

Влияние гидростатического давления на статические и динамические свойства кристалла InSe: исследования из первых принципов

© К.З. Руцанский

Институт физики и химии твердого тела, Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина

E-mail: kr@iss.univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 27 марта 2003 г.)

Методом функционала плотности теоретически исследованы барические зависимости кристаллической структуры γ -InSe в диапазоне до 15 GPa. Установлено аномальное поведение барической зависимости параметров решетки в области от 7 до 11 GPa: повышение жесткости в направлении слабой связи и ее уменьшение в плоскости слоев. Отмечена немонотонная барическая зависимость толщины слоя. Получены численные значения, описывающие сжимаемость кристаллографических параметров. Приведены результаты теоретических исследований барических зависимостей частот колебаний в центре зоны Бриллюэна. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

1. Введение

Соединения халькогенидов индия обладают рядом интересных физических свойств и специфическим химическим строением, что является причиной неослабевающего внимания к ним на протяжении последнего столетия. По мере увеличения содержания индия в халькогенидах $\text{In}_2\text{X}_3 \rightarrow \text{InX} \rightarrow \text{In}_4\text{X}_3$ ($X = \text{Se}, \text{Te}$) наблюдается понижение симметрии и усложнение характеристик химических связей, что выражается, во-первых, в переходе катионов индия от трехвалентных (в In_2X_3) к разновалентным состояниям и, во-вторых, в усилении связей In–In [1]. Из этого ряда особо интенсивно исследуется соединение InSe. Повышенный интерес к этим материалам вызван потенциальными возможностями их применения в нелинейной оптике [2,3], в преобразователях солнечной энергии [4], в высокочувствительных оптических датчиках инфракрасного диапазона [5], в твердотельных источниках электрического тока [6,7] и высокочувствительных тензодатчиках [8]. Сильная анизотропия химической связи обуславливает возможность изменения их физических свойств путем интеркаляции [9]. Особо интересной с прикладной точки зрения выглядит возможность образования этим материалом высококачественных гетероконтактов, причем в равной мере как с применением ван-дер-ваальсовской эпитаксии [10–12], так и менее трудоемким механическим путем — приведением в прямой оптический контакт [13–17].

Помимо широкого спектра практического применения, эти объекты особо привлекательны также и с фундаментальной точки зрения. В последнем десятилетии появилось множество работ, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию влияния внешнего давления на их физические свойства. Основная цель этих экспериментов — лучшее понимание электронных свойств слоистых полупроводников, поскольку внешнее давление открывает дополнительные возможности управления анизотропией химической связи.

Поскольку электронная подсистема в основном определяет оптические и кинетические свойства материала, в литературе преобладает информация о барических зависимостях именно этих характеристик. Наличие в рассматриваемых объектах ван-дер-ваальсовского промежутка приводит к тому, что под влиянием внешнего давления внутри- и межслоевые взаимодействия проявляют себя совершенно разными способами. При достижении определенного давления эти отличия становятся не столь ярко выраженными (так называемая трехмеризация свойств слоистого кристалла [18]).

Несмотря на тот факт, что опубликованы результаты подробных исследований изменений оптических свойств (и как следствие — зонной структуры) под влиянием внешнего давления [19], диэлектрических свойств для кристаллов GaS, GaSe, InSe [20], спектров рентгеновского поглощения в InSe [21], а также колебательных спектров [22], нам не известны работы по первопринципным исследованиям влияния давления на динамические свойства и на структуру кристалла InSe. Отсутствие подробных рентгеноструктурных исследований трансформации структуры под давлением частично восполнено экспериментальной информацией, приведенной в [21], однако эти данные далеко не полные, хотя и сделали возможным проведение теоретических расчетов влияния давления на структуру спектра носителей зарядов в InSe [19].

Изучение вопросов интеркаляции, образования твердых растворов, механизмов прыжковой проводимости, упругих свойств и свойств определяющихся деформационными эффектами, а также вопросов выращивания монокристаллов и приготовления тонких пленок рассматриваемых составов требуют подробных сведений об изменении межатомных взаимодействий в столь сложных структурах под действием различного рода деформаций. Поэтому цель настоящей работы — провести из первых принципов теоретические исследования структурных трансформаций и изменений в колебательных свойствах кристалла InSe под влиянием внешнего гидростатического давления.

2. Кристаллическая структура InSe и ее барическая зависимость

Результаты рентгеноструктурных исследований строения кристалла InSe опубликованы в работах [23,24]. Известными поли типами этого кристалла являются гексагональные β -($D_{6h}^4, P6_3/mmc$), ε -($D_{3h}^1, P\bar{6}m2$) и тригональная γ -($C_{3v}^5, R3m$) модификации. Наиболее полно (как экспериментально, так и теоретически) изучен γ -политип. Это связано с тем, что выращенные методом Бриджмена соединения кристаллизуются в γ -модификации [23]. Ромбоэдрическая элементарная ячейка γ -InSe содержит две формульные единицы, которые формируют структуру одного слоя (рис. 1). Эта структура образуется согласно схеме Se–In–In–Se, где взаимодействие In–Se проявляет ионно-ковалентный характер, а субслои In–Se связаны между собой ковалентной связью In–In, которая перпендикулярна плоскости слоя. Согласно последним рентгеноструктурным исследованиям [24], структура каждого из субслоев несимметрична (слегка деформирована). Смещение слоев друг относительно друга в γ -модификации описывается вектором $\mathbf{t} = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/3$, где \mathbf{a} и \mathbf{b} — базисные векторы гексагональной ячейки. Параметры решетки и относительные координаты атомов в гексагональной установке приведены в табл. 1.

Согласно [25], γ -модификация при воздействии внешнего давления сохраняется вплоть до 10.5 GPa (при нормальной температуре), после чего испытывает переход первого рода в структуру типа каменной соли. NaCl-модификация проявляет металлический характер (в то время как γ -InSe при нормальных условиях — полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.35$ eV [26]). Сжимаемость γ -фазы носит сильно анизотропный характер: с одной стороны, наблюдается практически линей-

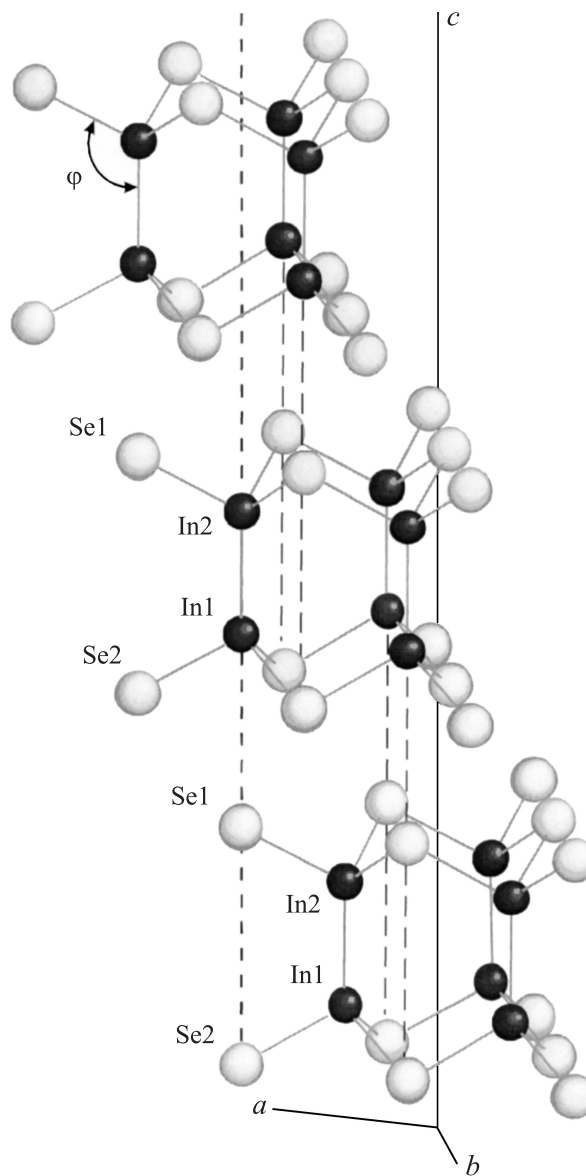


Рис. 1. Кристаллическая структура γ -InSe. Элементарная ромбоэдрическая ячейка содержит два атома In и два атома Se, образующих структуру одного слоя. Сплошными линиями изображены оси расширенной гексагональной ячейки, содержащей три слоя γ -InSe.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных [24] значений основных кристаллографических параметров

Атом		Эксперимент	Теория	Отклонение
Относительные координаты (x, y, z)	In1	0, 0, 0.00000	0, 0, 0.00043	
	In2	0, 0, 0.11102	0, 0, 0.11096	–0.05%
	Se1	0, 0, 0.82834	0, 0, 0.82864	–0.04%
	Se2	0, 0, 0.61666	0, 0, 0.61599	–0.11%
$a, \text{Å}$		4.002	3.953	–1.2%
$c, \text{Å}$		24.946	24.138	–3.2%
Расстояния и углы		Эксперимент	Теория	Отклонение
$d_{\text{In1-Se2}}, \text{Å}$		2.6258	2.5944	–1.2%
$d_{\text{In1-In2}}, \text{Å}$		2.7695	2.6678	–3.7%
$d_{\text{In2-Se1}}, \text{Å}$		2.6335	2.5935	–1.5%
$\angle \text{In1-In2-Se1}$		118.673°	118.344°	–0.27%
$\angle \text{In2-In1-Se2}$		118.364°	118.388°	0.02%

Примечание. Периоды ячейки и относительные координаты приведены в гексагональной установке.

ная зависимость при слабой сжимаемости параметра a , с другой — нелинейная зависимость при существенной сжимаемости вдоль оси c . В области 7 GPa начинают проявляться прогрессирующие и необратимые изменения в структуре, проявляющиеся как в спектрах оптического поглощения, так и в колебательных свойствах.

Наиболее новые исследования, посвященные изучению барических зависимостей локального окружения атома селена в кристалле InSe по данным рентгеновского поглощения, приведены в работе [21]. На наш взгляд, среди важных выводов этой работы, позволяющих провести сравнение с полученными теоретическими результатами, можно выделить следующее.

Барическая зависимость межатомных расстояний описывается уравнением состояния первого порядка [27]

$$d = d_0 \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right)^{-1/3B'_0}, \quad (1)$$

где d_0 — межатомное расстояние при нормальных условиях; B_0 — модуль объемной упругости; B'_0 — его барическая производная.

Зависимость расстояния In–Se от давления (до значения 7.1 GPa) описывается следующими параметрами: $d_0 = 2.634 \text{ \AA}$, $B_0 = 116 \pm 20 \text{ GPa}$ при $B'_0 = 5$. Выше 7.1 GPa расстояние увеличивается практически прыжком и при 10 GPa составляет величину порядка 2.7 \AA. Зависимость параметра a гексагональной решетки от давления значительно сильнее ($B_0 = 44 \text{ GPa}$ при $B'_0 = 5$). Вычисленное при 10 GPa значение угла In–In–Se составляет 121.4° (соответствующее значение при нормальных условиях — 118.7°).

3. Метод

Исследования основного состояния и колебательных свойств проведены с использованием приближения плоских волн в теории функционала плотности [28]. Использовались нелокальные нормосохраняющие *ab initio* псевдопотенциалы в форме [29]. В качестве валентных электронов использовались электронные конфигурации $5s^25p^1$ и $4s^24p^4$ соответственно для атомов индия и селена. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в локальном приближении в параметрической форме [30], воспроизводящей точные результаты квантово-механических исследований однородного электронного газа [31]. Нелокальность псевдопотенциалов учитывалась компонентами для s -, p - и d -каналов. В качестве локальной компоненты использован s -канал соответствующего псевдопотенциала. Нелинейный характер обменно-корреляционного взаимодействия валентных электронов с электронами атомного остова и релятивистские эффекты для остоновых электронов учитывались в псевдопотенциале. Спин-орбитальное взаимодействие в приведенных расчетах не рассматривалось.

Исследования проведены с использованием программного пакета ABINIT [32], в котором реализован эффективный алгоритм [33] быстрого преобразования Фурье для преобразования волновых функций между прямым и обратным пространством, адаптированный для вычисления самосогласованного потенциала методом сопряженных градиентов [34,35], а также алгоритмы теории возмущений для исследования динамических свойств кристалла [36,37].

Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) производилось методом специальных точек [38]. Использовались шесть точек в неприводимой части ЗБ. Базис плоских волн ограничивался максимальной кинетической энергией 20 Ry. Проведены исследования достаточности выбранного базиса. Так, учет 19 специальных точек

интегрирования и выбор максимальной кинетической энергии 30 Ry приводит к изменениям в результатах исследований колебательных мод не более чем на 0.5 cm^{-1} . Таким образом, исследования проводились в области сходимости.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Статические свойства. Расчет зависимости полной энергии системы InSe производился в диапазоне изменений объема элементарной ячейки до 60% от экспериментального значения, равному 115.29 \AA^3 . Результаты этих исследований приведены на рис. 2.

Зависимость $E(V)$ хорошо описывается уравнением состояния первого порядка [27]

$$E = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2)$$

с такими значениями параметров: равновесный объем $V_0 = 108.9 \text{ \AA}^3$, $B_0 = 29 \text{ GPa}$, $B'_0 = 6.2$. Если зафиксировать $B'_0 = 5$, то параметры V_0 и B_0 равны соответственно 108.47 \AA^3 и 34 GPa.

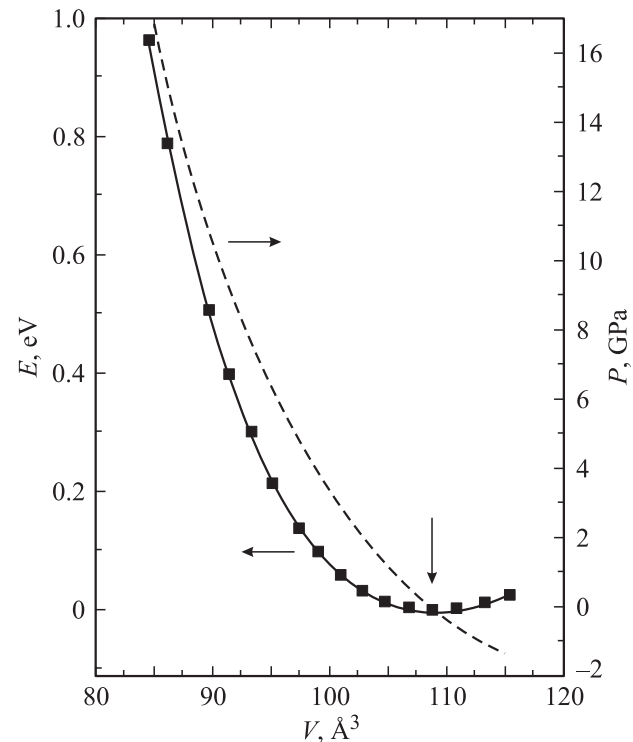


Рис. 2. Зависимости $E(V)$ и $P(V)$. Вертикальной стрелкой отмечено положение теоретически рассчитанной равновесной конфигурации. Символами отмечены расчетные значения зависимости $E(V)$, которая аппроксимирована уравнением (2) состояния первого порядка (сплошная линия). Штриховая линия — зависимость $P(V)$.

Расчетное значение равновесного объема отличается от экспериментального (при 300 К [24]) на 5.5%, что типично при использовании локального приближения для обменно-корреляционных взаимодействий. Сравнение основных кристаллографических параметров для расчетной равновесной конфигурации и соответствующих экспериментальных значений приведено в табл. 1. Видно, что относительные координаты воспроизводятся с хорошей точностью. Сокращение расчетных значений межатомных расстояний по отношению к соответствующим экспериментальным данным обусловлено сокращением периодов ячейки вследствие учета только локального приближения. Особенно влияние этого приближения сказывается на длине ковалентного взаимодействия In–In, для которого распределение валентной электронной плотности характеризуется значительной неоднородностью [39].

Отдельно рассмотрим барические зависимости основных кристаллографических параметров, которые представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, *a*, зависимости межатомных расстояний $d_{\text{In-In}}$ и $d_{\text{In-Se}}$ имеют монотонный характер и хорошо описываются уравнением вида (1) с такими параметрами: $B_{0\text{In-Se}} = 82$ ГПа, $B_{0\text{In-In}} = 57$ ГПа (B'_0 в обоих случаях равно пяти для адекватного сравнения с известной экспериментальной информацией). Хотя расчетное значение $B_{0\text{In-Se}}$ и отличается от экспериментального (116 ± 20 ГПа [21]), однако это несоответствие может быть объяснено немонотонной зависимостью экспериментальных значений $d_{\text{In-Se}}(P)$ в области давлений около 4 ГПа (кривая 3 на рис. 3, *a*). Значение 116 ГПа получено путем усреднения экспериментальных значений вплоть до 7 ГПа, в то время как в области до 4 ГПа эта зависимость является более крутой, чем усредненная. Следовательно, область низких давлений должна описываться меньшим значением $B_{0\text{In-Se}}$. Как видно из рис. 3, *a*, расчетный наклон в барической зависимости рассматриваемой длины связи повторяет экспериментальные данные до величины давления 3 ГПа, несмотря на некоторую погрешность в определении самой длины связи.

Барическая зависимость длины межатомного расстояния In–In описывается параметром $B_{0\text{In-In}}$ меньшим, чем взаимодействие In–Se, что указывает на низкую жесткость этой связи. Этот факт полностью согласуется с результатами по исследованию динамики решетки в этом кристалле [40], согласно которым силовая постоянная связи In–Se превышает соответствующее значение для пары In–In.

Параметр a гексагональной ячейки демонстрирует плавную барическую зависимость вплоть до 7 ГПа, описываемую модулем объемной упругости $B_0 = 44$ ГПа (рис. 3, *b*). Этот результат точно согласуется с экспериментальным значением. Однако в области давлений от 7 до 11 ГПа расчетная барическая зависимость становится сильнее. Эта особенность проявляется также и в зависимости угла α ромбоэдрической ячейки (рис. 3, *c*) в виде уменьшения значений в указанном диапазоне давлений.

Расстояние между атомами селена, принадлежащими разным слоям, монотонно убывает во всем исследуемом диапазоне давлений и хорошо описывается уравнением (1) с параметрами $B_0 = 9$ ГПа, $B'_0 = 3.8$ (соответственно $B_0 = 7.3$ ГПа при $B'_0 = 5$, однако со значительно большей погрешностью).

Как и следовало ожидать, модуль объемной упругости для барической зависимости оси c гексагональной ячейки значительно меньше, чем для параметра a . Барическая зависимость вектора c в области давлений от 7 до 11 ГПа имеет немонотонный характер, оставаясь практически неизменной в указанном диапазоне. Следует полагать, что основное уменьшение объема элементарной ячейки в этой области изменений давления осуществляется за счет сокращения периода a . Однако выше 11 ГПа ход барической зависимости восстанавливается, сохраняя монотонное убывание периода c .

Значительный нелинейный характер наблюдается в барической зависимости расчетной толщины слоя (или, что то же самое, расстоянии между принадлежащими одному слою атомами селена, см. рис. 3, *d*). В области давлений до ~ 1.5 ГПа это расстояние практически неизменно, однако при ~ 2 ГПа оно резко увеличивается и далее монотонно убывает вплоть до ~ 7 ГПа. Выше этого давления толщина слоя увеличивается почти до равновесного значения (при давлении ~ 11 ГПа), после чего опять убывает. Особенности при подобных значениях давления можно также обнаружить и в барической зависимости угла φ между связями In–In и In–Se (рис. 1). Как видно из рис. 3, *c*, зависимость угла φ хотя и монотонна, однако далека от линейной, как предполагалось в работе [19]. Расчетное значение φ при 10 ГПа составляет 121.1° (оцененное экспериментальное значение — 121.4° [24]). При равновесных условиях $\varphi = 118.4^\circ$ (экспериментальное при 300 К — 118.7°). Сравнивая характер зависимостей $d_{\text{Se-Se}}(P)$ и $\varphi(P)$, можно утверждать, что увеличение толщины слоя имеет место в областях сильного роста угла φ , наблюдающихся около 2 ГПа и от 7 до 11 ГПа. Именно благодаря сильным изменениям этого угла на фоне монотонных сокращений межатомных расстояний In–Se и In–In наблюдается утолщение слоя.

Таким образом, в области экспериментально наблюдаемого фазового превращения (7–11 ГПа) расчетные значения периодов a и c проявляют аномальное поведение, заключающееся в смягчении решетки в направлении сильной связи и ужесточении в направлении, перпендикулярном к слоям.

Возможный механизм индуцированного давлением фазового перехода в InSe обсуждается в работе [21], где предложен следующий путь эволюции структуры при фазовом превращении в NaCl-модификацию. При давлении около 7 ГПа и комнатной температуре экспериментальные данные (см. [21] и ссылки в ней) указывают на возникновение локальных колебаний и увеличение числа свободных носителей заряда. Эти необратимые явления связываются с разрывом связи In–In, т.е. с

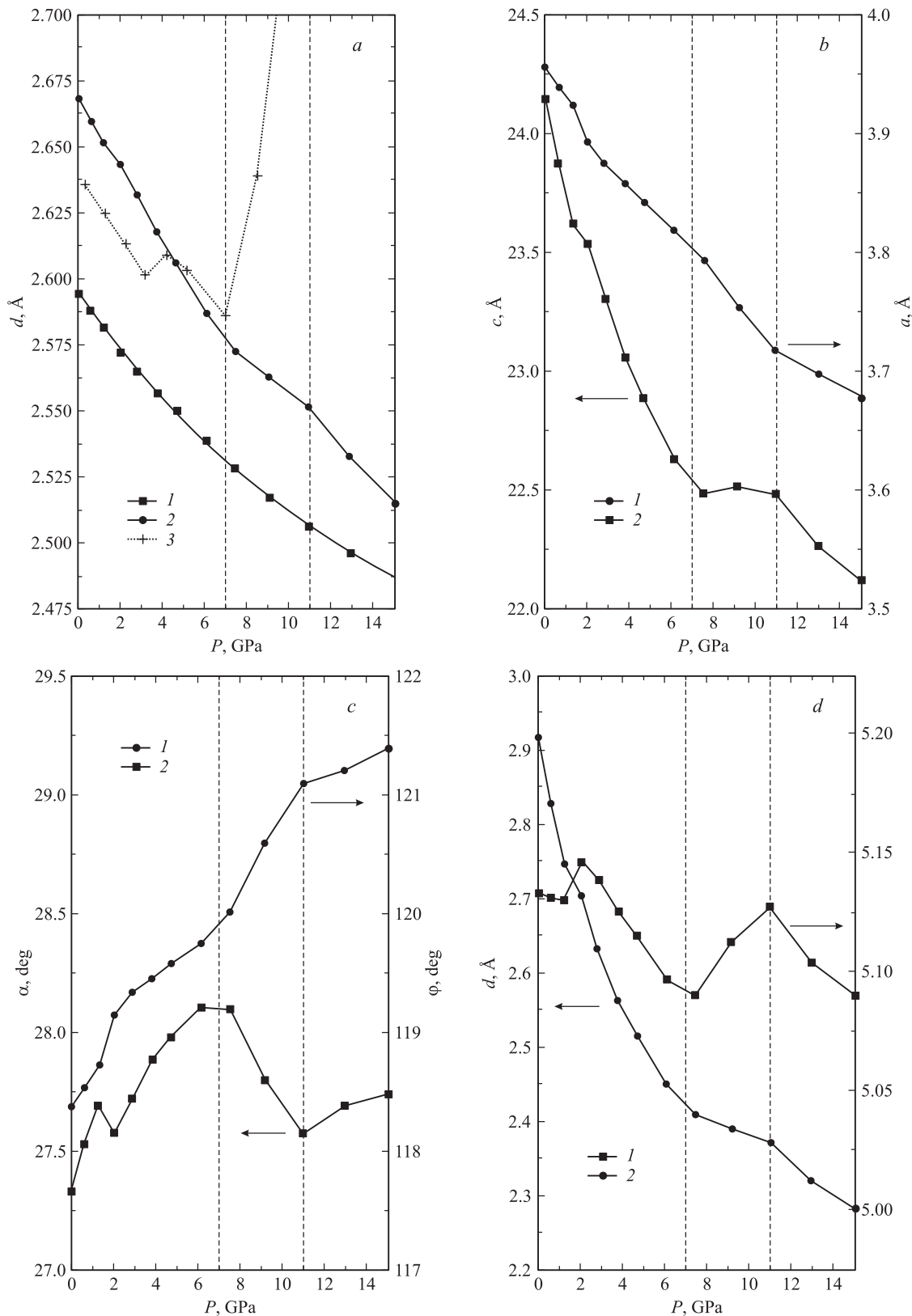


Рис. 3. Барические зависимости основных кристаллографических параметров γ -InSe. Штриховыми линиями выделена область давлений от 7 до 11 ГПа, в которой наблюдаются особенности, сопровождающиеся структурными изменениями. *a* — барические зависимости межатомных расстояний: 1 — расстояние $d_{\text{In-Se}}$; 2 — расстояние $d_{\text{In-In}}$; 3 — экспериментальная [21] зависимость расстояния $d_{\text{In-Se}}$. *b* — барические зависимости параметров ячейки в гексагональной установке: 1 — зависимость параметра a ; 2 — параметра c . *c* — барические зависимости: 1 — угла φ ; 2 — угла между базисными векторами элементарной ячейки α в ромбоэдрической установке. *d* — барические зависимости параметров слоя: 1 — толщина слоя; 2 — расстояние между соседними слоями.

образованием дефектных состояний. С ростом давления концентрации свободных носителей заряда увеличивается, что объясняется увеличением числа разорванных связей In–In. Оценки показывают, что при достижении давления 10 GPa на 10 элементарных ячеек приходится одно дефектное состояние. Выше этого давления материал испытывает преобразование во всем объеме с образованием структуры типа NaCl. Важную роль в этих процессах играют колебания атомов. Так, отжиг при температуре 250°C и давлении уже только 4 GPa приводит к исходным трансформациям в структуре [22]. Поскольку в теории функционала плотности свойства основного состояния получены при температуре абсолютного нуля, наши исследования не позволили зафиксировать структурное превращение. Однако наблюдаемые аномальные поведения в барических зависимостях основных кристаллографических параметров, по-видимому, способствуют образованию дефектов вследствие колебаний атомов, имеющих место при отличной от нуля температуре.

Отметим, что давление 10 GPa отвечает 16% уменьшению равновесного объема, что также хорошо согласуется с экспериментальным значением сокращения объема при фазовом переходе, составляющем 14.8% [25].

4.2. Динамические свойства. Проведенные в работе [22] экспериментальные исследования барических зависимостей спектров комбинационного рассеяния света являются независимым подтверждением наличия структурных изменений в InSe, вызванных влиянием гидростатического давления. Как уже отмечалось, помимо колебательных мод, наблюдаемых в кристалле γ -InSe при нормальных условиях, в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдается дополнительное колебание с частотой около 165 cm^{-1} , возникающее при давлении выше 7 GPa и сохраняющееся также после снятия давления (с соответствующим уменьшением частоты, см. рис. 4). Возникновение этой моды связывается с локальными колебаниями, отвечающими структурным дефектам, которые способствуют фазовому превращению при давлении ~ 10 GPa [25].

Теоретический анализ влияния давления на колебательный спектр в работе [22] не производился. С целью определения симметрии мод и идентификации двухфононных процессов в работе [22] приводятся результаты расчета дисперсии фононов в модели жестких ионов [41]. В работе [11], посвященной изучению интерфейсных мод для гетероперехода InSe/Si(111)(1×1)-H, приводятся результаты исследований фононного спектра кристалла InSe, выполненные из первых принципов. Однако, насколько нам известно, в литературе отсутствует информация о подобных исследованиях барических зависимостей колебательных мод. Располагая соответствующей экспериментальной информацией, мы провели такие исследования с целью получить дополнительные сведения, подтверждающие достоверность рассчитанных статических характеристик.

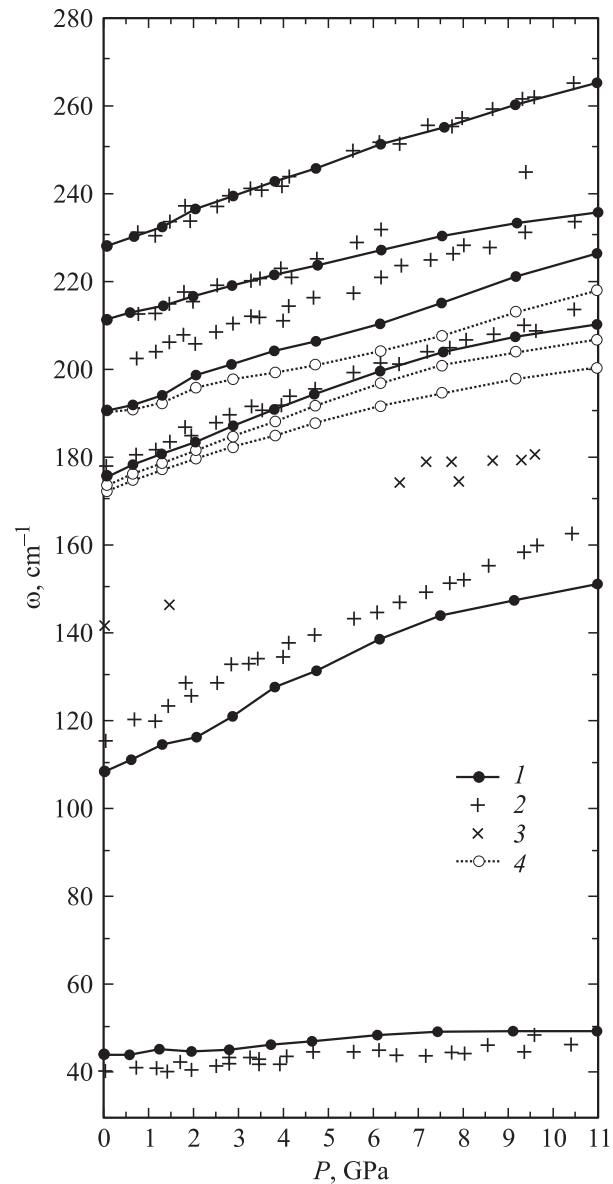


Рис. 4. Сравнение теоретических и экспериментальных [22] зависимостей частот колебаний кристалла γ -InSe от внешнего гидростатического давления. 1 — расчетные значения экспериментально наблюдаемых (символы 2) колебательных мод; 3 — экспериментальные значения частоты дополнительной моды, возникающей при давлении 7 GPa и сохраняющейся после декомпрессии; 4 — расчетные значения экспериментально не наблюдаемых мод.

Результаты этих исследований представлены в табл. 2 и на рис. 4. В качестве исходной использована равновесная конфигурация, отвечающая минимуму зависимости $E(V)$. Как следует из результатов сравнения (табл. 2), наблюдается хорошее совпадение расчетных значений частот колебаний и их барических зависимостей с соответствующими экспериментальными данными.

Несмотря на хорошее воспроизведение низкочастотной жесткоколебательной моды E , отвечающей сколь-

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных значений частот колебаний в кристалле γ -InSe

Источник	E	E	E	E_{TO}	E_{LO}	A_{TO}	A_{LO}	A
Наши исследования, ω (см ⁻¹)	43.68	108.10	172.46	175.18	210.63	189.47	190.0	227.21
[42]				178	212	190	199	
[43]				173	205	191	199	
[44]				178	210	189	198	
[45]				178	214	202	203	
[22]	40.3	115.8		177	208.2		199.7	226.3
	Колебания слоев			Внутрислоевые колебания				
$\partial\omega/\partial P$ (см ⁻¹ /GPa) [22]	0.68 ±0.24	5.41 ±0.28		4.27 ±0.24	3.60 ±0.15		3.32 ±0.22	4.33 ±0.20
$\partial\omega/\partial P$ (см ⁻¹ /GPa) наши исследования	0.84	5.45		4.45	2.97		3.99	4.23
$\partial^2\omega/\partial P^2$ (см ⁻¹ /GPa ²) [22]	-0.01 ±0.02	-0.10 ±0.03		-0.9 ±0.02	-		-0.01 ±0.02	-0.06 ±0.02
$\partial^2\omega/\partial P^2$ (см ⁻¹ /GPa ²) наши исследования	-0.02	-0.11		-0.10	-0.06		-0.07	-0.07

зьящим смещениям слоев друг относительно друга, частота аналогичной моды A , описывающей противоположные смещения слоев как целого вдоль направления слабой связи, немного занижена. Это несоответствие может быть объяснено применением локального приближения, не описывающего ван-дер-ваальсовское взаимодействие. По-видимому, дополнительный учет ван-дер-ваальсовского притяжения, имеющего место при взаимодействии слоев, должен проявиться в несколько большей жесткости межслоевой силовой постоянной и привести расчетное значение в полное соответствие с экспериментальным. Другим объяснением может выступать тот факт, что расчетные значения получены при температуре абсолютного нуля, а экспериментальные данные — при комнатной температуре. Поскольку рассматриваемой моде свойствен сильный ангармонизм (как следует из зависимостей, представленных на рис. 4, а также соответствующего значения $\partial\omega/\partial P$, см. табл. 2), заниженное значение моды A может быть объяснено и с этой точки зрения.

Наряду с хорошим воспроизведением экспериментальных данных в остальных случаях обращает на себя внимание заниженное на 8–10 см⁻¹ значение продольной моды A , отвечающей противоположным смещениям субслоев In–Se друг относительно друга в направлении слабой связи. Расчетное значение LO–TO расщепления имеет порядок 1 см⁻¹. Результаты большинства экспериментальных работ хорошо воспроизводят величину расщепления ~ 9 см⁻¹. С другой стороны, в работе [45] экспериментально зафиксировано расщепление порядка 1 см⁻¹, хотя и при значении частоты TO моды 202 см⁻¹.

Расчетные барические зависимости колебательных мод хорошо воспроизводят экспериментальные данные.

Исключение составляют две рассмотренные моды, однако и они хорошо воспроизводят характер барической зависимости, сохраняя систематическое отклонение частоты от экспериментальных значений в сторону уменьшения энергии колебаний.

На рис. 4 также приведены барические зависимости экспериментально не наблюдаемых мод. E -мода, которая в равновесных условиях не проявляет LO–TO расщепления, с ростом давления расщепляется, и при 11 GPa величина расщепления составляет ~ 9 см⁻¹. Как следует из рис. 4, в области давлений от 3 до 7 GPa частота моды A_{TO} слабее возрастает с давлением, чем частота остальных колебаний. Поскольку частота этого колебания в основном определяется межатомным взаимодействием In–In между двумя субслоями In–Se, это наблюдение является косвенным подтверждением гипотезы, связывающей появление дефектных состояний с разрывами в связях In–In.

Следует обратить внимание на плавную и монотонную зависимость всех частот колебаний решетки от давления. Как следует из исследований, проведенных в простых моделях динамики решетки изучаемого кристалла (например, в простейшей цепочечной модели [40,41]), хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений частот колебаний достигается уже в модели аксиально-симметричных силовых постоянных, не учитывающих упругость изгиба валентной связи и определяющихся в основном жесткостью связей In–In, In–Se и ван-дер-ваальсовским взаимодействием между атомами селена, принадлежащим разным слоям. Поскольку указанные межатомные расстояния монотонно зависят от давления (как видно из кривых 1 и 2 рис. 3, а и кривой 2 рис. 3, d), соответственно плавно изменяются и частоты колебаний решетки.

В целом полученные результаты являются косвенным подтверждением достоверности приведенных в предыдущем разделе структурных изменений, обусловленных гидростатическим давлением.

5. Заключение

Проведены теоретические исследования зависимости структурных изменений в кристалле γ -InSe под действием гидростатического давления. Зависимость $E(V)$ хорошо описывается уравнением состояния первого порядка. Расчетное значение модуля объемной упругости структуры γ -InSe составляет 29 GPa при $B'_0 = 6.2$. Барические зависимости параметров решетки γ -InSe проявляют немонотонный характер в области давлений 7–11 GPa. Зависимость толщины слоя от давления также носит немонотонный характер, проявляя особенности при давлениях 2 GPa и в диапазоне 7–11 GPa.

Проведено исследование колебательных свойств кристалла, а также зависимости предельных частот колебаний решетки от внешнего гидростатического давления. Получены хорошие соответствия с известными экспериментальными данными.

Приведенные в работе результаты могут быть использованы как исходные для подробных теоретических исследований и при интерпретации экспериментальных данных по барическим зависимостям кристаллических параметров, электронных и колебательных свойств γ -InSe, исследованиям деформационного потенциала и т. д.

Список литературы

- [1] Л.И. Ман, Р.К. Караханян, Р.М. Имамов. Кристаллография **6**, 1166 (1974).
- [2] R.S. Putnam, D.G. Lancaster. Appl. Opt. **38**, 1513 (1999).
- [3] R.A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, T. Elsaesser. Appl. Phys. Lett. **75**, 1060 (1999).
- [4] J.P. Martinez, A. Segura, J.L. Waldes, A. Chevy. J. Appl. Phys. **62**, 1477 (1987).
- [5] В.Н. Катеринчук, М.Э. Ковалюк, А.Д. Огородник. Неорганические материалы **32**, 937 (1996).
- [6] C. Julien, M. Jouanne, P.A. Burre, M. Balkanski. Solid State Ionics **28-30**, 1167 (1988).
- [7] M. Balkanski, P. Gomes da Costa, R.F. Wallis. Phys. Stat. Sol. (b) **194**, 175 (1996).
- [8] В.В. Драгомерецкий, З.Д. Ковалюк, В.К. Кива, А.И. Сердюк. Применение слоистого полупроводникового кристалла InSe в качестве тензодатчика при исследовании деформации твердеющей смеси. А.с. СССР. № 178511.
- [9] P. Gomes da Costa, M. Balkanski, R.F. Wallis. Phys. Rev. B **43**, 7066 (1991).
- [10] M.O.D. Samara, A. Mauger, I. Devos. Phys. Rev. B **65**, 205 308 (2002).
- [11] V. Panella, A.L. Glebov, J.P. Toennis, C. Sébenne, C. Eckl, C. Adler, P. Pavone, U. Schröder. Phys. Rev. B **59**, 15 772 (1999).
- [12] E. Wisotzki, A. Klein, W. Jaegermann. Thin Solid Films **380**, 263 (2000).
- [13] E.P. Zaretskaya, V.F. Gremenok, Y.V. Rud, V.Y. Rud, I.V. Bodnar, K. Bente, W. Schmitz, I.A. Victorov, R.N. Bekimbetov, G. Kommichau. Diffusion and Defect Data. Part B Solid State Phenomena **80/81**, 293 (2001).
- [14] V.N. Katerinchuk, Z.D. Kovalyuk, T.V. Betsa, V.M. Kaminskii, V.V. Netyaga. Techn. Phys. Lett. **27**, 424 (2001).
- [15] Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud, E.I. Terukov. Semiconductors **34**, 677 (2000).
- [16] V.N. Katerinchuk, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, T.V. Betsa. Techn. Phys. Lett. **26**, 754 (2000).
- [17] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, А.Л. Огородник. ФТП **28**, 2096 (1994).
- [18] Ю.М. Оришин, И.М. Стахира. ФТП **10**, 2111 (1976).
- [19] F.J. Manjón, D. Errandonea, A. Segura, V. Munoz, G. Tobías, P. Ordejón, E. Canadell. Phys. Rev. B **63**, 125 330 (2001).
- [20] D. Errandonea, A. Segura, V. Munoz, A. Chevy. Phys. Rev. B **60**, 15 866 (1999).
- [21] J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Munoz, A. San Miguel. Phys. Rev. B **60**, 3757 (1999).
- [22] C. Ulrich, M.A. Mroginiski, A.R. Goni, A. Cantarero, U. Schwarz, V. Munoz, K. Syassen. Phys. Stat. Sol. (b) **198**, 121 (1996).
- [23] Л.И. Ман, Р.М. Имамов, С.А. Семилетов. Кристаллография **21**, 628 (1976).
- [24] J. Rigoult, A. Rimsky, A. Kuhn. Acta Crystallogr. B **36**, 916 (1980).
- [25] U. Schwarz, A.R. Goni, K. Syassen, A. Cantarero, A. Chevy. High Press. **8**, 396 (1991).
- [26] M. Balkanski, C. Julien, M. Jouanne. J. Power Sources **20**, 213 (1987).
- [27] F.D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [28] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [29] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [30] J.P. Perdew, Y. Wang. Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [31] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [32] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors (URL <http://www.pcpm.ucl.ac.be/abinit>).
- [33] S. Goedecker. SIAM J. of Scientific Computing **18**, 1605 (1997).
- [34] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [35] X. Gonze. Phys. Rev. B **54**, 4383 (1996).
- [36] X. Gonze. Phys. Rev. B **55**, 10 337 (1997).
- [37] X. Gonze, C. Lee. Phys. Rev. B **55**, 10 355 (1997).
- [38] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [39] P. Gomes da Costa, R.G. Dandrea, R.F. Wallis, M. Balkanski. Phys. Rev. B **48**, 14 135 (1993).
- [40] T. Ikari, S. Shigetomi, K. Hashimoto. Phys. Stat. Sol. (b) **111**, 477 (1982).
- [41] P. Brüesch. Phonons: Theory and Experiments. I. Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces. Springer-Verlag, Berlin (1982). 261 p.
- [42] C. Julien, M. Eddrief, M. Balkanski, A. Chevy. Phys. Rev. B **46**, 2435 (1992).
- [43] N.M. Gasanly, B.M. Yvadov, V.I. Taganov, E.A. Vinogradov. Phys. Stat. Sol. (b) **89**, K43 (1978).
- [44] K.R. Allakhverdiev, S.S. Babaev, E.Y. Salaev, M.M. Tagyev. Phys. Stat. Sol. (b) **96**, 177 (1979).
- [45] S. Jandl, M. Banville, J. Deslandes. Can. J. Phys. **59**, 198 (1981).