

10,03

## Влияние давления на фононные спектры и упругие свойства орторомбического GeSe

© Ф.М. Гашимзаде<sup>1</sup>, Д.А. Гусейнова<sup>1</sup>, З.А. Джахангирли<sup>1,2</sup>, Б.Г. Мехтиев<sup>1</sup>, Г.С. Оруджев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Азербайджанский технический университет,  
Баку, Азербайджан

E-mail: cahanzakir@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 2 августа 2013 г.  
В окончательной редакции 3 октября 2013 г.)

Методом функционала плотности с использованием пакета программ ABINIT рассчитаны барические зависимости фононных частот центра зоны Бриллюэна, а также упругих постоянных для соединения GeSe. Проведено сравнение с имеющимися в литературе результатами теоретических расчетов и измерений зависимостей частот комбинационного рассеяния от давления. Расчеты показывают, что при давлении около 29 GPa происходит непрерывный фазовый переход от простой к орторомбической базоцентрированной решетке.

### 1. Введение

Современная микроэлектроника основана на использовании тонких пленок, выращенных на различных подложках. При этом несовпадение постоянных решетки приводит к сжатию или растяжению в пленках. Кроме того, из-за разницы коэффициентов теплового расширения подложки и пленки появляются двухосное и гидростатическое напряжения. Под действием приложенного давления структурные параметры решетки и электронные свойства кристаллов существенно изменяются, и это следует учитывать при разработке различных устройств. Таким образом, исследование влияния давления на структурные, упругие и электронные параметры соединений представляет практический интерес.

Ранее расчеты зависимости некоторых фононных частот соединения GeSe от гидростатического давления были проведены в [1,2]. Авторы указанных работ провели также экспериментальные исследования зависимостей структурных параметров и одной низкочастотной КР-активной (КР — комбинационное рассеяние) сдвиговой моды  $A_g$  в GeSe от давления. В результате исследований авторы пришли к выводу, что метод функционала плотности не только адекватно описывает равновесные структурные и колебательные свойства сильно анизотропного соединения GeSe, но и эффективно предсказывает детали индуцированных давлением изменений элементарной ячейки и положений атомов. Однако в этих работах теоретический расчет барической зависимости сдвиговой моды  $A_g$  был проведен в приближении жесткого слоя. Результаты расчетов показывают, что данное приближение плохо описывает зависимость межслоевых мод от давления.

Влияние гидростатического давления на спектры КР соединения GeSe исследовано и в экспериментальной работе [3]. Барическая зависимость спектров КР GeSe

была изучена до давления 7 kbar. Обнаружено большое различие барических коэффициентов для низкочастотных межслоевых колебаний и внутрислоевых мод решеточных колебаний.

Таким образом, исследование изменений частот внутри- и межслоевых колебательных мод в зависимости от давления требует более детального изучения. В настоящей работе проведены более подробные расчеты влияния гидростатического давления на инфракрасные (ИК) и КР-активные фононы GeSe, включая и расчет компонент тензора упругих модулей.

### 2. Кристаллическая структура и метод расчета

Как известно, четыре соединения группы  $A^4B^6$  (GeS, GeSe, SnS, SnSe) обладают орторомбической структурой кристаллической решетки, близко связанной со структурой черного фосфора. При атмосферном давлении кристаллическая структура слоистая. Пространственная группа симметрии  $P_{nma}(D_{2h}^{16})$  [4]. Все атомы находятся в позиции (4c); координаты атомов (в долях параметров элементарной ячейки) задаются следующим образом:  $\pm(x; 1/4, z)$  и  $\pm(1/2 - x, 3/4, 1/2 + z)$ , где  $x$  и  $z$  — позиционные параметры катионов и анионов.

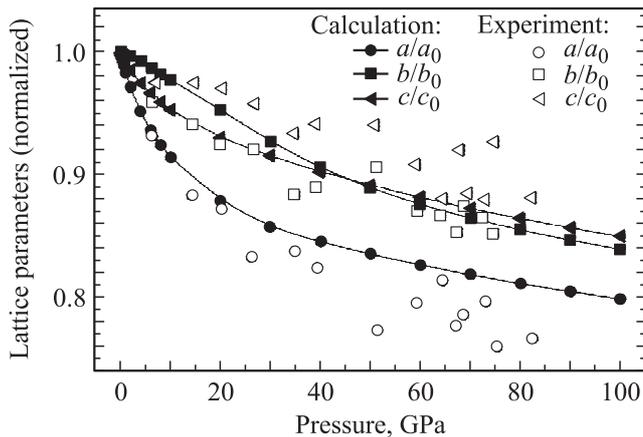
Элементарная ячейка кристалла содержит восемь атомов, расположенных в двух слоях, состоящих каждый из четырех атомных плоскостей в последовательности катион—анион—анион—катион.

В настоящей работе расчеты проводились из первых принципов на основе теории функционала плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциала на базе плоских волн, реализованного в пакете программ ABINIT [5].

В наших расчетах обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плот-

Структурные параметры GeSe при нулевом давлении и температуре

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$x_A$	$z_A$	$x_B$	$z_B$	Лит. ссылка
Теория	4.305	3.76	10.568	0.1109	0.1173	0.4942	0.8550	Наст. раб.
Эксперимент	4.388	3.833	10.825	0.1115	0.1211	0.502	0.8534	[4]
	4.38	3.82	10.79	0.106	0.121	0.503	0.852	[9]
	4.381	3.834	10.847	0.110	0.124	0.504	0.844	[2]



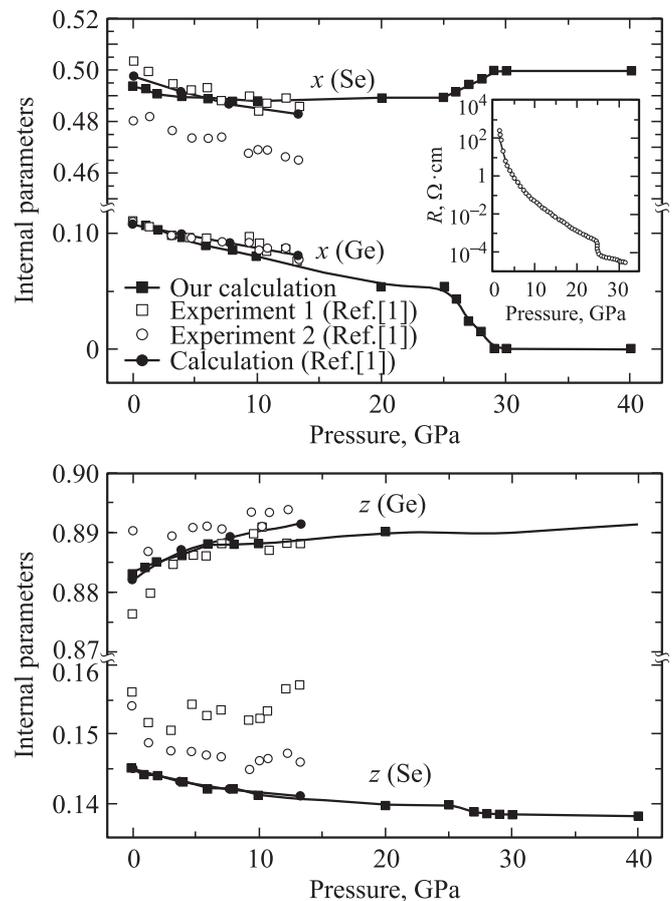
**Рис. 1.** Зависимости нормированных параметров решетки GeSe от гидростатического давления. Темные символы соответствуют расчетным значениям, светлые символы — экспериментальным данным, заимствованным из работы [1]. Сплошные линии соответствуют наилучшей подгонке расчетных данных.

ности (LDA) по схеме [6]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Хартвигсена–Гоэдеккера–Хатгера [7]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с максимальной кинетической энергией до 80 Ry, которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлено с помощью разбиения  $4 \times 4 \times 4$  со сдвигом от начала координат согласно схеме Монкхорста–Пака [8]. 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  $10^{-8}$  Ry/Bohr. Затем с использованием программы ANADDB из пакета AVINIT [5] путем Фурье-преобразования были определены межатомные силовые постоянные в конфигурационном пространстве. Полученные таким образом силовые константы были затем использованы для вычисления фоновых мод в произвольных точках зоны Бриллюэна.

Теоретико-групповой анализ предсказывает наличие двенадцати КР-активных мод и семи ИК-активных мод. В КР-спектрах активность проявляют моды  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ , тогда как в ИК-спектрах проявляются моды с симметрией  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ . Мода  $A_u$  не активна в однофононных ИК- и КР-спектрах.

Для корректного расчета колебательных спектров кристаллов необходимо исходить из равновесных значений постоянной решетки и координат атомов в ней, и поэтому нужно выполнить оптимизацию структурных параметров.

Полученные теоретические значения структурных параметров для GeSe при нулевом давлении и температуре приведены в таблице. С учетом того, что обычно использование приближения LDA приводит к небольшому занижению параметров решетки, оптимизированные и экспериментальные значения параметров решетки хорошо согласуются друг с другом. Эта же процедура повторялась для каждого заданного значения давления.



**Рис. 2.** Зависимости структурных параметров от давления. На вставке показана зависимость электрического сопротивления GeSe от давления [10].

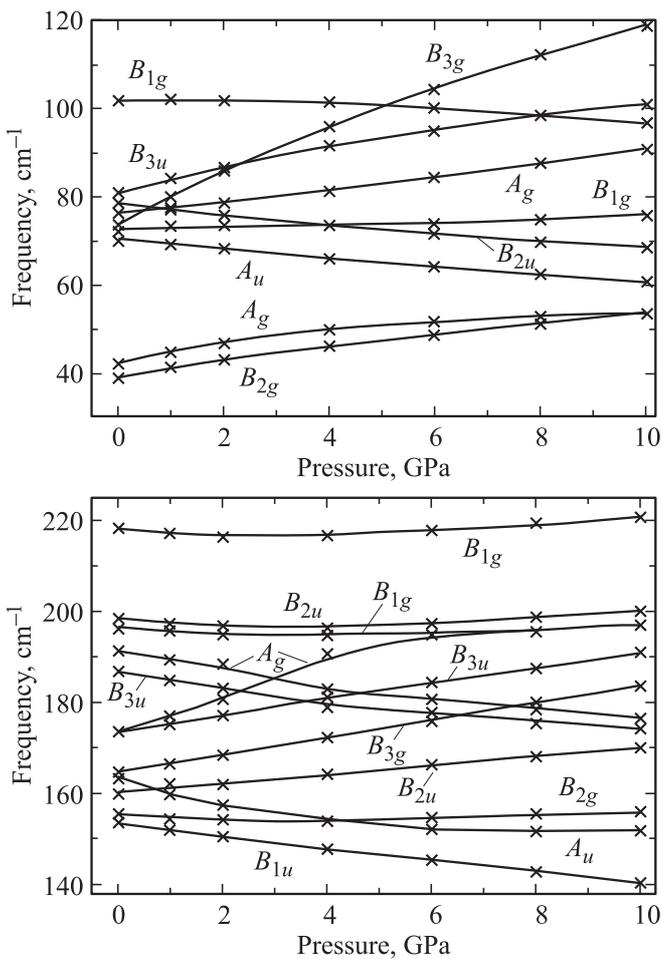


Рис. 3. Зависимости фоновых частот центра зоны Бриллюэна от давления.

Полученные результаты приведены на рис. 1 и 2. Для сравнения на этих рисунках показаны экспериментальные результаты [1].

На рис. 3 представлены зависимости фоновых частот центра зоны Бриллюэна от давления. К сожалению, экспериментальные барические зависимости фоновых частот известны только для моды  $A_g$ . Сопоставление с ней приведено на рис. 4. На рис. 5 показаны барические зависимости упругих модулей кристалла GeSe. Экспериментальные данные по упругим постоянным GeSe в литературе, насколько нам известно, отсутствуют.

### 3. Обсуждение результатов

Из рис. 4 видно, что теоретическая зависимость частоты фоновой моды  $A_g$  довольно хорошо согласуется с экспериментальной. При этом следует учесть, что наши результаты относятся к нулевой температуре и, следовательно, частоты несколько выше, чем экспериментально измеренные при комнатной температуре. Кроме того, мы сопоставили барические коэффициенты для нескольких мод, экспериментально исследованных

в [3] при низких давлениях. Для низкочастотной  $A_g$ -моды с частотой  $39\text{ cm}^{-1}$  получено хорошее согласие: экспериментальное значение равно 7, а теоретическое равно 6.5. Для моды  $A_g$  с частотой  $174\text{ cm}^{-1}$  экспериментальное значение равно 2.9, а теоретическое равно 2. Хуже обстоит дело с модами  $A_g$  с частотой  $188\text{ cm}^{-1}$  и с модой  $B_{3g}$  с частотой  $151\text{ cm}^{-1}$ . Здесь в противоположность характеру экспериментальной зависимости наблюдается убывание частоты с давлением. В настоящее время мы не можем объяснить такое различие. На рис. 6 показана зависимость объема элементарной ячейки кристалла от гидростатического давления. В работе для расчета упругих постоянных был использован метод DFPT (density functional perturbation theory), который позволяет определить вторые производные полной энергии по отношению к деформации и таким образом позволяет непосредственно рассчитать упругие постоянные. Орторомбические кристаллы характеризуются девятью независимыми упругими постоянными. С другой стороны, мы сравнили значения диагональных компонент

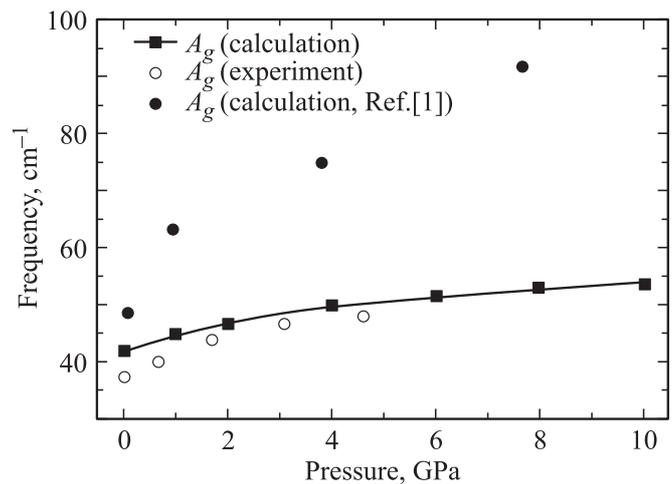


Рис. 4. Зависимость сдвиговой фоновой моды  $A_g$  от гидростатического давления.

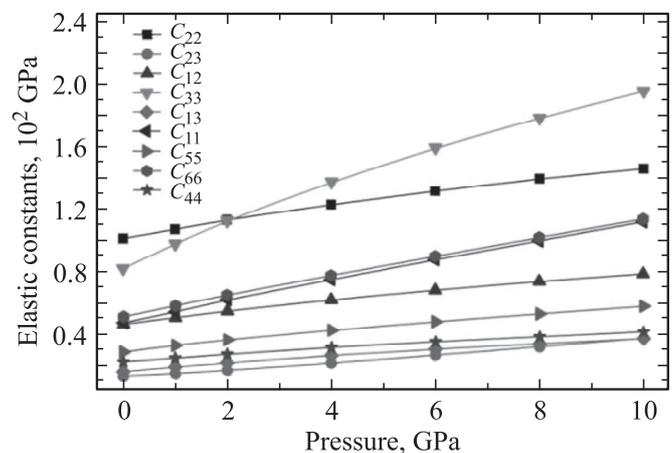


Рис. 5. Зависимости упругих постоянных от давления.

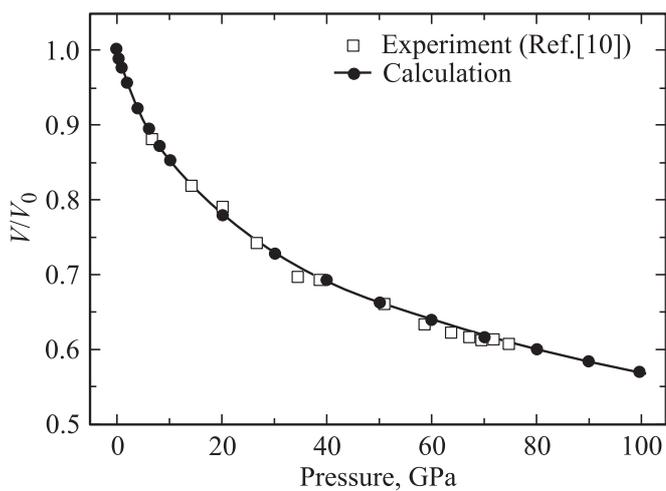


Рис. 6. Зависимость объема элементарной ячейки кристалла GeSe от давления.

тензора упругих модулей с рассчитанными по наклону акустических ветвей скоростями продольных и поперечных звуковых волн и нашли, что они согласуются с максимальным отклонением 4%. Из рис. 1 видно, что зависимость относительного сжатия от давления для направления, перпендикулярного слоям, оказывается более слабой, чем ожидалось. На это обстоятельство впервые обратили внимание авторы [1]. Именно это обстоятельство привело авторов к заключению, что слоистость в кристалле GeSe слабо выражена. Рассчитанные модули Юнга для каждого кристаллографического направления показывают, что действительно сжимаемость в направлении оси  $c$ , перпендикулярном слоям, меньше, чем в направлении вдоль кристаллографической оси  $a$ , хотя и больше, чем в направлении кристаллографической оси  $b$ . Такая же аномалия наблюдается и для скоростей продольного звука в этих направлениях. Скорость звука в направлении, перпендикулярном слоям, оказывается выше, чем в направлении оси  $a$  вдоль слоя:  $v_a = 2733$  м/с,  $v_c = 3752$  м/с,  $v_b = 4141$  м/с.

Расчеты показывают, что при давлении около 29 GPa происходит фазовый переход от простой орторомбической к базоцентрированной орторомбической структуре. По-видимому, именно этим фазовым переходом обусловлен скачок электросопротивления, наблюдавшийся при 250 kbar в эксперименте [10]. Рис. 2 показывает изменение внутренних параметров  $x(\text{Ge})$  и  $x(\text{Se})$  с изменением давления. Резкое изменение  $x(\text{Ge})$  и  $x(\text{Se})$  около 29 GPa коррелирует с резким падением сопротивления при 250 kbar (см. вставку на рис. 2). Разница в давлении связана с тем, что проведенные расчеты относятся к нулевой температуре, а эксперименты проводились при комнатной температуре. Повышение температуры, естественно, увеличивает сжимаемость, что приводит к фазовому переходу при несколько более низких давлениях.

## 4. Заключение

В настоящей работе на основе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности исследован колебательный спектр GeSe под давлением и проведено сравнение с результатами экспериментальных [1–3] и теоретических работ [1,2]. Обнаружено, что частоты некоторых фононных мод уменьшаются с увеличением давления. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации ИК-спектров. Также исследованы зависимости упругих свойств и скоростей продольного и поперечного звука в GeSe от давления. Наши расчеты предсказывают возможность фазового перехода около 29 GPa из орторомбической фазы  $P_{nma}(D_{2h}^{16})$  в фазу  $C_{mcm}(D_{2h}^{17})$ . В последней все атомы находятся в позиции  $(4c)$  с координатами  $\pm(0, 1/4, z)$ . Высказано предположение, что ранее наблюдавшийся в эксперименте скачок проводимости GeSe при давлении 25 GPa связан именно с этим фазовым переходом.

## Список литературы

- [1] H.C. Hsueh, H. Vass, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain. Phys. Rev. B **51**, 16 750 (1995).
- [2] H.C. Hsueh, J. Crain. Phys. Status. Solidi B **211**, 365 (1999).
- [3] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, M. Cardona. Phys. Rev. B **16**, 2981 (1977).
- [4] H. Wiedemeier, H.G. Schnering. Z. Krist. **148**, 295 (1978).
- [5] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jallet. Comput. Mater. Sci. **25**, 478 (2002).
- [6] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter. Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- [7] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [8] H. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [9] J. Okazaki. Phys. Soc. Jpn. **13**, 1151 (1958).
- [10] A. Onodera, I. Sakamoto, Y. Fujii, N. Mori, S. Sugai. Phys. Rev. B **56**, 7935 (1997).