

# Влияние локального кулоновского взаимодействия сильно коррелированных электронов на фононные, упругие и электронные свойства кристалла ZnSe

© Б.Н. Маврин, М.Е. Перминова

Институт спектроскопии РАН,  
Троицк, Московская обл., Россия  
E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2013 г.)

Вычислены дисперсии и плотности состояний фононов в кубическом кристалле ZnSe и исследовано их изменение при учете локального кулоновского взаимодействия  $U$  сильно коррелированных электронов  $3d(\text{Zn})$ . Найдено, что учет  $U$  приводит к уменьшению частот оптических и продольных акустических фононов, а также к увеличению частот поперечных акустических фононов во всей зоне Бриллюэна. Для объяснения этих особенностей в поведении фононов анализируются изменения упругих модулей и электронной плотности при учете взаимодействия  $U$ .

Работа выполнена при поддержке гранта ПФН ОФН РАН № В.55 „Физика новых материалов и структур“.

## 1. Введение

Многочисленные применения монокристаллов цинка в оптоэлектронных приборах таких, как дисплеи, солнечные батареи, сцинтилляционные счетчики, мощные  $\text{CO}_2$ -лазеры, стимулировали первопринципные расчеты их физических свойств. Для описания основного состояния чаще всего применяется приближение теории функционала плотности (DFT). Особенностью монокристаллов цинка и, в частности, цинковой обманки ZnSe является то, что атом цинка содержит сильно коррелированные  $3d$ -электроны. Из-за простой формы обменно-корреляционного функционала (приближение среднего поля), применяемого в DFT, это приближение недостаточно для описания систем с сильным кулоновским взаимодействием электронов, т.е. содержащим  $d$ - или  $f$ -электроны. Для анализа систем с  $d$ - или  $f$ -электронами было предложено несколько приближений: динамическая теория среднего поля (DMFT) [1], квазичастичное приближение GW [2], учет локального кулоновского взаимодействия  $U$  для  $d$ - или  $f$ -электронов [3] и др. Среди этих приближений метод дополнения DFT орбитальным взаимодействием  $U$  оказался не только пригодным для анализа основного состояния сильно коррелированных систем, но и наиболее успешным из-за умеренной компьютерной нагрузки для реализации этого метода.

Динамика решетки кубического кристалла ZnSe ранее исследовалась без учета сильного кулоновского взаимодействия  $3d$ -электронов в атоме Zn [4–11], причем дисперсия фононов вычислялась лишь в некоторых работах [6–9,11] и с применением сохраняющих норму псевдопотенциалов для валентных электронов. В данной работе исследуется влияние локального кулоновского взаимодействия на дисперсию фононов с применением ультрамягких всеэлектронных псевдопотенциалов и

анализируются причины появления особенностей в дисперсии.

## 2. Методика вычислений

План наших исследований: а) сначала вычисляем дисперсию фононов и плотность однофононных состояний как без учета взаимодействия  $U$ , так и с его учетом, б) для анализа особенностей в спектре акустических мод вычисляем упругие модули (объемный модуль  $B$  и модуль сдвига  $G$ ), и в) для объяснения особенностей в спектре оптических мод вычисляем зависимости плотности электронных состояний от энергии и плотности валентного заряда от расстояния между атомами Zn и Se.

Первопринципные вычисления были проведены с помощью пакета ABINIT [12] в базе плоских волн. Обменно-корреляционные взаимодействия электронов учитывались в приближении локальной плотности [13]. Электрон-ионное взаимодействие вычислялось в приближении проекционных присоединенных волн (PAW) [14], которое учитывало как валентные, так и остовные электроны. Для сравнения мы также использовали сохраняющие норму псевдопотенциалы (NC) [15]. При построении псевдопотенциалов PAW и NC в качестве валентных конфигураций рассматривались  $3d^{10}4s^2$  состояния в атоме Zn и  $4s^2 4p^4$  в Se. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось с помощью решетки волновых векторов  $8 \times 8 \times 8$  [16]. Наборы плоских волн определялись энергиями обрезания 15 На для волновых функций и 60 На для плотности заряда. Сходимость расчетов контролировалась параметрами  $10^{-10}$  На для полной энергии электронов  $E^{\text{tot}}$  и менее 0.01 eV/Å для сил на атомах. Как и ранее [10], потенциал  $U$  был равен 0.3 На, что обеспечивало положение полустовня

полосы  $3d(\text{Zn})$  в спектре плотности электронных состояний вблизи экспериментального значения ( $\sim 9 \text{ eV}$  [17]).

Динамика решетки исследовалась в приближении линейного отклика [18], с помощью которого для каждого волнового вектора  $\mathbf{q}$  фононов, образующих свою решетку [16] в зоне Бриллюэна, вычислялись силовые константы  $C_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q})$ , позволяющие найти частоты и формы колебаний из решения системы линейных уравнений [18]

$$\sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q}) u_{\beta}^{k'}(\mathbf{q}) = m_k \omega^2(\mathbf{q}) u_{\alpha}^k(\mathbf{q}), \quad (1)$$

где  $k, k'$  — атомы,  $\alpha, \beta$  — декартовы координаты,  $m_k$  — масса атома  $k$ ,  $u_{\alpha}^k(\mathbf{q})$  — смещение атома  $k'$  в направлении  $\alpha$  в колебании  $\omega(\mathbf{q})$ . Плотность однофононных состояний определялась по формуле

$$g(\omega) = A \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^N \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) |u_{\mathbf{q}}^k(\omega_j)|^2, \quad (2)$$

$N$  — число атомов в ячейке,  $A$  — константа для нормировки  $g(\omega)$  на число колебательных ветвей.

Электронное кулоновское взаимодействие  $U$  вводится в стандартный функционал DFT в виде среднеполевой Хаббард-подобной поправки  $E^{\text{Hub}}$  [3] и функционал DFT принимает вид [19]

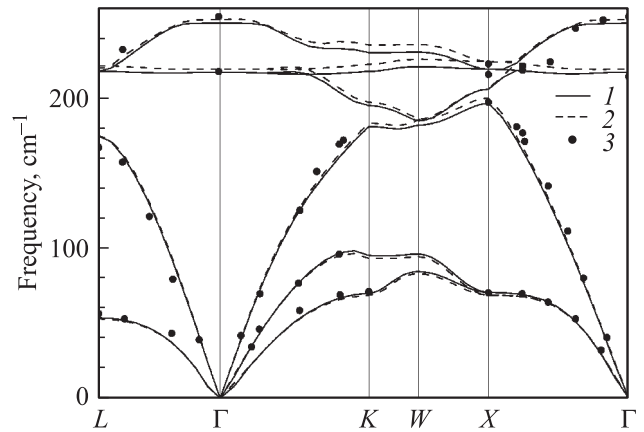
$$E^{\text{DFT}+U}[\rho] = E^{\text{DFT}}[\rho] + E^{\text{Hub}}[\{n_{lm}\}] - E^{dc}[\{n_l\}], \quad (3)$$

где  $E^{\text{DFT}}[\rho]$  — энергия электронов с плотностью  $\rho$  в приближении стандартного DFT,  $E^{\text{Hub}}$  — энергия локализованных электронов в приближении Хартри–Фока и  $E^{dc}$  — поправка для коррекции  $E^{\text{DFT}}$  и  $E^{\text{Hub}}$ ,  $n_{lm}$  и  $n_l$  — числа занятости локализованных  $d$ - или  $f$ -электронов. Энергии  $E^{\text{Hub}}$  и  $E^{dc}$  зависят от локального взаимодействия  $U$  [19].

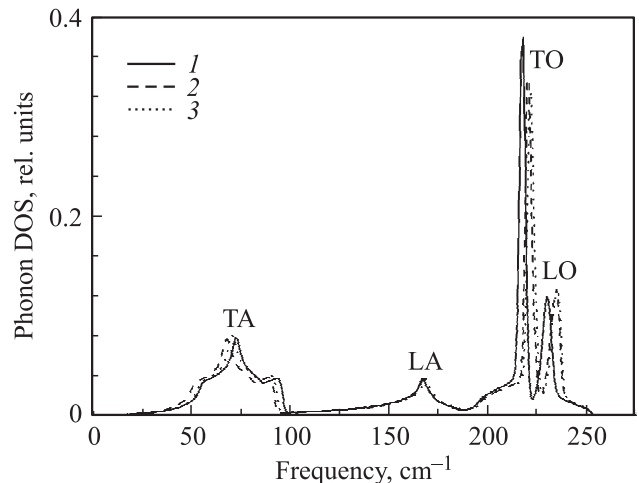
Включение взаимодействия  $U$  в функционал DFT в значительной степени улучшает зависимость полной энергии электронов от числа электронов [20]. Можно ожидать, что силовые константы  $C_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q})$  межатомного взаимодействия, которые являются второй производной от полной энергии  $E^{\text{tot}}$  по смещениям атомов [18], также будут точнее описываться при учете  $U$ .

### 3. Обсуждение результатов вычислений

На рис. 1 приведены вычисленные дисперсии фононов без учета локального кулоновского взаимодействия (PAW) и с его учетом ( $U$ ) для  $3d$ -электронов в атоме Zn вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна гранцентрированного кристалла ZnSe. Поскольку примитивная ячейка кристалла содержит 2 атома, на рис. 1 видны 6 дисперсионных ветвей, из которых три нижние ветви относятся к акустическим модам и три ветви к оптическим. Дисперсия фононов, вычисленная с псевдопотенциалами NC, практически совпадает с



**Рис. 1.** Дисперсия фононов в кубическом кристалле ZnSe: 1 — дисперсия при учете локального кулоновского взаимодействия  $U$  коррелированных  $3d$ -электронов атома Zn, 2 — дисперсия в приближении проекционных присоединенных волн (PAW) без учета  $U$ , 3 — экспериментальные данные [21].



**Рис. 2.** Плотность фононных состояний в кубическом кристалле ZnSe: 1 — плотность при учете локального кулоновского взаимодействия  $U$  коррелированных  $3d$ -электронов атома Zn, 2 — плотность в приближении проекционных присоединенных волн (PAW) без учета  $U$ , 3 — плотность в приближении сохраняющих норму псевдопотенциалов (NC).

опубликованной ранее [11] и ее отличие от дисперсии PAW (рис. 1) незначительно. Поскольку применение локального взаимодействия  $U$  было возможным только с потенциалами PAW, в дальнейшем мы будем, в основном, обсуждать отличия в дисперсиях фононов и в других свойствах, вычисленных с потенциалами PAW и PAW +  $U$ .

Хотя дисперсии как PAW, так и  $U$  (рис. 1) следуют экспериментальным данным [21], однако между ними имеются заметные различия, которые носят систематический характер. Так, колебательные ветви продольных акустических фононов LA и ветви оптических фононов TO и LO расположены несколько ниже по частоте при

Упругие константы  $C_{ij}$  (в GPa) и упругие модули  $B$  и  $G$  (в GPa) кристалла ZnSe. (PAW и  $U$  — вычисленные значения без учета локального кулоновского взаимодействия  $U$  и с учетом  $U$  соответственно. Экспериментальные данные упругих констант взяты из [25]).

Выч. расчет	$C_{11}$		$C_{12}$		$C_{44}$		$B$		$G$	
	PAW	$U$	PAW	$U$	PAW	$U$	PAW	$U$	PAW	$U$
	97.2	94.7	57.7	56.6	31.2	41.7	72.0	69.3	25.7	30.5
Эксперимент	$88.7 \pm 3$		$53.6 \pm 4$		$40.8 \pm 3$					

учете взаимодействия  $U$ , в то время как частоты поперечных акустических ветвей ТА превышают значения частот без учета  $U$ . Эта особенность хода колебательных ветвей четко проявляется в частотных зависимостях плотностей колебательных состояний, вычисленных в приближениях NC, PAW и  $U$ , соответственно (рис. 2).

Для объяснения обнаруженной особенности в дисперсии акустических ветвей мы исследовали изменения упругих свойств кристалла ZnSe при учете локального взаимодействия  $U$ . Дело в том, что изменение объемного модуля  $B$  может отразиться на частоте продольного фонона LA, а изменение модуля сдвига  $G$  — на частоты сдвиговых поперечных фононов ТА, поскольку деформации в ячейке, которые характеризуются модулями  $B$  и  $G$ , близки по форме к смещениям атомов при акустических колебаниях LA и ТА соответственно. Объемный модуль  $B$  кубического кристалла с равновесным объемом ячейки  $V_0$  определяется второй производной полной энергии по объему ячейки

$$B = V_0 d^2 E^{\text{tot}} / dV^2. \quad (4)$$

Для определения модуля сдвига  $G$  необходимо найти упругие константы  $c_{ij}$ . Кубический кристалл имеет только 3 независимые константы  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  [22] и для кубического кристалла модуль сдвига может быть найден по формуле [23]

$$G = \frac{1}{2} \left[ \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5} + \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{3(c_{11} - c_{12}) + 4c_{44}} \right]. \quad (5)$$

Упругие константы  $c_{ij}$  для кристалла ZnSe были вычислены методом малых деформаций [24] и представлены в таблице. Ранее упругие константы ZnSe вычислялись методом LMTO [7] и константы  $c_{11}$  и  $c_{12}$  почти на 20% превышали экспериментальные данные. Значения этих констант в приближении PAW (таблица) находятся ближе к эксперименту, хотя константа  $c_{11}$  завышена. Из таблицы видно, что при добавлении локального взаимодействия  $U$  объемный модуль (модуль всестороннего сжатия)  $B$  уменьшается и этим можно объяснить уменьшение частот продольных акустических фононов LA во всей зоне Бриллюэна (рис. 1 и 2). В то же время модуль сдвига  $G$  увеличивается примерно на 18%, что коррелирует с ростом частот сдвиговых поперечных акустических колебаний ТА.

Частоты оптических мод TO и LO определяются междоатомными взаимодействиями между атомами Zn и Se. Междоатомные взаимодействия, в свою очередь, определяются в основном занятыми электронными состояниями ниже уровня Ферми. В этой области плотность

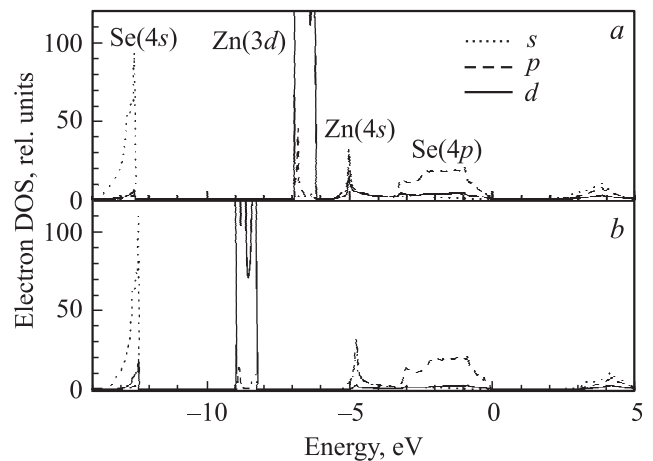


Рис. 3. Плотность электронных состояний в кубическом кристалле ZnSe:  $a$  — плотность в приближении проекционных присоединенных волн (PAW) без учета взаимодействия  $U$ ,  $b$  — плотность при учете локального кулоновского взаимодействия  $U$  коррелированных  $3d$ -электронов атома Zn.

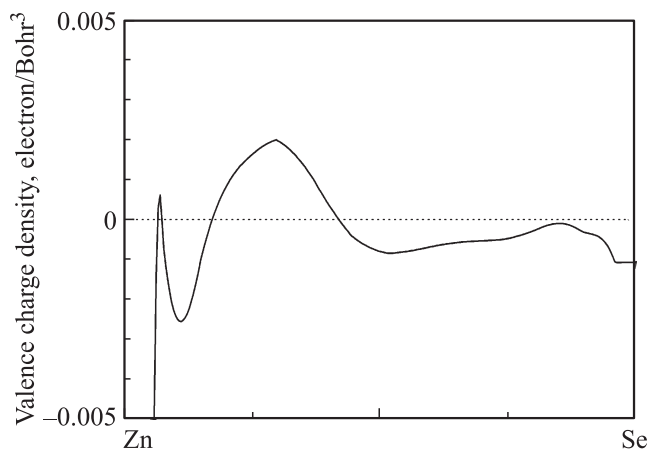


Рис. 4. Разность электронных валентных зарядов в кубическом кристалле ZnSe вдоль связи Zn-Se между валентным зарядом при учете взаимодействия  $U$  и без учета  $U$ .

электронных состояний  $\rho(E)$  на  $3d$ -орбиталях атома Zn значительно перекрывается с  $4p$ -орбиталями атома Se (рис. 3), свидетельствуя о сильной  $p$ - $d$ -гибридизации. Также наблюдается заметное перекрытие  $4s$ -орбиталей Zn с  $4p$ -орбиталями Se. При учете локального взаимодействия  $U$  расстояние между  $4p$ (Se)- и  $3d$  (Zn)-состояниями в спектре плотности  $\rho(E)$  увеличивается за счет смещения плотности состояний  $3d$  (Zn) и, соответственно,  $p$ - $d$ -гибридизация ослабляется. Можно ожидать, что ослабление  $p$ - $d$ -гибридизации может привести к уменьшению количества заряда электронов в области середины связи Zn-Se, определяющего силу ковалентной связи между атомами. На рис. 4 представлена разница плотностей валентного заряда  $\rho_v(r)$ , где  $r$  — расстояние от атома Zn до атома Se, при учете  $U$  и без  $U$ . Видно, что, начиная от примерно середины связи Zn-Se и до атома Se, происходит уменьшение валентного заряда при учете локального кулоновского взаимодействия  $U$ . Уменьшение заряда может свидетельствовать об ослаблении ковалентной составляющей межатомной связи Zn-Se, что может привести к некоторому уменьшению оптических частот ТО и ЛО во всей зоне Бриллюэна (рис. 1 и 2) при учете взаимодействия  $U$  по сравнению с приближением PAW без учета  $U$ .

#### 4. Заключение

Учет сильного кулоновского взаимодействия коррелированных электронов  $3d$ (Zn) в кристалле ZnSe привел к уменьшению частот оптических фононов и продольного акустического фонона, но к увеличению частот поперечных акустических фононов. Изменение акустических фононов объяснено изменением упругих модулей кристалла, в то время как уменьшение частот оптических фононов обусловлено ослаблением  $p$ - $d$ -гибридизации орбиталей  $3d$ (Zn) и  $4p$ (Se).

#### Список литературы

- [1] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M.J. Ronzenberg. Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [2] G. Onida, R. Reining, A. Rubio. Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2001).
- [3] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Cond. Matter **9**, 767 (1997).
- [4] R. Resta, A. Baldereschi. Phys. Rev. B **24**, 4839 (1981).
- [5] J.W. Kremer, K.H. Weyrich. Phys. Rev. B **40**, 9900 (1989).
- [6] A.D. Corso, S. Baroni, R. Resta, S. Gironcoli. Phys. Rev. B **47**, 3588 (1993).
- [7] A.K. Agrawal, P.S. Yadav, S. Agrawal. Phys. Rev. B **50**, 14881 (1994).
- [8] A.V. Postnikov, O. Pages, J. Hugel. Phys. Rev. B **71**, 115 206 (2005).
- [9] Y. You, J. Zhou, H. Han, C. Zhang, T. Cai, C. Song, T. Gao. J. Alloys & Comp. **471**, 492 (2009).
- [10] D.M. Popova, B.N. Mavrin, A.V. Solov'yov. Int. J. Mod. Phys. **23**, 3845 (2009).

- [11] R.K. Kremer, M. Cardona, R. Lauck, G. Siegle, A.H. Romero. Archive:1112.212v1 [cond-mat. Mtrl-sci] 9 Dec 2011.
- [12] <http://www.abinit.org>.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [14] P. Blochl. Phys. Rev. B **50**, 17 953 (1994).
- [15] M. Trullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188(1976); *ibid*, **16**, 1748 (1977).
- [17] R. Weidemann, H.-E. Gumlich, M. Kupsch, H.U. Middelman, U. Becker. Phys. Rev. B **45**, 1172 (1992).
- [18] X. Gonze, C. Lee. Phys. Rev. B **55**, 10 355 (1997).
- [19] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
- [20] M. Cococcioni, S.de Gironcoli. Phys. Rev. B **71**, 035 105 (2005).
- [21] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, K. Kunc. Phys. Lett A **36**, 376 (1971).
- [22] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967). 385 с.
- [23] R. Hill. Proc. Phys. Soc. A **65**, 349 (1952).
- [24] Т.А. Иванова, Б.Н. Маврин. Кристаллография. В печати. (2013).
- [25] B.H. Lee. J. Appl. Phys. **41**, 2988 (1970).