

# Ангармонизм колебаний кристаллической решетки монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

© З.И. Бадалова<sup>1</sup>, Н.А. Абдуллаев<sup>1,¶</sup>, Г.Х. Аждаров<sup>1</sup>, Х.В. Алигулиева<sup>1</sup>,  
С.Ш. Кахраманов<sup>1</sup>, С.А. Немов<sup>2</sup>, Н.Т. Мамедов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: abnadir@mail.ru

(Получена 25 сентября 2018 г. Принята к печати 3 октября 2018 г.)

Изучены температурные зависимости активных в рамановском (комбинационном) рассеянии частот  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2$  в слоистых монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Определен вклад теплового расширения в температурное изменение частот. Показано ослабление анизотропии упругих свойств в слоистых монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  за счет сильного спин-орбитального взаимодействия. Вычислены модовые параметры Грюнайзена для фононов  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$ . Установлены закономерности в зависимостях величин частот колебаний от масс атомов в слоистых монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

DOI: 10.21883/FTR.2019.03.47279.8987

## 1. Введение

Так как в реальных кристаллах потенциал взаимодействия между атомами имеет, как правило, анггармонический вид, частоты фононов  $\omega$  меняются с температурой  $T$ . Это изменение в общем виде записывается как

$$\frac{d\omega}{dT} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial\omega}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (1)$$

или

$$\frac{d\omega}{dT} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\chi} \left(\frac{\partial\omega}{\partial p}\right). \quad (2)$$

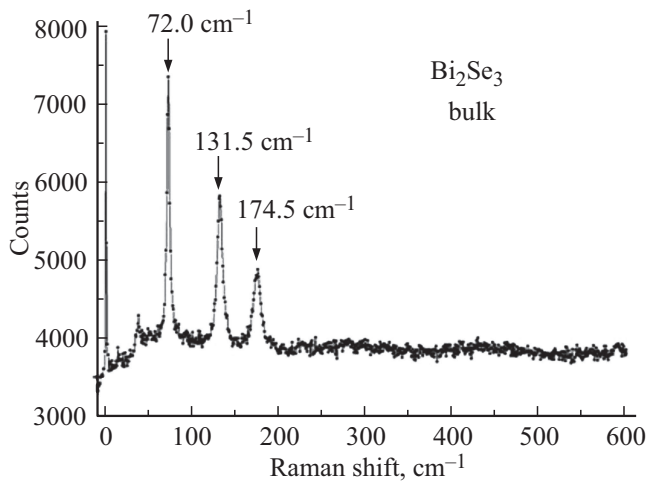
Здесь  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  — коэффициент объемного расширения,  $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  — коэффициент объемной сжимаемости, знак минус указывает на уменьшение объема с увеличением давления. В гармоническом приближении каждый член равенства, кроме  $\chi$ , равен нулю. В левой части уравнения (2) — выражение, определяющее общее изменение частоты  $\omega$  с температурой. Первый член в правой части уравнения (2) отражает „явный“ („explicit“) вклад фонон-фононного взаимодействия при фиксированном положении равновесия атомов и значении силовых постоянных. Второй член, так называемый „неявный“ („implicit“) вклад, отражает влияние на величины частот изменения межатомного расстояния и силовых постоянных с температурой вследствие теплового расширения.

Соотношение первого и второго членов в выражении (2) представляет большой интерес и является необходимым для понимания влияния температуры на фононный спектр кристалла. Например, в квазигармоническом приближении полностью доминирует второй член в (2). В работе [1] оценен вклад теплового расширения в общее изменение частот с температурой в кристаллах с ковалентной связью и молекулярных

кристаллах с двумя видами связи в элементарной ячейке: ковалентной („внутримолекулярной“ связью) и типа ван-дер-Ваальса („межмолекулярной“ связью). Показано, что малый вклад теплового расширения характерен для ковалентных кристаллов и „внутримолекулярных“ колебаний в молекулярных кристаллах. В [2] также выявлено, что вклад теплового расширения в температурную зависимость частот активных в рамановском (комбинационном) рассеянии (КР-активных) фононов в слоистых кристаллах GaS существенно зависит от характера связей атомов в кристаллической решетке. Для фононов, частота которых определяется слабой межслоевой связью типа ван-дер-Ваальса, в основном (на 75%) изменение частоты фонона с температурой обусловлено вкладом теплового расширения. Изменение же с температурой частоты фононов, определяемых сильной внутрислоевой связью, главным образом обусловлено вкладом первого члена в выражении (2). В настоящей работе нами проанализирована роль каждого слагаемого (2) в общем изменении частот КР-активных фононов  $\omega$  в слоистых монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с температурой, вычислены значения модовых параметров Грюнайзена.

## 2. Эксперимент

Монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  выращивались методом Бриджмена и вертикальной направленной кристаллизацией из компонент со стехиометрическим соотношением. Направленная зонная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/ч. Рентген-структурные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance. Однородность образцов и характерные частоты активных в рамановском рассеянии фононов исследовались на рамановском конфокальном микроспектрометре



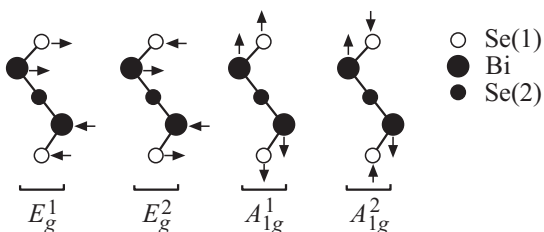
**Рис. 1.** Спектр комбинационного рассеяния света в монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при температуре  $T = 300$  К.

Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). Измерения проводились в геометрии обратного рассеяния. В качестве источника возбуждающего света использовался лазер  $\text{YAG}:\text{Nd}$  с длиной волны излучения на второй гармонике  $\lambda = 532$  нм, мощность падающего на образец излучения 7–9 мВт, диаметр луча  $\sim 4$  мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера ( $-70^\circ\text{C}$ ), работающая в режиме счета фотонов. В спектрометре использовалась дифракционная решетка 1800 штрихов/мм, при этом точность определения спектрального положения линий была не хуже  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Характерный спектр комбинационного рассеяния света в объемных монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при комнатной температуре приведен на рис. 1. В спектре отчетливо видны три спектральные линии с максимумами при частотах 72, 131.5 и  $174.5 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Частоты комбинационного рассеяния в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Как известно, в элементарной ячейке  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  имеется 5 атомов и соответственно 15 решеточных колебательных мод в центре зоны Бриллюэна (при  $q = 0$ ), 3 из которых являются акустическими и 12 — оптическими



**Рис. 2.** Смещения атомов в элементарной ячейке кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  для каждой КР-активной моды  $E_g^1$ ,  $A_{1g}^1$ ,  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2$ .

**Таблица 1.** Величины частот (в  $\text{cm}^{-1}$ ) КР-активных ( $E_g^1$ ,  $A_{1g}^1$ ,  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2$ ) и ИК-активных ( $E_u^1$ ,  $A_{1u}^1$ ,  $E_u^2$ ,  $A_{1u}^2$ ) мод в монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [3]

Состав	$A_{1g}^1$	$A_{1g}^2$	$E_g^1$	$E_g^2$	$A_{1u}^1$	$A_{1u}^2$	$E_u^1$	$E_u^2$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	72	174.5	—	131.5	—	—	65	129
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	62.5	134	—	103	94	120	50	95
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	69	165	—	112	—	—	—	—

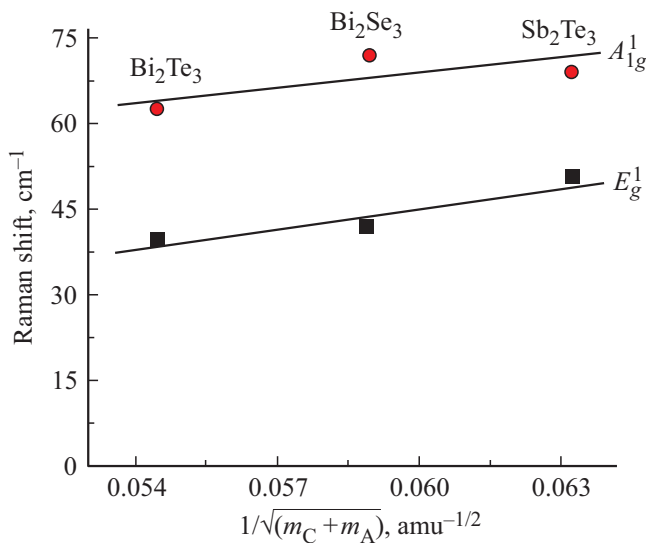
модами. 12 оптических мод характеризуются симметрией  $2E_g + 2A_{1g} + 2E_u + 2A_{1u}$ , каждая из мод  $E_g$  и  $A_{1g}$  дважды вырождены. В каждом квинтете, т.е. слое —  $\text{Se}(1) - \text{Bi} - \text{Se}(2) - \text{Bi} - \text{Se}(1)$  —, при колебаниях  $E_g^1$ ,  $E_g^2$  смещения атомов происходят перпендикулярно оси  $c$  — оси симметрии 3-го порядка, т.е. в плоскости слоев, а при колебаниях  $A_{1g}^1$ ,  $A_{1g}^2$  смещения атомов происходят соответственно параллельно оси  $c$ , т.е. перпендикулярно плоскости слоев (рис. 2).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) отражения бинарных объемных монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  хорошо изучены теоретически и экспериментально [3]. Соответствующие значения частот КР- и ИК-активных мод при температуре  $T = 300$  К для соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  приведены в табл. 1.

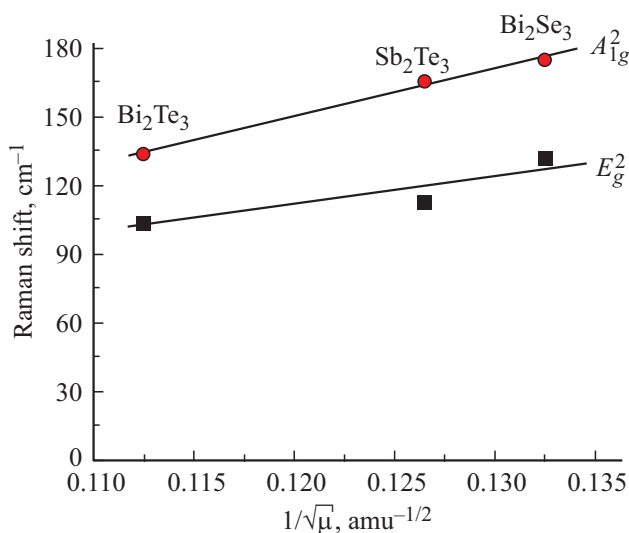
Отметим, что в халькогенидных слоистых кристаллах две самые низкие частотные моды  $E$  и  $A$  связаны с колебаниями атомов соседних слоев относительно друг друга. Мода  $E_g^1$  — это колебания, при которых происходит сдвиг соседних слоев относительно друг друга, а мода  $A_{1g}^1$  — это колебания, при которых происходят колебания одного слоя относительно другого вдоль оси  $c$  (рис. 2). Также из рис. 2 следует, что в модах  $E_g^1$  и  $A_{1g}^1$  колебания пар атомов  $\text{Se}(1) - \text{Bi}$  синфазны и потому в основном напряжены связи  $\text{Bi} - \text{Se}(2)$ . В этом случае в приближении линейной цепочки можно считать массу равной сумме масс атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{Se}$ :  $M = m_{\text{Bi}} + m_{\text{Se}}$ . Поскольку расстояния между атомами  $d(\text{Bi} - \text{Se}(2)) = 3.06 \text{ \AA}$  больше, чем расстояния  $d(\text{Se}(1) - \text{Bi}) = 2.99 \text{ \AA}$  [3], можно предположить, что силовые постоянные связи  $\text{Bi} - \text{Se}(2)$  меньше, чем связи  $\text{Se}(1) - \text{Bi}$ . Вследствие этого и межслоевого характера колебаний моды  $E_g^1$  и  $A_{1g}^1$  имеют, как и ожидается, более низкие частоты, чем моды  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$ . Две другие КР-активные моды,  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$ , обусловлены внутрислоевыми противофазными смещениями атомов  $\text{Se}(1) - \text{Bi}$  под воздействием сильных ковалентных связей и имеют более высокую частоту (рис. 2). В этом случае используется приведенная масса  $\mu$ :  $1/\mu = 1/m_{\text{Bi}} + 1/m_{\text{Se}}$ . Воспользуемся для частот мод  $E$  и  $A$  соотношением

$$v_{E,A}^2 = \frac{k}{M}. \quad (3)$$

Это соотношение имеет сильно упрощенный вид, но правильно отображает характерные особенности частот для изоструктурных кристаллов группы  $A_2^V B_3^VI$ . На рис. 3



**Рис. 3.** Зависимости частот мод  $E_g^1$  и  $A_{1g}^1$  от массы  $M = m_C + m_A$  соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $m_C$  — массы катионов Bi, Sb,  $m_A$  — массы анионов Te, Se соответственно).



**Рис. 4.** Зависимости частот мод  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  от приведенной массы  $\mu$  ( $1/\mu = 1/m_C + 1/m_A$ ) соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

и 4 приведены зависимости частот мод  $E_g^1$ ,  $A_{1g}^1$  (рис. 3) и мод  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2$  (рис. 4) от масс  $M$  и  $\mu$  соответственно для соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Величины частот мод  $E_g^1$  для всех кристаллов взяты из работы [4]. Как видно из рисунков, наблюдается определенная закономерность в зависимостях частот КР-активных фононов от масс в соединениях группы  $A_2^V B_3^{VI}$ .

#### 4. Изменение частот фононов с температурой

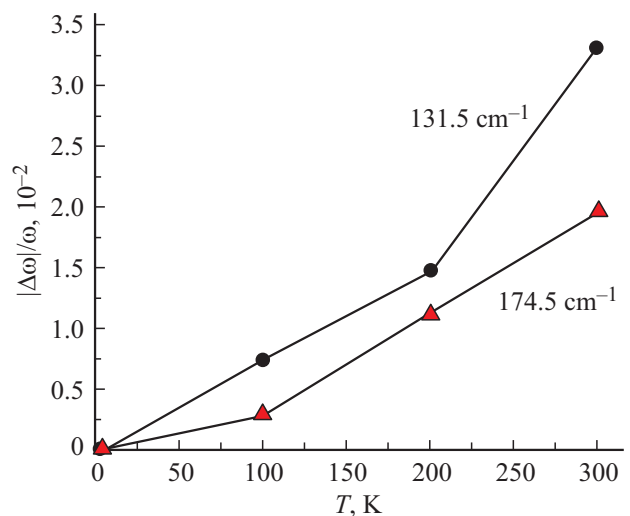
Нами были исследованы температурные зависимости КР-активных частот  $E_g^2$  ( $131.5 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $A_{1g}^2$  ( $174.5 \text{ cm}^{-1}$ ) в

объемных монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Температурные зависимости частот приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, относительное изменение частоты  $\Delta\omega/\omega$  моды  $E_g^2$  почти в 2 раза выше, чем  $A_{1g}^2$ .

Согласно работам [4,5], в объемных монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  изменение с давлением частот,  $\partial\omega/\partial p$ , фононов  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  в области давлений 0–4 ГПа при комнатной температуре равно 4.1 и  $2.9 \text{ cm}^{-1}/\text{ГПа}$  соответственно. В работе [4] из данных по исследованию рентгеновской дифракции при гидростатическом давлении образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  получено значение объемного модуля упругости (bulk modulus)  $B = -V(\frac{\partial p}{\partial V})$ , оказавшееся равным 53 ГПа.

Для оценок по соотношениям (1) и (2) необходимо знание коэффициента объемного расширения  $\alpha$ . В работе [6] приведены данные исследований температурной зависимости параметров решетки монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  методом дифракции рентгеновских лучей. Выявлена значительная анизотропия теплового расширения в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , характерная для слоистых кристаллов [7] — при комнатной температуре величина коэффициента линейного расширения вдоль слабой связи  $\beta_{\parallel} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (параллельно тригональной оси  $c$ ) значительно превышает величину коэффициента линейного расширения вдоль сильной связи  $\beta_{\perp} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (перпендикулярно тригональной оси  $c$ ), почти в 2 раза. С учетом аксиальной симметрии кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , величина коэффициента объемного расширения равна  $\alpha = \beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp} = 4.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Результаты вычислений вклада теплового расширения (TE) и фонон-фононного взаимодействия (PPI) в общее изменение величин (total) КР-активных частот  $E_g^2$  ( $131.5 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $A_{1g}^2$  ( $174.5 \text{ cm}^{-1}$ ) с изменением температуры в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  приведены в табл. 2. Параметр  $\eta$  определяет долю вклада теплового расширения (TE) в общее изменение величин частот (total).



**Рис. 5.** Температурные зависимости КР-активных мод  $E_g^2$  ( $131.5 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $A_{1g}^2$  ( $174.5 \text{ cm}^{-1}$ ) в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

**Таблица 2.** Вклад теплового расширения (TE) и фонон-фононного взаимодействия (PPI) в общее изменение величин (total) КР-активных частот  $E_g^2$  ( $131.5 \text{ см}^{-1}$ ) и  $A_{1g}^2$  ( $174.5 \text{ см}^{-1}$ ) в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 

$\omega, \text{см}^{-1}$ (300 K)	$\partial\omega/\partial p,$ $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$	$B,$ ГПа	$\alpha,$ $10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$10^3  \Delta\omega /\omega$ (total)	$10^3  \Delta\omega /\omega$ (TE)	$10^3  \Delta\omega /\omega$ (PPI)	$\eta$
131.5	4.1	53	4.1	33.1	19.6	13.5	0.59
174.5	2.9	53	4.1	19.6	10.6	9	0.54

Выше отмечалось, что для ковалентных кристаллов и „внутримолекулярных“ колебаний в молекулярных кристаллах характерен малый вклад теплового расширения в температурное изменение частот,  $\eta$  не превышает значения 0.3 [1]. В [2] вклад теплового расширения в температурное изменение частот внутрислоевых колебаний в слоистых кристаллах GaS составляет  $\eta = 0.4$ . Из табл. 2 следует, что в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  вклад теплового расширения в температурное изменение частот внутрислоевых колебаний с ковалентными связями  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  превышает 0.5. Возможно, это связано с тем, что анизотропия сил связей в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  значительно меньше, чем в слоистом GaS, вследствие наличия сильного спин-орбитального взаимодействия, отсутствующего в кристаллах типа GaS. В работах [8,9] показано, что при расчетах из первых принципов учет спин-орбитального взаимодействия увеличивает межслоевые силы в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , что отражается в уменьшении расстояния между слоями. Без учета спин-орбитального взаимодействия расстояние между атомами Se(1)–Se(1) составляет  $3.35 \text{ \AA}$ , а с учетом —  $3.27 \text{ \AA}$ . В [10,11] сообщается о слабой анизотропии упругих постоянных в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Отношение величины упругой постоянной  $c_{11}$ , характеризующей внутрислоевую связь, к величине упругой постоянной  $c_{33}$ , характеризующей межслоевую связь в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , мало:  $\sim 1.31$  в [10] и  $1.15$  в [11], для сравнения — в GaS отношение  $c_{11}/c_{33} \approx 3.2$  [12].

## 5. Модовые параметры Грюнайзена

Мерой ангармоничности сил, действующих в кристалле, являются параметры Грюнайзена. Параметры Грюнайзена являются одними из важнейших характеристик динамики кристаллической решетки. Они входят в уравнение состояния, отражают особенности и характер распределения частот фононного спектра и их изменения при приложении давления. Величины параметров

**Таблица 3.** Величины модовых параметров Грюнайзена  $\gamma_j$  для мод  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  в монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 

Мода	$\omega_j, \text{см}^{-1}$ (300 K)	$\partial\omega_j/\partial p, \text{см}^{-1}/\text{ГПа}$	$B, \text{ГПа}$	$\gamma_j$
$E_g^2$	131.5	4.1	53	1.65
$A_{1g}^2$	174.5	2.9	53	0.88

Грюнайзена определяют такие физические процессы, как тепловое расширение, теплопроводность, поглощение звука и др.

Величины модовых параметров Грюнайзена могут отличаться не только по величине, но и по знаку [13]. Модовые параметры Грюнайзена отражают реакцию характерных частот колебаний на деформацию кристалла и для  $j$ -й моды равны:

$$\gamma_j = -\frac{\partial \ln \omega_j}{\partial \ln V} = \frac{1}{\omega_j} \frac{\partial \omega_j}{\partial p} B. \quad (4)$$

Здесь  $B$  — объемный модуль упругости, равный в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $53 \text{ ГПа}$  [4].

Вычисленные из (4) величины модовых параметров Грюнайзена для мод  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  представлены в табл. 3.

## 6. Заключение

Из исследований температурной зависимости КР-активных фононов в слоистых кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  выявлено, что вклад теплового расширения в изменение внутрислоевых частот  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  с температурой достаточно велик, превышает 50%. Из этого следует, что анизотропия сил связей в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  намного меньше, чем в других халькогенидных слоистых кристаллах, например, в GaS и GaSe. Предполагается, что это обусловлено сильным спин-орбитальным взаимодействием в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , отсутствующим в слоистых кристаллах типа GaS, вносящим свой вклад в межслоевое взаимодействие. Данные об анизотропии упругих свойств кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  подтверждают это предположение.

Выявлена закономерность в зависимости величин частот КР-активных фононов в монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  от масс атомов. Показано, что при синфазном колебании пар атомов Se(1)–Bi в приближении линейной цепочки для низкочастотных мод  $E_g^1$  и  $A_{1g}^1$  можно считать массу равной сумме масс атомов,  $M = m_{\text{Bi}} + m_{\text{Se}}$ , а при противофазных колебаниях для высокочастотных мод  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  масса равна приведенной массе  $\mu$  ( $1/\mu = 1/m_{\text{Bi}} + 1/m_{\text{Se}}$ ).

Вычислены модовые параметры Грюнайзена  $\gamma_j$  для мод  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской республики (гранты № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1 и № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1).

## Список литературы

- [1] R. Zallen, E.M. Conwell. Sol. St. Commun., **31**, 557 (1979).
- [2] N.A. Abdullaev, L.N. Alieva, R.A. Suleimanov. Phys. Status Solidi B, **129**, K13 (1985).
- [3] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Status Solidi B, **84**, 619 (1977).
- [4] R. Vilaplana, D. Santamaria-Perez, O. Gomis, F.J. Manjon, J. Gonzalez, A. Segura, A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, E. Perez-Gonzalez, V. Marin-Borras, V. Munoz-Sanjose, C. Drasar, V. Kucek. Phys. Rev. B, **84**, 184110 (2011).
- [5] F.J. Manjon, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, D. Santamaria-Perez, V. Marin-Borras, A. Segura, J. Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, C. Drasar, V. Kucek, V. Munoz-Sanjose. Phys. Status Solidi B, **250**, 669 (2013).
- [6] X. Chen, H.D. Zhou, A. Kiswandhi, I. Miotkowski, Y.P. Chen, P.A. Sharma, A.L. Lima Sharma, M.A. Hekmaty, D. Smirnov, Z. Jiang. Appl. Phys. Lett., **99**, 261912 (2011).
- [7] G.L. Belenkii, E.Yu. Salaev, R.A. Suleimanov, N.A. Abdullaev, V.Ya. Shteinshraiber. Sol. St. Commun., **53**, 967 (1985).
- [8] W. Cheng, S. Ren. Phys. Rev. B, **83**, 094301 (2011).
- [9] B.T. Wang, P. Zhang. Appl. Phys. Lett., **100**, 082109 (2012).
- [10] X. Gao, M. Zhou, Y. Cheng, G. Ji. Phil. Mag., **96**, 208 (2016).
- [11] H. Koc, H. Ozisik, E. Deligöz, A.M. Mamedov, E. Ozbay. J. Molec. Model., **20**, 2180 (2014).
- [12] M. Gatulle, M. Fischer, A. Chevy. Phys. Status Solidi B, **119**, 327 (1983).
- [13] H.A. Абдуллаев. ФТТ, **43**, 697 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

## Anharmonicity lattice vibrations of $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ single crystals

Z.I. Badalova<sup>1</sup>, N.A. Abdullayev<sup>1</sup>, G.H. Azhdarov<sup>1</sup>,  
Kh.V. Aliguliyeva<sup>1</sup>, S.Sh. Gahramanov<sup>1</sup> S.A. Nemov<sup>2</sup>,  
N.T. Mamedov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics,  
Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The temperature dependences of Raman-active frequencies  $E_g^2$ ,  $A_{1g}^2$  in layered  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  single crystals have been studied. The contributions of thermal expansion into temperature change of frequencies are defined. Weakening of the anisotropy of elastic properties in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  layered single crystals are due to the strong spin-orbital interaction. The Gruneisen mode parameters for phonons  $E_g^2$  and  $A_{1g}^2$  are calculated. The regularities in the dependences of the values of the oscillation frequency on the masses of the atoms in the layered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  single crystals was established.