

03,09

Расчеты из первых принципов оптических констант слоистых кристаллов GaSe и InSe

© С.Ю. Саркисов¹, А.В. Кособуцкий^{1,2}, В.Н. Брудный¹, Ю.Н. Журавлев²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

² Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

E-mail: sarkisov@mail.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 16 марта 2015 г.)

В рамках теории функционала плотности выполнены расчеты диэлектрических функций, показателей преломления и экстинкции слоистых кристаллов GaSe и InSe. Вычисления проведены при значениях теоретических структурных параметров, оптимизированных с использованием обменно-корреляционного функционала, позволяющего учитывать дисперсионные взаимодействия. Обнаружено, что оптические функции имеют наиболее выраженную поляризационную анизотропию в интервале энергий фотонов $\sim 4\text{--}7\text{ eV}$. При этом в диапазоне до 4 eV рассчитанные частотные зависимости для соединения InSe демонстрируют более выраженную анизотропию по сравнению с GaSe. Полученные для GaSe результаты значительно лучше согласуются с экспериментальными данными по сравнению с ранее выполненными вычислениями.

Работа выполнена при поддержке программы „Научный фонд им Д.И. Менделеева Томского государственного университета“ в 2015 г. (проекты № 8.2.10.2015 и 8.2.06.2015), РФФИ (грант № 14-32-50119) и Министерства образования и науки РФ (проект № 3.392.2014К).

1. Введение

Соединения GaSe и InSe обладают ярко выраженными анизотропными характеристиками и представляют интерес с точки зрения их применения в области нелинейной оптики и оптоэлектроники, в частности, для генерации монохроматического [1] и широкополосного [2–4] терагерцового излучения, создания источников для систем ближнепольной ИК-наноскопии [5,6], фотоприемников и детекторов ионизирующих излучений. Благодаря слоистой структуре, в этих соединениях происходит быстрая релаксация механических напряжений, возникающих из-за рассогласования постоянных решетки, что делает их перспективными материалами для применения метода ван-дер-ваальсовой эпитаксии [7].

Теоретические исследования электронных и механических свойств InSe и GaSe выполнялись с необходимой полнотой в [8–11] и более ранних работах с использованием как псевдопотенциального приближения, так и полнопотенциальных методов. К настоящему времени имеются расчетные данные по величинам упругих постоянных и параметров электронных спектров для монокристаллов InSe, GaSe и ряда твердых растворов $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$, в том числе получены оценки положения уровня локальной зарядовой нейтральности GaSe [8]. Однако, несмотря на первоочередную важность знания оптических констант для применения кристаллов $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, до недавнего времени их теоретические оценки отсутствовали. В литературе представлена всего одна работа [12], посвященная *ab initio* расчету дисперсионных зависимостей оптических констант селенида галлия. Теоретические исследования оптических характеристик селенида индия, по-видимому, ранее не

проводились. Вместе с тем предложенные в последние годы вычислительные подходы и новые обменно-корреляционные функционалы [13–15] позволяют повысить точность описания электронных свойств для кристаллов с ван-дер-ваальсовыми связями. В настоящей работе с использованием методов теории функционала плотности (DFT) выполнен расчет оптических констант в областях фундаментального поглощения и оптической прозрачности соединений InSe и GaSe.

2. Метод расчета

Практически все ранее опубликованные теоретические исследования структурных характеристик соединений $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ выполнялись в рамках приближения локальной плотности (LDA), либо обобщенного градиентного приближения (GGA), которые дают вполне удовлетворительные результаты при расчетах параметров решетки и энергии связи полупроводников, например, семейства $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, кристаллизующихся в структурах сфалерита и вюрцита. Однако приближения LDA и GGA не способны описывать взаимодействие Ван-дер-Ваальса, играющее важную роль в слоистых соединениях и молекулярных кристаллах, что приводит к погрешностям соответствующих квантово-химических расчетов для InSe и GaSe.

С целью получения более точных результатов в настоящей работе использовался недавно разработанный метод учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий в рамках теории функционала электронной плотности (vdW-DF) [13,14], в котором выражение для обменно-

корреляционной энергии записывается в виде:

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl}. \quad (1)$$

Слагаемые в правой части (1) являются, соответственно, обменной энергией в приближении GGA, корреляционной энергией LDA и нелокальной поправкой для корреляционной энергии:

$$E_c^{nl} = \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' n(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')n(\mathbf{r}'), \quad (2)$$

где $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — некоторая функция, зависящая от разности координат $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, электронной плотности $n(\mathbf{r})$ и ее градиента, и определяющая дисперсионную энергию взаимодействующих фрагментов многоэлектронной системы. В [13] было предложено выражение для $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, которое подходит для систем произвольной геометрии и обеспечивает требуемое асимптотическое поведение $O(-1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^6)$ при больших значениях $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$.

Функционалы, построенные по формуле (1), получили название ван-дер-ваальсовых функционалов плотности и в настоящее время активно применяются при исследовании процессов адсорбции, а также энергетических характеристик молекулярных и кристаллических систем. Стоит отметить, что метод vdW-DF представляет собой важную теоретическую разработку, поскольку в рамках этого подхода описание дисперсионного взаимодействия включается непосредственно в выражение для полной энергии DFT, при этом корреляции для всех диапазонов расстояний учитываются в одной формуле.

Поскольку в литературе предложены различные варианты GGA, то выбор выражения для первого слагаемого в (1) неоднозначен. В настоящей работе для расчета структурных параметров соединений InSe и GaSe использовался функционал vdW-DF2(C09_x), включающий обменный член C09_x, предложенный Купером [15] с целью исправления систематического завышения межатомных расстояний при расчетах с функционалом revPBE, который рассматривался в исходной работе Дюона и др. [13]. Оптимизация структуры проводилась в пакете Quantum ESPRESSO [16] с использованием приближения проекторных присоединенных волн (PAW) для учета электрон-ионного взаимодействия, которое обеспечивает высокую точность вычислений полной энергии и межатомных сил. Параметры расчета (энергия обрезки плоских волн и плотность сетки для интегрирования по зоне Бриллюэна) были подобраны таким образом, чтобы обеспечивать достаточно высокий уровень сходимости.

Для оптимизированных структур на подробной сетке $30 \times 30 \times 7$ были выполнены расчеты частотной зависимости мнимой части диэлектрической функции $\varepsilon_2(\omega)$ согласно выражению

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \times \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} |\mathbf{u}_{vc}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega), \quad (3)$$

где $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$ — величина прямого межзонного перехода в точке \mathbf{k} , $\mathbf{u}_{vc}(\mathbf{k})$ — матричный элемент опера-

тора импульса, \mathbf{u} — вектор поляризации электромагнитной волны. С целью компенсации занижения величины запрещенной щели E_g при расчетах в рамках DFT, зоны проводимости были сдвинуты вверх по энергетической шкале до достижения экспериментального значения E_g (2.01 eV и 1.26 eV при комнатной температуре для GaSe и InSe соответственно). Действительная часть $\varepsilon_1(\omega)$ была получена с помощью преобразования Крамерса–Кронига. Для вычисления оптических функций мы использовали пакет SIESTA [17], реализующий метод расчета в локализованном базисе с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура GaSe и InSe. Слоистые кристаллы семейства $A^{III}B^{VI}$ демонстрируют многообразие кристаллических модификаций, обусловленное возможностью различного расположения слоев относительно друг друга. При этом все слои имеют одинаковое внутреннее устройство, характеризуются гексагональной симметрией и состоят из четырех параллельных атомных плоскостей, составленных в последовательности VI–III–III–VI, т.е. две внутренние плоскости из атомов III группы заключены между плоскостями атомов VI группы. Сильная ковалентная связь в слоях VI–III–III–VI и слабая межслоевая связь Ван-дер-Ваальса с малым ионно-ковалентным вкладом приводит к сильной анизотропии свойств GaSe, InSe, GaS — оптических характеристик, электропроводности, теплопроводности и т.п., которые существенно отличаются в направлениях вдоль оси c (перпендикулярной плоскости слоев) и вдоль слоев.

Наиболее общими кристаллическими модификациями $A^{III}B^{VI}$ являются описанные в литературе ε -, β -, γ - и δ -политипы (соответствующие пространственные группы $R\bar{6}m2$, $P6_3/mmc$, $R3m$ и $P6_3mc$) [18]. Политипы ε , β и δ обладают гексагональной решеткой с числом атомов в элементарной ячейке от 8 (ε, β) до 16 (δ), в то время как γ -фаза характеризуется ромбоэдрической решеткой (4 атома в ячейке). Выращенные методом Бриджмена монокристаллы GaSe имеют, как правило, структуру ε -политипа с малой примесью γ -фазы. Стабильными модификациями InSe являются γ - и β -фазы. В настоящей работе расчеты выполнялись для ε -GaSe и β -InSe, которые объединяет общий тип решетки Браве с одинаковым числом атомов в ячейке. Соответствующие элементарные ячейки представлены на рис. 1.

Оптимизированные с использованием функционала vdW-DF2(C09_x) постоянные решетки a , c и межслоевое расстояние d_{inter} соединения ε -GaSe имеют значения: $a = 3.761 \text{ \AA}$, $c = 15.943 \text{ \AA}$, $d_{\text{inter}} = 3.189 \text{ \AA}$. Эти результаты отлично согласуются с экспериментальными данными [19], согласно которым $a = 3.743 \text{ \AA}$, $c = 15.919 \text{ \AA}$, $d_{\text{inter}} = 3.184 \text{ \AA}$. Легко видеть, что теоретические величины c и d_{inter} находятся в пределах погрешности 0.16% по сравнению с экспериментом, в то время как стандартное приближение LDA демонстрирует на порядок

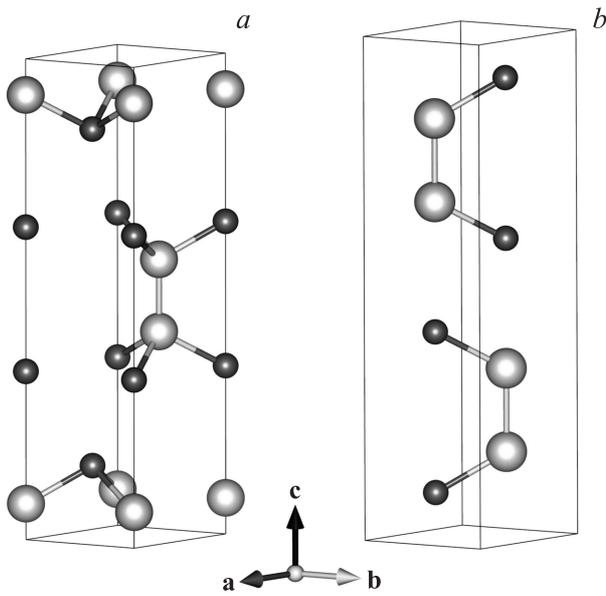


Рис. 1. Элементарные ячейки кристаллов ϵ -GaSe (a) и β -InSe (b). Атомы металла изображены шарами большего размера.

большие отклонения [10,11]. На величину постоянной a влияют взаимодействия атомов III и VI групп в пределах слоев, которые имеют ковалентно-ионную природу, поэтому величина a неплохо воспроизводится в рамках LDA (так, согласно LDA-расчетам с использованием PAW-потенциалов [10], $a(\text{GaSe}) = 3.715 \text{ \AA}$). Однако и в этом случае использование ван-дер-ваальсова функционала позволяет несколько улучшить соответствие с экспериментом.

Для β -InSe согласно нашим расчетам: $a = 4.022 \text{ \AA}$, $c = 16.828 \text{ \AA}$, $d_{\text{inter}} = 3.051 \text{ \AA}$. За счет большего радиуса атомов индия происходит рост постоянных решетки, однако межслоевое расстояние уменьшается на 0.14 \AA , что говорит о большей энергии взаимодействия слоев. В случае селенида индия экспериментальные данные в литературе представлены в основном для γ -фазы. Основываясь на данных для GaSe, здесь мы также ожидаем высокую точность полученных теоретических результатов. Косвенно об этом можно судить на основе близости рассчитанных значений a и d_{inter} к результатам соответствующих измерений для γ -InSe ($a = 4.002 \text{ \AA}$, $d_{\text{inter}} = 3.035 \text{ \AA}$ [20]), принимая во внимание близость этих параметров в различных политипах.

3.2. Оптические свойства. Полученные в результате выполненных расчетов дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$, коэффициентов преломления $n(\omega)$ и экстинкции $k(\omega)$ кристаллов ϵ -GaSe и β -InSe приведены на рис. 2, 3. Результаты представлены для двух поляризаций оптического излучения относительно гексагональной оси (соответствует обыкновенной, $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, и необыкновенной, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, волнам в кристалле). Как видно из рис. 2, 3, оптические функции

исследуемых соединений обладают наиболее значительной зависимостью от направления вектора \mathbf{E} электромагнитной волны в интервале $\sim 4\text{--}7 \text{ eV}$. При этом в диапазоне до 4 eV соединение InSe демонстрирует более выраженную поляризационную анизотропию по сравнению с GaSe. Основываясь на многочисленных расчетах электронной структуры [8–11], найденные особенности в области $4\text{--}7 \text{ eV}$ можно связать с межзонными переходами между уровнями верхней валентной зоны, образованными в результате гибридизации p_x , p_y -состояний Se с p -состояниями металла, и нижними уровнями зоны проводимости.

К сожалению, в литературе отсутствуют какие-либо теоретические данные по оптическим свойствам InSe, с которыми мы могли бы сравнить свои расчеты. Для GaSe опубликована только одна работа [12], результаты которой качественно близки к нашим. Вместе с тем имеется ряд количественных различий. Так, согласно выполненным в настоящей работе вычислениям, величины коэффициента поглощения принимают существенно большие значения в диапазоне энергий фотонов $6\text{--}10 \text{ eV}$. Также в [12] получено явно заниженное, практически равное нулю, двулучепреломление в области прозрачности GaSe (~ 0.001 в длинноволновом пределе). Согласно наиболее подтвержденным данным [21], на длине волны $1.24 \mu\text{m}$ значение коэффициента преломления селенида галлия составляет 2.778 для обыкновенной и 2.441 для необыкновенной волны. Полученные в настоящей работе значения составляют соответственно 2.708 и 2.646 и определяют величину двулучепреломления $\Delta n = n_e - n_o = -0.062$, что является более приемлемым результатом по сравнению с [12] и в соответствии с экспериментом характеризует GaSe как отрицательный одноосный кристалл.

Оптические и диэлектрические свойства GaSe исследовались экспериментально в недавних работах [22,23]. Наиболее информативные результаты были получены в [23], где при комнатной температуре методом оптической эллипсометрии измерены спектры псевдодиэлектрической функции $\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle + i \langle \epsilon_2 \rangle$ и комплексного показателя преломления $\langle N \rangle = \langle n \rangle + i \langle k \rangle$ в диапазоне до 6.5 eV . На экспериментальных спектрах n и k (для случая $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) [22,23] имеется два выраженных пика в области энергий фотонов $3.5\text{--}3.7 \text{ eV}$ и $4.6\text{--}5 \text{ eV}$. Прямое сопоставление показывает, что форма и интенсивность главных пиков на теоретических спектрах (рис. 2, 3) находятся в хорошем соответствии с данными [23]. Действительно, в эксперименте [23] интенсивности пиков на спектрах $\langle \epsilon_1 \rangle$, $\langle \epsilon_2 \rangle$, $\langle n \rangle$, $\langle k \rangle$ составляют соответственно 17.7 (при 4.6 eV), 26.0 (5.0 eV), 4.6 (4.7 eV), 3.5 (5.1 eV), где в скобках указано положение максимумов по энергетической шкале. Согласно расчетам, высоты главных пиков ϵ_1 , ϵ_2 , n , k при поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ имеют значения 18.2 (при энергии 5.0 eV), 23.8 (5.5 eV), 4.5 (5.1 eV), 3.3 (5.8 eV). Как видно из сравнения приведенных величин, теоретические пики сдвинуты на $0.4\text{--}0.7 \text{ eV}$ в область больших энергий. С результатами работы [22]

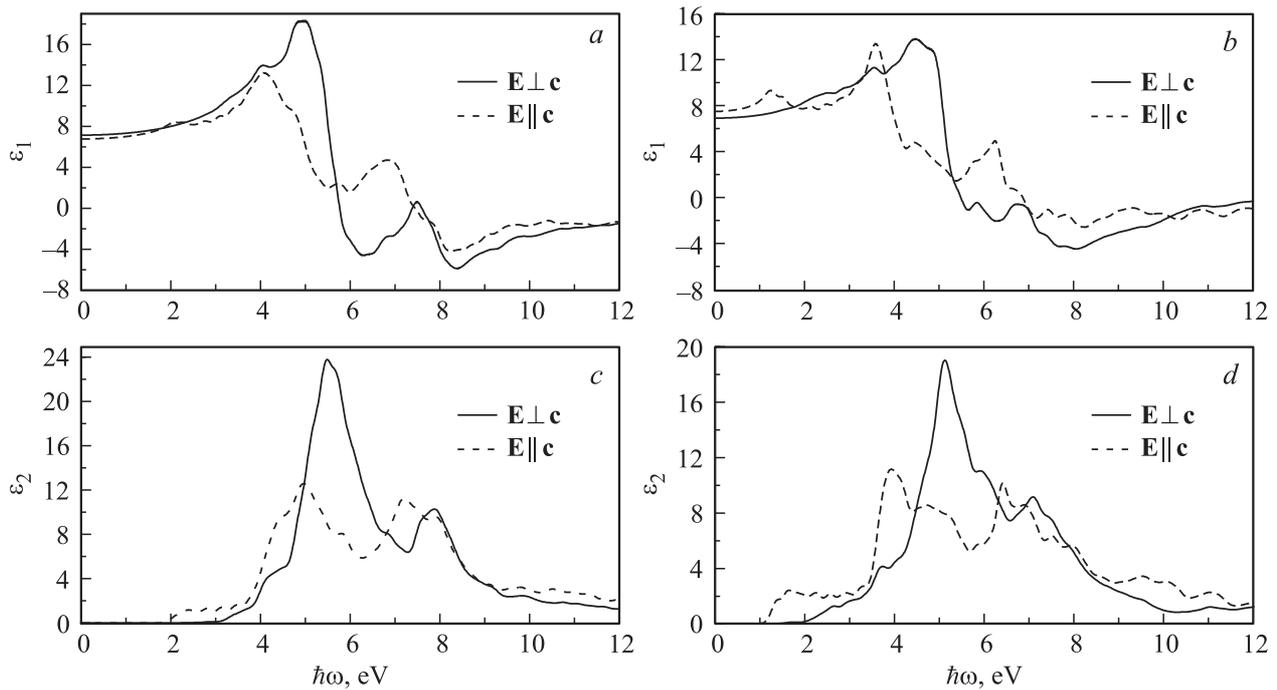


Рис. 2. Действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 составляющие диэлектрической проницаемости кристаллов ϵ -GaSe (a, c) и β -InSe (b, d).

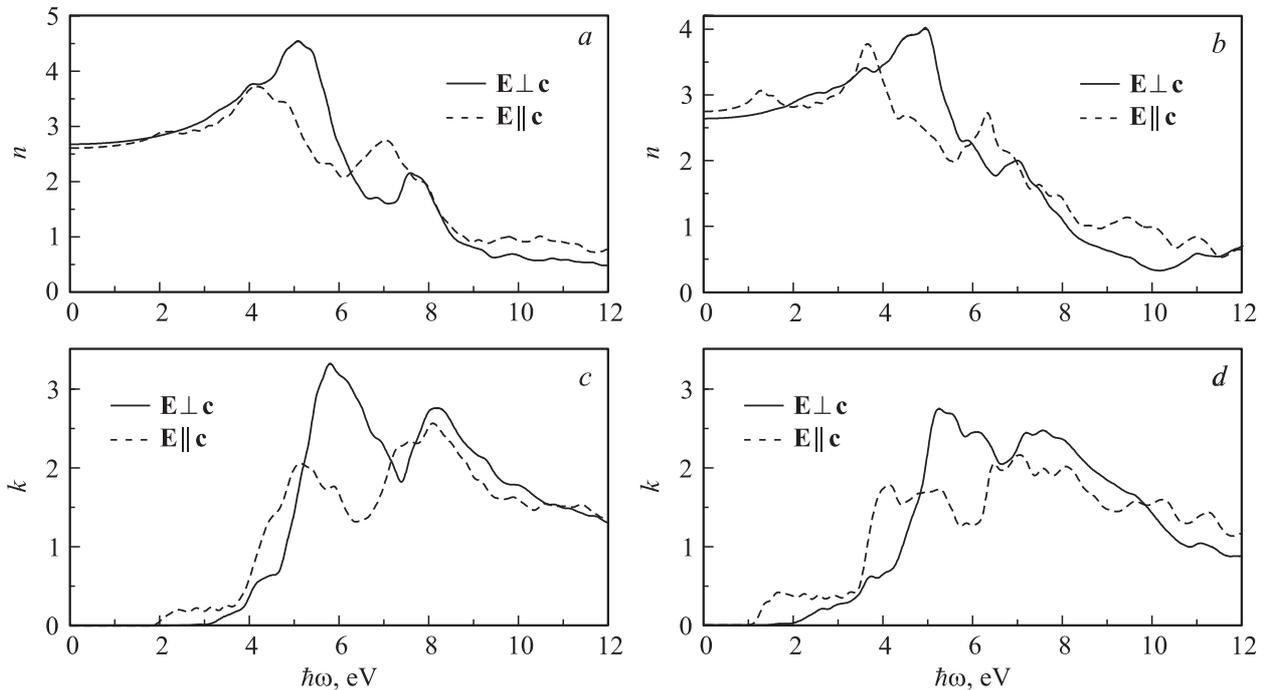


Рис. 3. Коэффициенты преломления n и экстинкции k кристаллов ϵ -GaSe (a, c) и β -InSe (b, d).

имеются расхождения по величине экстремумов, однако следует принять во внимание, что измерения в [22] проводились для кристаллов GaSe, легированных теллуром.

Среди обнаруженных разногласий следует отметить заниженную высоту пика на спектре коэффициента экс-

тинкции в интервале ~ 4 eV по сравнению с экспериментом [23]. Это занижение, а также наблюдаемые небольшие отклонения положений пиков, вероятно, связаны с неточностями приближения случайных фаз (RPA), в рамках которого проводились расчеты диэлектрических функций.

Для соединения InSe имеется значительно меньше экспериментальных данных, чем для GaSe. Согласно [24], в InSe значения преломления для необыкновенной волны в области прозрачности меньше значений преломления для обыкновенной волны, как и в случае GaSe. Однако полученные расчетные данные противоречат этим результатам. Возможно, это связано с тем, что измерения [24] проводились для γ -политипа InSe, либо исследованный образец, выращенный из нестехиометрического расплава $\text{In}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$ с добавками фосфора, имел более сложную структуру. В любом случае, вследствие малости двулучепреломления InSe (по данным [24] величина Δn составляет около -0.03 при $T = 20^\circ\text{C}$), желательны дальнейшие экспериментальные исследования, которые могли бы прояснить этот вопрос.

Несмотря на ряд описанных разногласий, наши расчеты неплохо воспроизводят важные диэлектрические характеристики GaSe и InSe. Вычисленные значения статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_1^{\parallel} = 6.77$, $\epsilon_1^{\perp} = 7.15$ кристалла GaSe сопоставимы с результатами измерений $\epsilon_1^{\parallel} = 6.1 \pm 0.3$ [24], $\epsilon_1^{\perp} \sim 7.4$ [23] (последнее значение получено путем экстраполяции). В случае InSe теория предсказывает $\epsilon_1^{\parallel} = 7.52$, $\epsilon_1^{\perp} = 6.93$. Рассчитанная величина ϵ_1^{\parallel} находится в хорошем соответствии с экспериментальным значением $\epsilon_1^{\parallel} = 7.6 \pm 0.4$, определенным в работе [24].

4. Заключение

С использованием новых приближений теории функционала плотности, позволяющих проводить количественный учет дисперсионных взаимодействий, выполнены расчеты структурных характеристик слоистых кристаллов InSe и GaSe. Показано, что включение нелокальной поправки для корреляционной энергии в выражение для полной энергии в рамках DFT дает возможность существенно повысить точность расчетов межслоевого расстояния и, как следствие, постоянной c исследуемых соединений. Для оптимизированных структур выполнены расчеты дисперсионных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, а также показателей преломления и экстинкции. Расчеты оптических функций соединения InSe выполнены впервые. В случае GaSe получено значительно лучшее соответствие с экспериментальными данными по сравнению с ранее выполненными вычислениями. Согласно полученным результатам, спектры оптических функций GaSe и InSe обладают значительной поляризационной анизотропией и качественно близки друг к другу. При этом высоты главных пиков в спектрах InSe меньше по величине в сравнении с GaSe.

Полученные результаты могут быть использованы при анализе экспериментальных данных для монокристаллов GaSe и InSe и являются отправной точкой для теоретического исследования оптических характеристик других полупроводников данной группы.

Список литературы

- [1] W. Shi, Y.J. Ding. Intern. J. High Speed Electron. Sys. **16**, 589 (2006).
- [2] A. Sell, A. Leitenstorfer, R. Huber. Opt. Lett. **33**, 2767 (2008).
- [3] O. Schubert, M. Hohenleutner, F. Langer, B. Urbanek, C. Lange, U. Huttner, D. Golde, T. Meier, M. Kira, S.W. Koch, R. Huber. Nature Photon **8**, 119 (2014).
- [4] M.M. Nazarov, S.Yu. Sarkisov, A.P. Shkurinov, O.P. Tolbanov. Appl. Phys. Lett. **99**, 081 105 (2011).
- [5] R. Hegenbarth, A. Steinmann, S.Yu. Sarkisov, H. Giessen. Opt. Lett. **37**, 3513 (2012).
- [6] R. Hegenbarth, A. Steinmann, S. Mastel, S. Amarie, A.J. Huber, R. Hillenbrand, S.Y. Sarkisov, H. Giessen. J. Opt. **16**, 094 003 (2014).
- [7] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринский, В.В. Нетяга, В.В. Вишняк, В.Л. Карбовский, О.С. Литвин. ФТТ **56**, 10, 2050 (2014).
- [8] A.V. Kosobutsky, S.Yu. Sarkisov, V.N. Brudnyi. J. Phys. Chem. Solids **74**, 1240 (2013).
- [9] D. Olguin, A. Rubio-Ponce, A. Cantarero. Eur. Phys. J. B **86**, 350 (2013).
- [10] Zs. Rak, S.D. Mahanti, K.C. Mandal, N.C. Fernelius. Phys. Rev. B **82**, 155 203 (2010).
- [11] В.Н. Брудный, А.В. Кособуцкий, С.Ю. Саркисов. ФТП **44**, 9, 1194 (2010).
- [12] S.-R. Zhang, S.-F. Zhu, B.-J. Zhao, L.-H. Xie, K.-H. Song. Physica B **436**, 188 (2014).
- [13] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D.C. Langreth, B.I. Lundqvist. Phys. Rev. Lett. **92**, 246 401 (2004).
- [14] K. Lee, E.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, D.C. Langreth. Phys. Rev. B **82**, 081 101 (2010).
- [15] V.R. Cooper. Phys. Rev. B **81**, 161 104 (2010).
- [16] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 395 502 (2009).
- [17] E. Artacho, E. Anglada, O. Dieguez, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejon, J.M. Pruneda, D. Sanchez-Portal, J.M. Soler. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 064 208 (2008).
- [18] A. Gousskov, J. Camassel, L. Gousskov. Prog. Cryst. Growth Charact. **5**, 323 (1982).
- [19] K. Cenzual, L. Louise, M. Gelato, M. Penzo, E. Parthe. Acta Crystallogr. B **47**, 433 (1991).
- [20] J. Rigout, A. Rimsky, A. Kuhn. Acta Crystallogr. B **36**, 916 (1980).
- [21] K.L. Vodopyanov, L.A. Kulevskii. Opt. Commun. **118**, 375 (1995).
- [22] С.Ю. Саркисов, В.В. Агучин, Т.А. Гаврилова, В.Н. Кручинин, С.А. Березная, З.В. Коротченко, О.П. Толбанов, А.И. Чернышов. Изв. вузов. Физика **53**, 4, 21 (2010).
- [23] S.G. Choi, D.H. Levi, C. Martinez-Tomas, V. Munoz. J. Appl. Phys. **106**, 053 517 (2009).
- [24] D. Errandonea, A. Segura, V. Munoz. Phys. Rev. B **60**, 15 866 (1999).