнатной температуры медленным перемещением из теплой зоны в холодную со скоростью $0.6\text{ mm}/\text{hour}$. Микрорельеф поверхности полученного соединения исследовали методом рентгенофазового анализа. Анализ рентгенограммы исследуемого образца показал, что данное соединение кристаллизуется в ромбоэдрической α -фазе. Измерения спектров комбинационного рассеяния в α - In_2Se_3 проводились на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). Исследования проводились в геометрии обратного рассеяния. В качестве источника возбуждения использовался лазер YAG: Nd с длиной волны излучения на второй гармонике $\lambda = 532\text{ nm}$, максимальной мощностью 10 mW и диаметром луча $4\text{ }\mu\text{m}$. Приемником излучения служила охлаждаемая (-70°C) ССД-камера (charged-coupled device), работающая в режиме счета фотонов. Время экспозиции обычно составляло 1 min. В спектрометре использовалась дифракционная решетка $1800\text{ lines}/\text{mm}$, точность определения спектрального положения линий была не хуже 0.5 cm^{-1} .

Расчеты фононных спектров проводились с помощью теории возмущений функционала плотности DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [22–24] с использованием метода псевдопотенциала на основе плоских волн, реализованного в коде ABINIT [25]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Hartwigsen–Goedecker–Hutter [26]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в обобщенном градиентном приближении (GGA) по схеме [27]. В разложении волновых функций использовались плоские волны с максимальной кинетической энергией до 80 Ry , обеспечивающие удовлетворительную сходимость полной энергии. Интегрирование по ЗБ заменено суммированием с помощью разбиения $4 \times 4 \times 4$ со сдвигом от начала координат согласно схеме Монхорста–Пака [28]. Равновесные положения

Таблица 1. Оптимизированные и экспериментальные параметры решетки и z -координаты атомов кристалла In_2Se_3 (в гексагональных координатах)

Параметры	Эксперимент [18]	Теория
a , Å	4.05	3.9602
c , Å	28.77	28.4238
In1	0.242	0.251
In2	0.718	0.712
Se1	0.0	0.0
Se2	0.525	0.540
Se3	0.818	0.801

атомов внутри элементарной ячейки кристалла и параметры решетки определялись из условия минимизации сил Геллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Равновесные положения атомов определялись методом BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) с использованием экспериментальных данных в качестве начальных значений (табл. 1) [18].

Процедура минимизации проводилась до тех пор, пока силовые модули не оказывались меньше $10^{-8}\text{ Ry}/\text{Bohr}$. Расчеты плотности фононных состояний были проведены на сетке $40 \times 40 \times 40$ точек в ЗБ. LO–ТО-расщепления в центре ЗБ при полярных модах рассчитаны с учетом дальнедействующего кулоновского поля и добавленного в динамическую матрицу неаналитического члена, который зависит от тензоров эффективного заряда Борна и электронной диэлектрической проницаемости. Зависимость сходимости полной энергии и сил Геллмана–Фейнмана от сетки Монхорста–Пака и от максимальной энергии плоских волн с учетом оптимального потребляемого машинного времени для вычислений показала, что сетка $4 \times 4 \times 4$ и максимальная энергия плоских волн 80 Ry в разложении волновых функций дают результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными динамических свойств α - In_2Se_3 .

3. Колебательные свойства

Примитивная ячейка α - In_2Se_3 $R\bar{3}m$ -симметрии содержит пять атомов, и поэтому фононный спектр имеет 15 нормальных фононных мод. Теоретико-групповой анализ приводит к следующему виду разложения фононных мод: $\Gamma = 5A_1 + 5E$, акустические моды $\Gamma_{\text{acoustic}} = A_1 + E$ и оптические моды $\Gamma_{\text{optic}} = 4A_1 + 4E$. Фононные моды симметрии E двукратно вырождены. Все оптические моды активны и в инфракрасном отражении, и в комбинационном рассеянии, являются полярными модами и, следовательно, демонстрируют продольно-поперечное оптическое расщепление (LO–ТО). Анализ вектора смещения атомов показывает, что в полносимметричных A-модах смещение атомов происходит перпендикулярно слоям вдоль кристаллографической оси z , сопровождающимся изменениями длин валентных связей, а в E-модах

Таблица 2. Экспериментально определенные и вычисленные с учетом макроскопического электрического поля в направлениях волнового вектора [100] и [001] (в декартовых координатах) частоты оптических фононов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Наклонной чертой указано LO–TO расщепление

Мода	$\omega_{\text{theo}}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$		
	Данная работа	[12]	[14]	Данная работа
$A_1(\text{R}, \text{IR})$	104.75	104	104.2	104.5
	–	144	–	–
	178.74/180.1	180/182	–	–
	191.11/200.06	193/203	192.6	193.6
	240.38/253.47	237	–	–
$E(\text{R}, \text{IR})$	30.38	27	–	–
	95.85/97.29	91	88.2	91.28
	151.49/172.51	–	–	–
	185.32/206.65	187	180.9	182.68
	–	–	–	–

атомы смещаются вдоль слоев в плоскости xy с изгибом ковалентных связей. На рис. 1 приведен спектр комбинационного рассеяния $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Как видно из рис. 1, наблюдаются следующие частоты КР-активных фононных мод: 91.28, 104.5, 182.68 и 193.6 cm^{-1} . Четыре из двенадцати раман-активных мод обнаружены и идентифицированы с использованием результатов расчета фононного спектра из первых принципов (табл. 2).

Дисперсия фононных мод и плотности фононных состояний (PDOS) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ показаны на рис. 2 и 3, соответственно. Как видно из рис. 2, фононный спектр можно разделить на три группы, разграниченные небольшими энергетическими щелями. Кроме того, дисперсия фононов во всех направлениях в ЗБ обнаруживает анизотропию за счет сильной ковалентной связи между атомами In и Se вдоль плоскости атомных слоев. Максимальная фононная частота равна $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$. Анализ собственных векторов и PDOS показывает, что акустические и низкочастотные оптические ветви с E-модами в частотном интервале от 0 до 90 cm^{-1} с максимумами в 45, 70 и 85 cm^{-1} связаны с колебанием атома In,

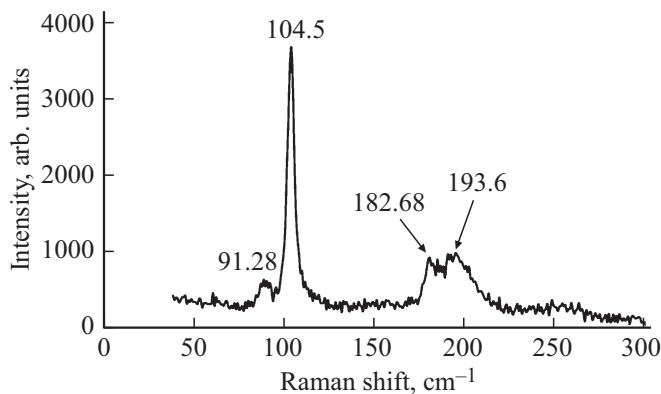


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$.

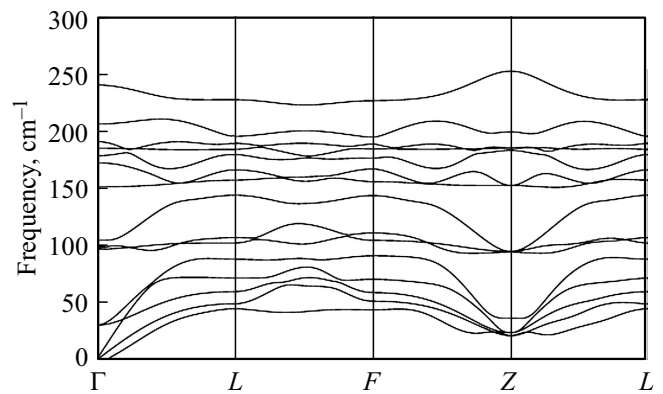


Рис. 2. Дисперсия фононов в $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$.

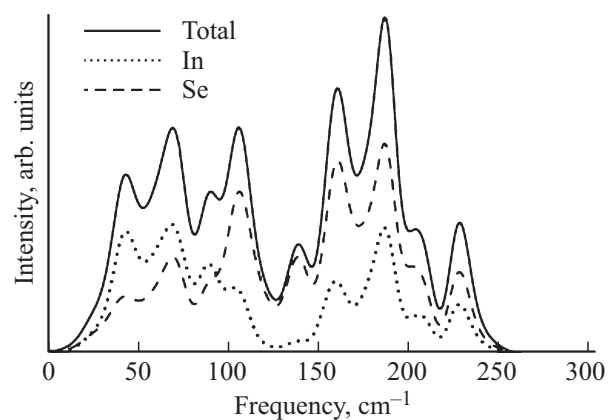


Рис. 3. Полная и проецированные на атомы плотности фононных состояний в $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$.

с небольшим вкладом Se. Средний частотный интервал от 90 до 150 cm^{-1} с максимумом при 106 cm^{-1} в основном связан с колебанием атома Se, с незначительным вкладом атома In. Высокочастотная третья область включает движение атомов In и Se. В этом частотном интервале вклад более легкого атома Se является основным. Наиболее интенсивный пик спектра при 106 cm^{-1} соответствует A-моду, в которую более существенный вклад вносят колебания атомов Se. В таблице 2 приведены теоретически рассчитанные фононные частоты с учетом макроскопического электрического поля (с направлениями [100] и [001] в декартовых координатах) и частоты фононов из экспериментальных исследований спектров комбинационного рассеяния $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Как видно из таблицы, теоретически и экспериментально определенные частоты находятся в удовлетворительном согласии.

4. Заключение

В настоящей работе были проведены совместное экспериментальное и теоретическое исследование колебательных свойств $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ с помощью измерений

комбинационного рассеяния света, а также *ab initio* расчетами динамики решетки. Сравнение результатов комбинационного рассеяния света с расчетами из первых принципов, а также теоретико-групповой анализ позволили нам идентифицировать фононные моды α - In_2Se_3 . Наше исследование подтвердило $R3m$ -симметрию фазы α - In_2Se_3 как подходящую пространственную группу.

Благодарности

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А.С. Бондякову (ОИЯИ, Россия) и Д.А. Кулиеву (Институт физики НАН Азербайджана), а также всему коллективу Дата-центра Института физики НАН Азербайджана, за предоставленные ресурсы и техническую поддержку теоретических расчетов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Herrero, J. Ortega. *Sol. Energy Mater.* **16**, 6, 477 (1987).
- [2] M.S. Whittingam. *Prog. Solid State Chem.* **12**, 1, 41 (1978).
- [3] Q.L. Li, Y. Li, J. Gao, S.D. Wang, X.H. Sun. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 24, 243105 (2011).
- [4] T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, L. Li, B. Liu, Y. Koide, Y. Ma, J. Yao, Y. Bando, D. Golberg. *ACS Nano* **4**, 3, 1596 (2010).
- [5] H. Lee, D.H. Kang, L. Tran. *Mater. Sci. Eng. B* **119**, 2, 196 (2005).
- [6] B. Yu, S. Ju, X. Sun, G. Ng, T.D. Nguyen, M. Meyyappan, D.B. Janes. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 13, 133119 (2007).
- [7] Y.T. Huang, C.W. Huang, J.Y. Chen, Y.H. Ting, K.-C. Lu, Y.L. Chueh, W.W. Wu. *ACS Nano* **8**, 9, 9457 (2014).
- [8] J. Cui, X. Liu, X. Zhang, Y. Li, Y. Deng. *J. Appl. Phys.* **110**, 2, 023708 (2011).
- [9] J. Cui, X. Zhang, Y. Deng, H. Fu, Y. Yan, Y. Gao, Y. Li. *Scripta Mater.* **64**, 6, 510 (2011).
- [10] Y. Zhou, D. Wu, Y. Zhu, Y. Cho, Q. He, X. Yang, K. Herrera, Z. Chu, Y. Han, M.C. Downer, H. Peng, K. Lai. *Nano Lett.* **17**, 9, 5508 (2017).
- [11] X. Tao, Y. Gu. *Nano Lett.* **13**, 8, 3501 (2013).
- [12] R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, W. Paszkowicz. *Mater. Res. Bull.* **36**, 15, 2577 (2001).
- [13] D. Wu, A.J. Pak, Y. Liu, Y. Zhou, X. Wu, Y. Zhu, M. Lin, Y. Han, Y. Ren, H. Peng. *Nano Lett.* **15**, 12, 8136 (2015).
- [14] S.V. Solanke, R. Soman, M. Rangarajan, S. Raghavan, D.N. Nath. *Sensors Actuators A* **317**, 112455 (2021).
- [15] E. Mafi, A. Soudi, Y. Gu. *J. Phys. Chem. C* **116**, 42, 22539 (2012).
- [16] K. Kambas, C. Julien, M. Jouanne, A. Likforman, M. Guittard. *Phys. Status Solidi B* **124**, 2, K105 (1984).
- [17] R. Vilaplana, S. Gallego Parra, A. Jorge-Montero, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, A. Segura, F.J. Manjón. *Inorg. Chem.* **57**, 14, 8241 (2018).
- [18] K. Osamura, Y. Murakami, Y. Tomie. *J. Phys. Soc. Jpn* **21**, 9, 1848 (1966).
- [19] S. Popovic, A. Tonejc, B. Grezeta-Plenkovic, B. Celustka, R. Trojko. *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 4, 416 (1979).
- [20] C. Julien, M. Eddrief, M. Balkanski, A. Chevy. *Phys. Rev. B* **46**, 4, 2435 (1992).
- [21] S. Popovic, B. Celustka, D. Bidjin. *Phys. Status Solidi* **6**, 1, 301 (1971).
- [22] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **43**, 9, 7231 (1991).
- [23] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 2, 515 (2001).
- [24] X. Gonze. *Phys. Rev. B* **55**, 16, 10337 (1997).
- [25] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jallet. *Comput. Mater. Sci.* **25**, 3, 478 (2002).
- [26] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 7, 3641 (1998).
- [27] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 10, 5048 (1981).
- [28] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 12, 5188 (1976).

Редактор Е.В. Толстякова