

10
Исследование из первых принципов фононного спектра β -GaS

© З.А. Джахангирли

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

(Поступила в Редакцию 3 мая 2011 г.
 В окончательной редакции 20 сентября 2011 г.)

На основе теории функционала плотности представлены результаты расчета из первых принципов фононного спектра слоистого полупроводника β -GaS. Определены упругие постоянные и скорости звука вдоль и поперек слоев. Исследование равновесной структуры и фононного спектра поверхности (0001) β -GaS показывает, что объемные и поверхностные структурные и динамические свойства этих кристаллов отличаются незначительно. Рассчитанные частоты и симметрии фононных мод в центре зоны Бриллюэна удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными из комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектров.

1. Введение

Слоистые кристаллы находят все большее распространение в полупроводниковом приборостроении в качестве материалов для нелинейной оптики, активных сред для генерации света и преобразователей излучения. Отличительной особенностью этих кристаллов является существенное различие сил связей между атомами внутри слоя и атомами соседних слоев. Поведение электронов в слоях является двумерным. Кроме того, введением между слоев посторонних атомов, т.е. интеркаляцией, можно изменять взаимодействие между слоями и управлять характеристиками этих соединений. Потребности практического использования и связанная с ними необходимость получить более полную информацию о физических процессах, происходящих в слоистых кристаллах, требует всестороннего исследования их электронных и колебательных спектров.

β -GaS является типичным слоистым соединением, состоящим из блоков, образованных четырьмя плоскостями атомов, расположенными в последовательности S–Ga–Ga–S, характерной для слоистых полупроводников типа A^3B^6 . Соединения этого типа могут кристаллизоваться в нескольких политипных модификациях, различающихся способами упаковки слоев. Колебательный спектр β -GaS и его особенности, связанные с существованием различных политипов, экспериментально хорошо изучен, вместе с тем этот кристалл теоретически мало исследован.

В настоящей работе проведен расчет из первых принципов фононного спектра слоистого кристалла β -GaS на основе теории функционала плотности, использующий релятивистические аналитические псевдопотенциалы Тройллера–Мартинса [1] в приближении локальной плотности (LDA) с учетом обменно-корреляционных поправок [2].

2. Кристаллическая структура и метод расчета

Слоистые полупроводники типа A^3B^6 состоят из слабосвязанных слоев [3,4], каждый из которых включает в себя четыре плотноупакованные атомные плоскости. Внутри слоя атом металла тетраэдрически окружен тремя атомами халькогена и одним атомом металла и образует с ними химические связи ионно-ковалентного характера. Возможны четыре различных способа упаковки слоев, которым соответствуют четыре политипа β , ϵ , γ и δ , имеющие пространственные группы симметрии D_{6h}^4 , D_{3h}^1 , C_{3c}^5 , C_{6v}^4 соответственно. Различные политипы отличаются между собой количеством слоев в примитивной ячейке и, следовательно, правилами отбора для фононных спектров. Пространственная группа симметрии монослоя D_{3h}^1 одинакова у всех политипов.

Основные закономерности фононных спектров этих кристаллов определяются симметрией слоя. Наличие нескольких слоев в примитивной ячейке в β -, ϵ - и δ -политипах приводит к появлению межслоевых колебаний и резонансному расщеплению внутрислоевых колебаний. Полупроводниковое соединение GaS кристаллизуется только в β -структуре, примитивная ячейка содержит два слоя и не имеет политипизма. Центр симметрии находится между слоями.

Все атомы находятся в кристаллографическом положении 4(f) [5]:

$$\pm(1/3, 2/3, z; 1/3, 2/3, 1/2 - z),$$

где

$$z(\text{Ga}) = 0.1710, \quad z(\text{S}) = 0.6016.$$

В табл. 1 приведены параметры решетки после оптимизации с помощью $8 \times 8 \times 4$ -разбиения зоны Бриллюэна

Таблица 1. Оптимизированные и экспериментальные параметры решетки β -GaS

Параметры	Теория	Эксперимент [5]
a , Å	3.425	3.587
c , Å	15.155	15.492

эна (ЗБ) по схеме Монкхорста-Пака [6] вместе с экспериментальными данными [5]. Как видно из табл. 1, оптимизированные значения параметров „ a “ и „ c “ несколько уменьшены, при этом в результате оптимизации толщина слоя и межслоевое расстояние уменьшаются приблизительно одинаково, т.е. элементарная ячейка в целом сжимается. ЗБ для гексагональной решетки приведена в [7].

Вычисление фононного спектра β -GaS было проведено методом функционала плотности с использованием псевдопотенциального подхода в базисе плоских волн. Расчеты осуществлялись с помощью пакета программ ABINIT [8]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с энергией до 80 Ry, которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Равновесная структура определена минимизацией полной энергии относительно параметров решетки, а внутренние параметры структуры оптимизированы с помощью сил Гельмана-Фейнмана. Процесс минимизации осуществлялся до тех пор, пока модули сил $|F| < 2mRy/a.u.$. Важно упомянуть, что определение точной ионной и решеточной релаксации существенно для корректных вычислений динамики решетки.

Динамика решетки определена по теории DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [9–12], согласно которой статический линейный отклик на фононные искажения определяется исходя из электронных свойств основного состояния. С помощью теории DFPT динамические матрицы могут быть получены в любой точке ЗБ. С помощью элементов симметрии пространственной группы D_{6h}^4 были вычислены динамические матрицы и фононные частоты в определенных точках ($8 \times 8 \times 4$ Монкхорст-Пак-разбиение) ЗБ. Потом с использованием 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. Фононная плотность состояний была рассчитана с помощью $40 \times 40 \times 40$ -разбиения ЗБ.

3. Обсуждение результатов

24 нормальные моды в центре ЗБ β -GaS описываются неприводимыми представлениями пространственной

группы D_{6h}^4 [13]

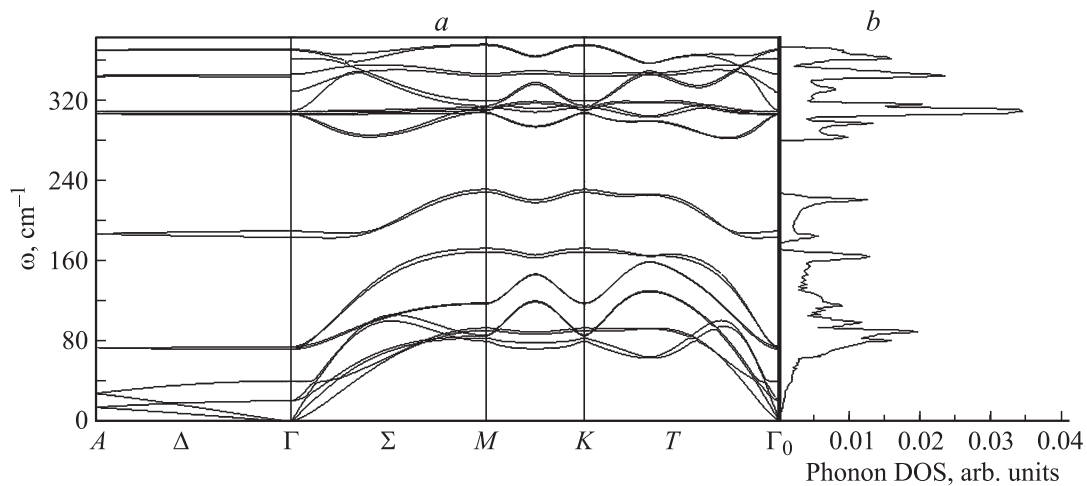
$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + 2B_{1u} + 2E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2E_{2u},$$

из которых шесть мод ($2A_{1g}$, $2E_{2g}$, $2E_{1g}$) активны в комбинационных рассеяниях (КР) и 2 моды (E_{1u} , A_{2u}) проявляются в экспериментах по инфракрасному (ИК) отражению и поглощению света. Кроме того, моды E_{1g} , E_{1u} , E_{2g} и E_{2u} двукратно вырождены. Вследствие наличия центра симметрии действует правило альтернативного запрета и в КР не могут проявляться ИК-активные моды. Локальная группа симметрии C_{3v} атомов Ga и S одинаковая, и поэтому по корреляционной схеме во всех 24 нормальных модах участвуют все атомы галлия и серы. В длинноволновых колебаниях симметрии A_{1g} , A_{2u} , B_{2g} , B_{1u} смещение атомов происходит вдоль высокосимметричной оси C (оптическая ось c направлена перпендикулярна слоям и является осью шестого порядка), а в колебаниях симметрии E_{1g} , E_{1u} , E_{2g} и E_{2u} атомы смещаются в плоскости слоя.

На рисунке приведен рассчитанный фононный спектр и фононная плотность состояний для β -GaS. Как видно из рисунка, дисперсия оптических фононов в направлении ΓA перпендикулярно слоям незначительна, что указывает на слабость межслоевого взаимодействия. Парное расположение фононных состояний параллельно слоям является следствием слоистости кристалла и того обстоятельства, что элементарная ячейка кристалла содержит два слоя. Еще одной характерной особенностью фононного спектра является существование низкочастотных оптических мод, соответствующих колебаниям слоев как целое относительно друг друга. 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 складывается из двух отдельных частей, разделенных энергетическим зазором между частотами 230 и 280 cm^{-1} .

Теоретические и экспериментальные [14,15] значения фононных частот по типам симметрии представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, рассчитанные фононные частоты и экспериментальные данные в целом хорошо согласуются друг с другом, и полученный фононный спектр можно считать достоверным.

Внутри примитивной ячейки длинноволновые оптические фононы создают однородное смещение заряженных атомов. Относительное смещение противоположно заряженных атомов приводит к возникновению макроскопического электрического поля. Дальнейшее электрическое поле вызывает расщепление дипольных оптических колебаний на поперечные (TO) и продольные (LO) оптические моды. В наших вычислениях дальнейшее макроскопическое поле, вызывающее LO–TO-расщепление, учитывается в динамической



Дисперсия фононов (a) и фононная плотность состояний (b) в β -GaS.

матрице с помощью борновского эффективного заряда и высокочастотной диэлектрической постоянной. В β -GaS эти расщепления в точке Γ появляются как разрывы фононных мод, которые хорошо видны на рис. 1.

Как известно, скорости звуковых волн, определяемые наклонами акустических ветвей в центре зоны Бриллюэна, зависят от упругих свойств кристалла. Знание упругих постоянных позволяет получить дополнительную

Таблица 2. Рассчитанные ω_{calc} и экспериментальные ω_{exp} частоты ИК- и КР-активных мод β -GaS

Симметрия и активность фононов	$\omega_{calc}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{exp}, \text{cm}^{-1}$	
		[14]	[15]
A_{1g}	189.3	186.2	187.9
КР	371.1	—	360.2
A_{2u}	320.1	310	—
ИК			
E_{1g}	52.3	58.7	—
КР	74.6	—	74.8
	302.9	—	291.2
E_{1u}	308.3	296.3	296
ИК	361.1	363.8	359
E_{2g}	21.1	—	22
КР	305.4	—	295

Таблица 3. Упругие постоянные β -GaS (в 10^{10} N/m^2)

Упругие постоянные	Эксперимент			Теория
	[16]	[17]	[18]	
C_{11}	15.50	15.7	12.33	12.96
C_{33}	3.64	3.58	3.85	3.56
C_{44}	1.33	0.81	0.996	0.946
C_{12}	—	3.32	3.47	3.44
C_{13}	—	1.50	1.27	0.99

информацию о характере межатомного взаимодействия и колебательном спектре вещества. Поэтому мы также рассчитали упругие постоянные данного соединения. Гексагональные кристаллы имеют пять независимых упругих постоянных: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ и C_{44} . В табл. 3 приведены рассчитанные и экспериментальные [16–18] значения упругих постоянных. Известно, что в слоистом кристалле β -GaS упругие постоянные C_{11}, C_{12} характеризуют связь внутри слоев, а постоянные C_{13}, C_{33}, C_{44} определяют межслоевую связь. Из-за различия сил связей между атомами внутри слоя и атомами соседних слоев C_{11}, C_{12} по значению намного больше остальных. Для β -GaS фактор анизотропии упругих свойств, определяемый соотношением C_{11}/C_{33} , составляет 3.64. Такая большая продольная анизотропия также свидетельствует о различных величинах сил межатомных взаимодействий внутри слоев и перпендикулярно к ним. В связи с экспериментальными трудностями определения значения упругой постоянной C_{13} данные разных авторов сильно различаются, и неудивительно, что экспериментальные и теоретические значения C_{13} (табл. 3) немного расходятся. С помощью полученных упругих постоянных нами рассчитаны скорости звука, распространяющегося вдоль гексагональной оси C в поляризациях L_1, T_1 и перпендикулярно оси C в поляризациях L_2, T_2, T'_2 (L_i, T_i продольные и поперечные моды соответственно) по следующим формулам: для L_1, T_1

$$\rho v^2 = C_{33}, \quad \rho v^2 = C_{44},$$

а для L_2, T_2, T'_2

$$\rho v^2 = C_{11}, \quad \rho v^2 = C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2, \quad \rho v^2 = C_{44}$$

соответственно (где v — скорость звука, $\rho = 3913 \text{ kg/m}^3$ — плотность β -GaS). Сопоставление рассчитанных и измеренных скоростей звука приведено в табл. 4. Результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные значения скорости звука (m/s) в β -GaS

Моды	v_{calc}	Эксперимент [18]
L_1	3016	3136
T_1	1555	1595
L_2	5755	5612
T_2	3487	3366
T_2'	1555	—

Для оценки влияния поверхности на динамические свойства были рассчитаны атомная структура и фононные частоты поверхности (0001) β -GaS в высокосимметричных точках Γ , K и \bar{M} поверхностной ЗБ. Для проведения 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 вакуумом толщиной, равной двум межслоевым расстояниям β -GaS. Равновесные положения поверхностных атомов получены минимизацией силы Гельмана-Фейнмана. Анализ рассчитанной равновесной структуры атомов показывает, что структурное изменение незначительно, что 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 значении фононных частот в точках Γ , K , \bar{M} и в эквивалентных точках Γ , K , M в объемном кристалле незначительна и находится в пределах $\Delta\omega < 2 \text{ cm}^{-1}$, что еще раз подтверждает слабость межслоевой связи. По-видимому, в рамках однослойной модели с удовлетворительной точностью можно получить все частоты, за исключением частот, связанных с колебаниями слоев как целое относительно друг друга.

4. Заключение

На основе теории функционала плотности с помощью функции линейного отклика исследован колебательный спектр, определены упругие постоянные, скорости звука вдоль и поперек слоев в β -GaS. Данные расчета хорошо описывают экспериментальные результаты. Результаты исследования атомной структуры и фононного спектра поверхности (0001) показывают, что объемные и поверхностные структурные, а также динамические свойства этих кристаллов имеют схожие характеристики, что типично для слоистых кристаллов.

Список литературы

- [1] N. Troullier, L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [2] S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter. Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- [3] T.J. Wieting, J.L. Verble, Phys. Rev. B **5**, 1473 (1972).
- [4] G. Lucazeau. Solid State Commun. **18**, 917 (1976).
- [5] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevaller. Acta Gryst. **32**, 983 (1976).
- [6] H. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [7] L. Plucinski, R.L. Johnson, B.J. Kowalski, K. Kopalko, B.A. Orlowski, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev. Phys. Rev. B **6**, 125 304 (2003).
- [8] 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).
- [9] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991).
- [10] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [11] X. Gonze. Phys.Rev. B **55**, 10337 (1997).
- [12] X. Gonze, C. Lee. Phys. Rev. B **55**, 10 355 (1997).
- [13] S. Jandl, J.L. Brebner. Can. J. Phys. **52**, 2454 (1974).
- [14] N. Kuroda, Y. Nishina, T. Fukuroi. J. Phys. Soc. Jpn. **28**, 981 (1970).
- [15] N. Kuroda, Y. Nishina. Phys. Rev. B **19**, 1312 (1979).
- [16] B.M. Powell, S. Jandl, J.L. Brebner, F. Levy. J. Phys. C **10**, 3039 (1977).
- [17] Ch. Hamaguchi, K. Wasa, M. Yamawaki, III Int. Conf. Phonon Scattering in Condenced Matter / Ed. H.J. Maris. Plenum Press (1980). P. 441.
- [18] M. Gatlulle, M. Fischer, A. Chevy. Phys. Status Solidi. B **119**, 327 (1983).