

## Исследование фононного спектра $\epsilon$ -GaSe из первых принципов

© З.А. Джахангирли

Институт физики АН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан  
Азербайджанский технический университет,  
Баку, Азербайджан  
E-mail: cahanzakir@yahoo.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 26 декабря 2011 г.)

Из первых принципов в приближении линейного отклика на основе теории функционала плотности исследованы фононный спектр и фононная плотность состояний слоистого полупроводника  $\epsilon$ -GaSe. Определены упругие постоянные и скорости звука вдоль и поперек слоев. Исследование равновесной структуры и фононного спектра поверхности (0001)  $\epsilon$ -GaSe показывает, что объемные и поверхностные структурные и динамические свойства этих кристаллов отличаются незначительно. Рассчитанные частоты и симметрии фононных мод в центре зоны Бриллюэна хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными из комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектров.

### 1. Введение

Известно, что структурные и электронные свойства полупроводников хорошо описываются с помощью теории функционала плотности в приближении локальной плотности (LDA). Кроме того, формализм линейного отклика, предложенный Барони и др. [1–3], оказался очень эффективным методом для вычисления полной дисперсии фононных спектров большого количества кристаллов. Мы применили этот метод для исследования структурных и динамических свойств  $\epsilon$ -GaSe. В настоящей работе показано, что расчет из первых принципов согласно теории функционала плотности, использующий аналитические псевдопотенциалы и приближение локальной плотности с учетом обменно-корреляционных поправок, позволяет получить для фононных спектров  $\epsilon$ -GaSe результаты, находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

### 2. Кристаллическая структура и метод расчета

$\epsilon$ -GaSe является типичным слоистым соединением и состоит из блоков, образованных четырьмя плоскостями атомов, расположенными в последовательности, характерной для слоистых полупроводников типа  $A^3B^6$ : Se–Ga–Ga–Se [4,5]. Различные слои  $\epsilon$ -GaSe связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса, а связь между атомами внутри слоев ковалентная. Кристаллическая решетка принадлежит к гексагональной сингонии с пространственной группой симметрии  $D_{3h}^1$ . Примитивная ячейка содержит четыре формульные единицы и два слоя. Наличие нескольких слоев в примитивной ячейке приводит к появлению межслоевых колебаний и резонансному расщеплению внутрислоевых колебаний. В  $\epsilon$ -GaSe центр симметрии отсутствует. Зона Бриллюэна (ЗБ) для гексагональной решетки приведена в [6].

Кристаллографические положения восьми атомов в элементарной ячейке следующие:

для Ga<sub>I</sub> в позиции  $2(g) — \pm(0, 0, z)$ ,

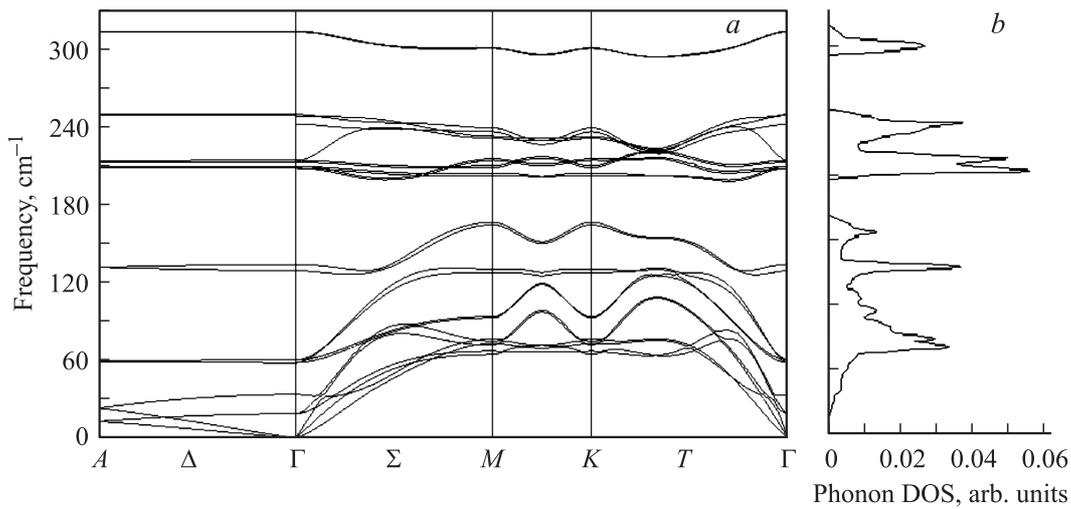
для Ga<sub>II</sub> и Se<sub>I</sub> в позиции  $2(i) — 2/3, 1/3, z; 2/3, 1/3, -z$ ,

для Se<sub>II</sub> в позиции  $2(h) — 1/3, 2/3, z; 1/3, 2/3, -z$ ,

где  $z(\text{Ga}_I) = 0.075$ ,  $z(\text{Ga}_{II}) = 0.575$ ,  $z(\text{Se}_I) = 0.150$ ,  $z(\text{Se}_{II}) = 0.650$ .

Вычисления проводились методом функционала плотности в приближении линейного отклика с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам с помощью пакета программ ABINIT [7]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности по схеме [8]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Хартвига–Гюэддекера–Хаттера (HGH) [9] и Троиллера–Мартинса (TM) [10]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с энергией до 40 Hartree, которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Интегрирование по ЗБ осуществлено с помощью разбиением  $8 \times 8 \times 4$  согласно схеме Монкхорста–Пака [11]. Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находились из условия минимизации сил Геллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Процесс минимизации осуществлялся до тех пор, пока модули сил не оказывались меньше  $10^{-7}$  Hartree/Bohr. Важно упомянуть, что определение точной ионной и решеточной релаксации существенно для корректных вычислений динамики решетки.

Динамика решетки рассчитана по DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [1–3]. В DFPT статический линейный отклик на фононные искажения определяется исходя из электронных свойств основного состояния. С помощью DFPT динамические матрицы могут быть получены в любой точке ЗБ. С использованием элементов симметрии пространственной группы  $D_{3h}^1$ , были вычислены динамические матрицы и фононные частоты



Дисперсия фононов (a) и фононная плотность состояний (b) в  $\epsilon$ -GaSe.

в определенных точках ЗБ. Потом, с помощью программы ANADDB из пакета программ ABINIT, путем Фурье-преобразования были определены межатомные силовые постоянные в конфигурационном пространстве. Наконец, произведя обратное Фурье-преобразование, можно найти динамическую матрицу для любого волнового вектора в ЗБ и, следовательно, частоты для всех фононов. С помощью  $40 \times 40 \times 40$ -разбиения ЗБ определена фононная плотность состояний.

### 3. Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены параметры решетки после оптимизации с помощью псевдопотенциалов HGH и TM вместе с экспериментальными данными. С учетом того, что обычно использование приближения LDA приводит к небольшому занижению параметров решетки, оптимизированные и экспериментальные [12] значения параметров решетки хорошо согласуются друг с другом.

Колебания решетки исследуемых кристаллов распределяются по неприводимым представлениям фактор-группы  $D_{3h}^1$  кристалла в центре ЗБ следующим образом [13]:

$$\Gamma = 4A_1' + 4A_2'' + 4E'' + 4E''.$$

В политипе  $\epsilon$ -GaSe шесть колебаний проявляются в экспериментах по инфракрасному (ИК) отражению и поглощению света, два из них образуют давидовские дублеты с акустическими колебаниями и, следовательно, являются низкочастотными. В спектрах комбинационного рассеяния (КР) активны одиннадцать колебаний, из которых десять образуют давидовские дублеты друг с другом. Кроме того, поскольку в  $\epsilon$ -GaSe нет центра инверсии, снимается правило альтернативного запрета и в КР могут проявляться ИК-активные моды  $E'$ .

Рассчитанные с помощью псевдопотенциала HGH дисперсионные кривые фононного спектра и фононная

плотность состояний для  $\epsilon$ -GaSe показаны на рисунке. Видно, что оптические фононы в направлении  $\Gamma A$  поперек слоев обладают слабой дисперсией, что указывает на слабость межслоевого взаимодействия. В то же время частоты внутрислоевых колебаний проявляют существенную зависимость от волнового вектора. Из-за того что элементарная ячейка кристалла имеет слоистую структуру и содержит два слоя, фононные состояния параллельно слоям располагаются попарно. Низкочастотные оптические моды соответствуют колебаниям слоев как целого относительно друг друга. Кроме того, как видно из рисунка, низкочастотные оптические ветви пересекаются с акустической ветвью. Этот факт может оказаться важным в процессах, где фонон-фононные взаимодействия играют существенную роль. Фононная плотность состояний содержит три части, разделенные энергетическими зазорами между частотами  $168-201 \text{ cm}^{-1}$  и  $252-294 \text{ cm}^{-1}$ .

Теоретические и экспериментальные [14,15] значения фононных частот по типам симметрии представлены в табл. 2. Рассчитанные фононные частоты и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии, и полученный фононный спектр можно считать достоверным.

Дальнейшее электрическое поле вызывает расщепление дипольных оптических колебаний на поперечные (TO) и продольные (LO) оптические моды. В на-

**Таблица 1.** Оптимизированные и экспериментальные параметры решетки  $\alpha$ -GaSe (в Å)

Параметр	HGH*	TM**	Эксперимент [12]
<i>a</i>	3.674	3.598	3.755
<i>c</i>	15.575	25.5612	15.946

\* Результаты расчетов с HGH-псевдопотенциалами.

\*\* Результаты расчетов с TM-псевдопотенциалами.

**Таблица 2.** Рассчитанные  $\omega_{calc}$  и экспериментальные  $\omega_{exp}$  частоты ИК- и КР-активных мод  $\alpha$ -GaSe

Симметрия (активность фононов)	$\omega_{calc}, \text{cm}^{-1}$		$\omega_{exp}, \text{cm}^{-1}$	
	HGH*	TM**	[13]	[14]
$A'_1$ (КР)	134.2	134.2	135.7	135
	313.2	319.2	310.8	308
$A'_2$ (ИК)	34	32.7	–	37
	242.3	229.5	–	236
$E'$ (ИК + КР)	249.7	230.4	247	247
	19.1	17.9	19.8	19.5
$E''$ (КР)	214.3	229	215.6	215
	254	253	254.5	252
$E''$ (КР)	58.5	59.3	60	60
	212.9	226	212.3	211

\* Результаты расчетов с HGH-псевдопотенциалами.  
 \*\* Результаты расчетов с TM-псевдопотенциалами.

**Таблица 3.** Упругие постоянные  $\alpha$ -GaSe (в  $10^{10} \text{ N/m}^2$ )

Упругая постоянная	Эксперимент			Теория	
	[16]	[17]	[18]	HGH*	TM**
$C_{11}$	9.4	10.5	10.33	10.56	10.74
$C_{33}$	3.18	3.57	3.41	3.35	3.29
$C_{44}$	1.25	1.05	0.9	0.95	0.97
$C_{12}$	–	2.75	2.89	2.84	2.93
$C_{13}$	–	1.22	1.2	1.14	1.09

\* Результаты расчетов с HGH-псевдопотенциалами.  
 \*\* Результаты расчетов с TM-псевдопотенциалами.

ших вычислениях дальнедействующее макроскопическое поле, вызывающее LO–TO-расщепление, учитывается в динамической матрице с помощью борновского эффективного заряда и высокочастотной диэлектрической постоянной. В  $\epsilon$ -GaSe эти расщепления в точке  $\Gamma$  проявляются как разрывы фононных мод, которые хорошо видны на рисунке.

Упругие постоянные и их изменения при внешних воздействиях дают количественную информацию о характере сил связи в кристаллах. Кроме того, скорости звуковых волн, определяемые наклонами акустических ветвей в центре ЗБ, зависят от упругих свойств кристалла. Поэтому нами определены также и упругие постоянные  $\epsilon$ -GaSe. Как известно, для гексагональных кристаллов число независимых упругих постоянных равно пяти:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  и  $C_{44}$ . В табл. 3 приведены рассчитанные и экспериментальные [16–18] значения упругих постоянных.

Фактор анизотропии упругих свойств, определяемый соотношением  $C_{11}/C_{33}$ , составляет 3.15 и 3.26 для расчетов с использованием HGH- и TM-псевдопотенциалов соответственно. Такая большая продольная анизотропия также свидетельствует о различных величинах сил межатомных взаимодействий внутри слоя и перпендикулярно ему. С помощью полученных упругих постоянных

были рассчитаны также скорости звука по следующим формулам [19]:

$$C_{33} = \rho v_{\parallel L}^2, \quad C_{44} = \rho v_{\parallel T}^2$$

при распространении волны в направлении гексагональной оси и

$$C_{11} + \rho v_{\perp L}^2, \quad C_{44} = \rho v_{\perp T_1}^2, \quad \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = C_{66} = \rho v_{\perp T_2}^2$$

при распространении волны в направлении, перпендикулярном гексагональной оси, где  $v$  — скорость звука,  $\rho = 5030 \text{ kg/m}^3$  — плотность  $\epsilon$ -GaSe. Сопоставление рассчитанных и измеренных скоростей звука приведено в табл. 4. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Для оценки влияния поверхности на динамические свойства нами рассчитаны и атомная структура, и фононные частоты поверхности (0001)  $\epsilon$ -GaSe в высокосимметричных точках  $\Gamma$ ,  $K$  и  $M$  поверхностной ЗБ. Для исследования атомной и фононной структуры поверхности используется метод периодических пластин вместе с методом функционала плотности в приближении локальной плотности и DFPT. В наших расчетах поверхность (0001) моделировалась повторяющимися кристаллическими пластинами, охватывающими двадцать четыре атомные плоскости. Две соседние кристаллические пластины разделены вакуумной прослойкой толщиной, равной двум межслоевым расстояниям  $\epsilon$ -GaSe. Равновесные положения поверхностных атомов получены минимизацией силы Геллмана–Фейнмана.

Анализ рассчитанной равновесной структуры атомов показывает, что структурное изменение незначительно, что и следовало ожидать, так как межслоевое взаимодействие в этих кристаллах слабое и удаление слоя при создании поверхности мало влияет на геометрию атомов ближайшего слоя. Как показывают результаты, разница в значениях фононных частот в точках  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $M$  и в эквивалентных точках  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $M$  в объемном кристалле незначительна и находится в пределах  $\Delta\omega < 2 \text{ cm}^{-1}$ , что еще раз подтверждает слабость межслоевой связи. Повидимому, в рамках однослойной модели с удовлетворительной точностью можно получить все частоты, за

**Таблица 4.** Рассчитанные и экспериментальные значения скорости звука  $\epsilon$ -GaSe (в m/s)

Мода	HGH*	TM**	[17]
$v_{\parallel L}$	2580	2557	2604
$v_{\parallel T}$	1374	2388	–
$v_{\perp L}$	4581	4620	4537
$v_{\perp T_1}$	2770	2786	2719
$v_{\perp T_2}$	1374	1388	–

\* Результаты расчетов с HGH-псевдопотенциалами.  
 \*\* Результаты расчетов с TM-псевдопотенциалами.

исключением частот, связанных с колебаниями слоев как целого относительно друг друга.

В заключение отметим, что расчеты с использованием как НГН-, так и ТМ-псевдопотенциалов хорошо воспроизводят экспериментальные данные. При этом в нашем случае результаты расчетов с использованием модели НГН оказались более близкими к экспериментальным данным.

#### 4. Заключение

В настоящей работе на основе теории функционала плотности с помощью функции линейного отклика исследован колебательный спектр, определены скорости звука вдоль и поперек слоев и упругие постоянные  $\varepsilon$ -GaSe. Данные расчета и эксперимента хорошо согласуются. Результаты исследования атомной структуры и фононного спектра поверхности (0001) показывают, что объемные и поверхностные структурные, а также динамические свойства этих кристаллов схожи, что характерно для слоистых кристаллов.

#### Список литературы

- [1] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [2] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [3] X. Gonze. *Phys. Rev. B* **55**, 10 337 (1997).
- [4] G. Lucazeau. *Solid State Commun.* **18**, 917 (1976).
- [5] R. Zallen, M. Slade. *Phys. Rev. B* **9**, 1627 (1974).
- [6] L. Plucinski, R.L. Johnson, B.J. Kowalski, K. Kopalko, B.A. Orlovski, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev. *Phys. Rev. B* **6**, 125 304 (2003).
- [7] 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**, 478 (2002).
- [8] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [9] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [10] N. Troullier, L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [11] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [12] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevallier. *Phys. Status Solidi A* **31**, 469 (1975).
- [13] S. Jandl, J.L. Brebner. *Can. J. Phys.* **52**, 2454 (1974).
- [14] R.M. Hoff, J.C. Irvin. *Phys. Rev. B* **10**, 3464 (1974).
- [15] E. Finkman, A. Rizzo. *Solid State Commun.* **15**, 1841 (1974).
- [16] B.M. Powell, S. Jandl, J.L. Brebner, F. Levy. *J. Phys. C* **10**, 3039 (1977).
- [17] Ch. Hamaguchi, K. Wasa, M. Yamawaki. *The III Int. Conf. Phonon Scattering in Condensed Matter / Ed. H.J. Maris, Plenum Press (1980). P. 441.*
- [18] M. Gatulle, M. Fischer, A. Chevy. *Phys. Status Solidi B* **119**, 327 (1983).
- [19] З.А. Искендер-Заде, В.Д. Фараджев, А.И. Агаев. *ФТТ* **19**, 851 (1977).