

Ангармонизм колебаний кристаллической решетки монокристаллов Bi_2Se_3

© З.И. Бадалова¹, Н.А. Абдуллаев^{1,¶}, Г.Х. Аждаров¹, Х.В. Алигулиева¹,
С.Ш. Кахраманов¹, С.А. Немов², Н.Т. Мамедов¹

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143, Баку, Азербайджан

² 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 Bi_2Se_3 . Определен вклад теплового расширения в температурное изменение частот. Показано ослабление анизотропии упругих свойств в слоистых монокристаллах Bi_2Se_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 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 .

DOI: 10.21883/FTR.2019.03.47279.8987

1. Введение

Так как в реальных кристаллах потенциал взаимодействия между атомами имеет, как правило, ангармонический вид, частоты фононов ω 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 χ , равен нулю. В левой части уравнения (2) — выражение, определяющее общее изменение частоты ω 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 ω в слоистых монокристаллах Bi_2Se_3 с температурой, вычислены значения модовых параметров Грюнайзена.

2. Эксперимент

Монокристаллы Bi_2Se_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

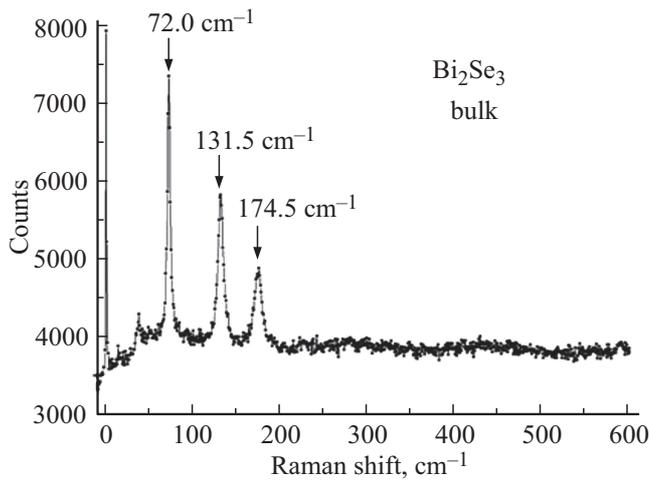


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света в монокристаллах Bi_2Se_3 при температуре $T = 300$ К.

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 ~ 4 мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°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 cm^{-1} .

Характерный спектр комбинационного рассеяния света в объемных монокристаллах Bi_2Se_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 cm^{-1} .

3. Частоты комбинационного рассеяния в монокристаллах Bi_2Se_3

Как известно, в элементарной ячейке Bi_2Se_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

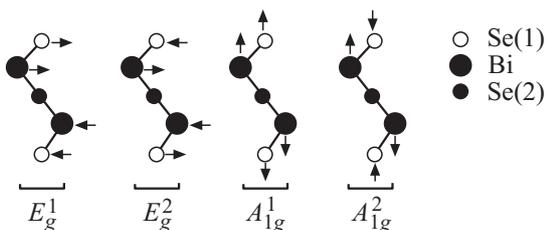


Рис. 2. Смещения атомов в элементарной ячейке кристаллов Bi_2Se_3 для каждой КР-активной моды $E_g^1, A_{1g}^1, E_g^2, A_{1g}^2$.

Таблица 1. Величины частот (в 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 Sb_2Te_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
Bi_2Se_3	72	174.5	—	131.5	—	—	65	129
Bi_2Te_3	62.5	134	—	103	94	120	50	95
Sb_2Te_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 Sb_2Te_3 хорошо изучены теоретически и экспериментально [3]. Соответствующие значения частот КР- и ИК-активных мод при температуре $T = 300$ К для соединения Bi_2Se_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 Bi и 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 μ : $1/\mu = 1/m_{\text{Bi}} + 1/m_{\text{Se}}$. 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

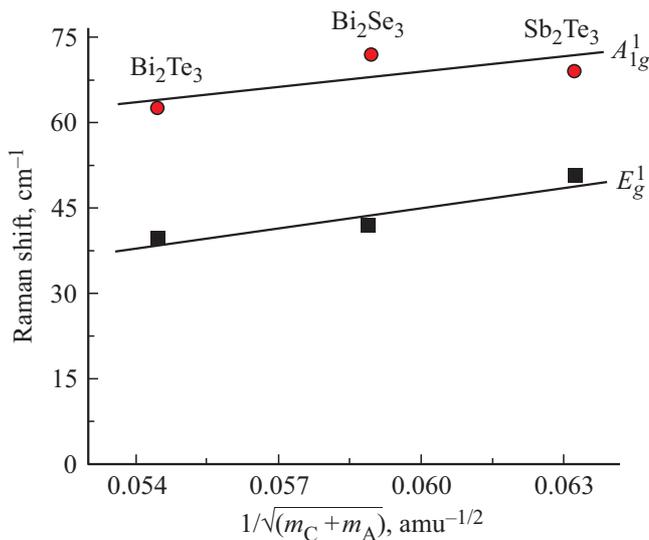


Рис. 3. Зависимости частот мод E_g^1 и A_{1g}^1 от массы $M = m_C + m_A$ соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 (m_C — массы катионов Bi, Sb, m_A — массы анионов Te, Se соответственно).

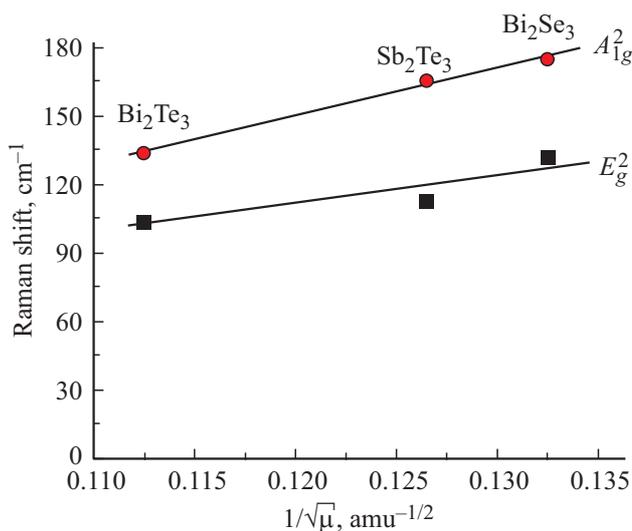


Рис. 4. Зависимости частот мод E_g^2 и A_{1g}^2 от приведенной массы μ ($1/\mu = 1/m_C + 1/m_A$) соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 .

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 μ соответственно для соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_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 cm^{-1}) и A_{1g}^2 (174.5 cm^{-1}) в

объемных монокристаллах Bi_2Se_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 Bi_2Se_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 Bi_2Se_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 α . В работе [6] приведены данные исследований температурной зависимости параметров решетки монокристаллов Bi_2Se_3 методом дифракции рентгеновских лучей. Выявлена значительная анизотропия теплового расширения в Bi_2Se_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 Bi_2Se_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 cm^{-1}) и A_{1g}^2 (174.5 cm^{-1}) с изменением температуры в кристаллах Bi_2Se_3 приведены в табл. 2. Параметр η определяет долю вклада теплового расширения (TE) в общее изменение величин частот (total).

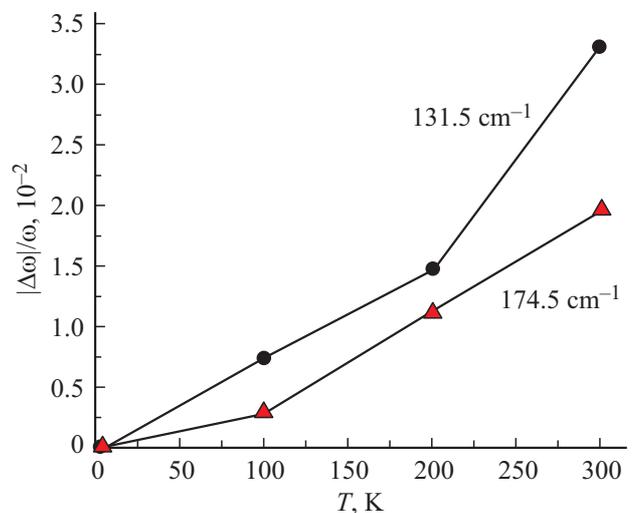


Рис. 5. Температурные зависимости КР-активных мод E_g^2 (131.5 cm^{-1}) и A_{1g}^2 (174.5 cm^{-1}) в кристаллах Bi_2Se_3 .

Таблица 2. Вклад теплового расширения (TE) и фонон-фононного взаимодействия (PPI) в общее изменение величин (total) КР-активных частот E_g^2 (131.5 см^{-1}) и A_{1g}^2 (174.5 см^{-1}) в кристаллах Bi_2Se_3

$\omega, \text{ см}^{-1}$ (300 K)	$\partial\omega/\partial p,$ $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$	$B,$ ГПа	$\alpha,$ 10^{-5} К^{-1}	$10^3 \Delta\omega /\omega$ (total)	$10^3 \Delta\omega /\omega$ (TE)	$10^3 \Delta\omega /\omega$ (PPI)	η
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, η 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 Bi_2Se_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 Bi_2Se_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 Bi_2Se_3 , что отражается в уменьшении расстояния между слоями. Без учета спин-орбитального взаимодействия расстояние между атомами Se(1)–Se(1) составляет 3.35 \AA , а с учетом — 3.27 \AA . В [10,11] сообщается о слабой анизотропии упругих постоянных в Bi_2Se_3 . Отношение величины упругой постоянной c_{11} , характеризующей внутрислоевую связь, к величине упругой постоянной c_{33} , характеризующей межслоевую связь в Bi_2Se_3 , мало: ~ 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 γ_j для мод E_g^2 и A_{1g}^2 в монокристаллах Bi_2Se_3

Мода	$\omega_j, \text{ см}^{-1}$ (300 K)	$\partial\omega_j/\partial p, \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$	$B, \text{ ГПа}$	γ_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 Bi_2Se_3 53 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 Bi_2Se_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 Bi_2Se_3 намного меньше, чем в других халькогенидных слоистых кристаллах, например, в GaS и GaSe. Предполагается, что это обусловлено сильным спин-орбитальным взаимодействием в кристаллах Bi_2Se_3 , отсутствующим в слоистых кристаллах типа GaS, вносящим свой вклад в межслоевое взаимодействие. Данные об анизотропии упругих свойств кристаллов Bi_2Se_3 подтверждают это предположение.

Выявлена закономерность в зависимости величин частот КР-активных фононов в монокристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_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 μ ($1/\mu = 1/m_{\text{Bi}} + 1/m_{\text{Se}}$).

Вычислены модовые параметры Грюнайзена γ_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 Bi_2Se_3 single crystals

Z.I. Badalova¹, N.A. Abdullayev¹, G.H. Azhdarov¹,
Kh.V. Aliguliyeva¹, S.Sh. Gahramanov¹ S.A. Nemov²,
N.T. Mamedov¹

¹ Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

² 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 Bi_2Se_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 Bi_2Se_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 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and Sb_2Te_3 single crystals was established.