

На правах рукописи

ПЕРМИНОВА Мария Евгеньевна

**Исследования физических свойств кубических полупроводников
ZnX (X = S, Se, Te) методом функционала плотности**

Специальность: 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в отделе спектроскопии твердого тела
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
МАВРИН Борис Николаевич
ИСАН, главный научный сотрудник отдела
спектроскопии твердого тела
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
СОРОКИН Павел Борисович,
Технологический институт сверхтвердых и новых
углеродных материалов, зав. лабораторией
теоретического моделирования новых материалов
кандидат физико-математических наук,
КНИЖНИК Андрей Александрович
Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»,
старший научный сотрудник
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт биохимической
физики им. Н.М. Эммануэля Российской
академии наук

Защита диссертации состоится 20 октября 2016 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института спектроскопии и на сайте ИСАН по адресу: http://isan.troitsk.ru/ru/diss_sovet.php.

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К.Р.

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации. Полупроводниковые соединения $A^{II}B^{VI}$ являются перспективными материалами для использования в различных оптоэлектронных приборах, наноэлектронике, ИК-технике. Они широко применяются в оптоэлектронной промышленности, полупроводниковых лазерах, детекторах ионизирующего излучения и др., что в свою очередь стимулирует развитие методов исследования различных свойств этих полупроводников.

Главным отличием полупроводников от других систем является поведение их электронов, например, наличие запрещенной зоны в спектрах возбуждения. В таких соединениях d-электроны могут оказывать значительное влияние на валентную зону и низкоэнергетические состояния зоны проводимости. Изучение оптических и электронных свойств кристаллов с сильно коррелированными электронами является одним из наиболее актуальных направлений в области оптики. Изучение механизма влияния таких электронов на систему в целом важно, как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения практических применений. В соединениях с сильными электрон-электронными корреляциями на определенных электронных уровнях средние величины кинетической и локальной кулоновской энергией одного порядка. Вследствие этого теоретическое описание физических свойств кристаллов должно корректно учитывать и кинетическую энергию, и локальное кулоновское взаимодействие.

Большинство физических свойств кристаллов определяются динамикой решетки. Использование эмпирических потенциалов межатомных взаимодействий является простейшим способом теоретического исследования спектра колебательных возбуждений. Однако эмпирические методы не обладают переносимостью параметров потенциала при описании различных физических свойств, что является его существенным недостатком. Широко используемые и развиваемые первопринципные методы не обладают

таким недостатком, а в расчетах в качестве исходной информации требуются лишь данные об атомах кристалла, взаимодействие между которыми обеспечивается электронами, а поведение электронов, в свою очередь, однозначно описывается законами квантовой механики. Для описания межатомного взаимодействия достаточно знать лишь решения основных квантово-механических уравнений для электронов в поле ядер атомов. Одним из популярных методов является метод функционала плотности (DFT). В формулировке Хохенберга-Кона-Шема уравнения Кона-Шема сводят многочастичную задачу взаимодействующих электронов к одночастичной задаче с эффективным потенциалом.

В диссертационной работе проводится исследование колебательных, электронных и структурных свойств бинарных полупроводников ZnX ($X = S, Se, Te$) из первых принципов, используя метод функционала плотности, локальное приближение электронной плотности для определения полной энергии и динамику решетки кристаллов.

Первопринципные вычисления проводятся в базисе плоских волн с использованием пакета ABINIT в приближении метода функционала плотности, псевдопотенциалов для обменно-корреляционной энергии: норму сохраняющих (NC), локальных (LDA) и полулокальных (GGA).

Особенностью кристаллов ZnX является то, что атомы цинка содержат сильно коррелированные d-электроны. Сильно коррелированные электроны в любых кристаллических системах затрудняют исследование электронных, механических и колебательных свойств структур с помощью метода DFT, поскольку в таких системах влияние кинетической энергии и энергии кулоновского взаимодействия сопоставимо. Расчеты в приближении DFT+LDA не принимают во внимание электрон-электронные корреляции и электронное взаимодействие сильно локализованных d-электронов. В настоящий момент одним из наиболее удобных инструментов для расчета электронных свойств структур с сильно коррелированными электронами

является схема LDA+U. Эта схема позволяет вычислить гамильтониан задачи, который определяется на основе решения методом теории функционала плотности и добавления энергии кулоновского воздействия.

Ранее исследование полупроводниковых кристаллов ZnX проводилось как экспериментально, так и теоретически. В настоящее время, наиболее точными из существующих первопринципных методов являются метод линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) [1, 2] и метод локализованных орбиталей (LMTO) [1]. Однако, теоретические исследования данными методами затруднительны из-за огромного временного и компьютерного ресурсов, вследствие чего расчеты этими методами крайне мало представлены в литературе. Некоторыми первопринципными расчетами оценивались упругие константы кристаллов, однако, из-за точности расчетов разных приближений, эти данные разнятся в зависимости от приближений.

Обменно-корреляционный функционал взаимодействия в DFT в кристаллах с сильно коррелированными электронами приводит к ошибкам расчета из-за делокализации электронов и статической корреляции электронов. В кристаллах ZnX 3d-электроны атома Zn сильно коррелированы. Для изучения ошибки делокализации электронов в кристаллах ZnX проводилось исследование гибридизации электронов и их протяженность локализации.

Целью диссертационной работы является теоретическое исследование влияния сильно коррелированных электронов в полупроводниках ZnX (X = S, Se, Te) на дисперсию фононов, локализацию электронов и на эффективные заряды атомов.

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи диссертационной работы:**

1. Проведение исследований по оптимизации параметров расчетов полупроводников ZnX (X = S, Se, Te).

2. Вычисление структурных параметров, упругих констант, модулей упругости, дисперсии фононов в симметричных направлениях зоны Бриллюэна и плотности фононных состояний со стандартными псевдопотенциалами NC, LDA, PAW и учете локального кулоновского взаимодействия U.
3. Исследование влияния зависимости числа учитываемых электронов в псевдопотенциале на вычисленные свойства кристаллов ZnX.
4. Исследование локализации электронов и ее распределения по орбиталям, гибридизации орбиталей, эффективных зарядов атомов в ZnX, проектированных электронных плотностей.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующих положениях:

1. Дисперсия фононов кристаллах ZnX ($X = S, Se, Te$) зависит от числа учитываемых электронов в псевдопотенциале атома цинка. Корректное описание дисперсии достигается при включении полной электронной оболочки с главным квантовым числом $n = 3$ (20 электронов).
2. Степень гибридизации d-электронов цинка с p-электронами халькогенов наименьшая в случае псевдопотенциала цинка с 20 электронами.
3. Учет локального кулоновского взаимодействия d-электронов Zn приводит к увеличению частоты максимума ТА-фононов и к уменьшению частоты максимумов ТО-, LO- фононов в плотности фононных состояний ZnX.
4. Установлено, что чем больше размер локализации электронов ZnX, тем сильнее ковалентность связи Zn-X. Размер локализации электронов расчет в ряду ZnS, ZnSe, ZnTe.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы:

1. Вычислены дисперсии фононов и плотности фононных состояний в ZnX с различными псевдопотенциалами.

2. Построен норму сохраняющий псевдопотенциал атома цинка, учитывающий 20 электронов.

3. Вычислены локализации электронов, эффективные заряды и исследованы гибридизации d-орбиталей цинка с p-орбиталями халькогена.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты вычислений дисперсии, плотности фононных состояний с различными псевдопотенциалами и с учетом кулоновского взаимодействия электронов цинка в кристаллах ZnX.

2. Исследование степени локализации электронов на орбиталях в кристаллах ZnX.

3. Исследование проектированных электронных плотностей, эффективных зарядов и степени гибридизации орбиталей в ZnX.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается применением широко используемых и апробированных методов изучения соединений с сильно коррелированными электронами, обоснованным выбором физических приближений, хорошая согласованность с экспериментальными данными и результатами других авторов.

Результаты работы прошли **апробацию** на следующих российских и международных конференциях:

1. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием “Инновации в материаловедении”, Россия, Москва, ИМЕТ РАН, 3-5 июня 2013 г.

2. Конференция “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления”, Россия, Троицк, ИФВД, 19 июня 2014 г.

3. XV Школа молодых ученых “Актуальные проблемы физики”, Россия, Москва, ФИАН, 16-20 ноября 2014 г.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 статьях в рецензируемых научных журналах и приведены в конце автореферата.

Личный вклад автора. Все результаты, полученные в диссертации, получены лично автором или в соавторстве с научным руководителем.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Объем работы составляет 143 страницы, включая 47 рисунков и 7 таблиц. Библиография включает 138 наименований.

Основное содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, основные положения, выносимые на защиту, описана научная новизна и практическая значимость результатов работы, приведено краткое содержание глав диссертации, сформулирована постановка задачи.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Подробно рассмотрен используемый в работе метод функционала плотности (DFT), псевдопотенциальное приближение, метод DFT+U для сильно коррелированных электронов, динамика решетки в приближении DFT, проведен обзор экспериментальных и теоретических работ по применению DFT для расчета структурных, колебательных и упругих свойств кристаллов ZnX (X = S, Se, Te).

Во второй главе «Методика первопринципных расчетов в приближении функционала плотности» рассмотрены базисные функции и их влияние на решение уравнений Кона-Шема, что составляет основную часть ABINIT [3], проведен обзор предназначенного для первопринципных расчетов на основе метода DFT программного пакета ABINIT, его детальная структура и принцип работы, утилиты для анализа полученных результатов.

Также с помощью ABINIT была проведена оптимизация параметров вычислений и найдено соответствие между необходимой точностью расчетов и возможностями пакета. Исследование оптимизации параметров проиллюстрировано на примере кристалла ZnSe. Волновые функции исследуемого кристалла были вычислены в приближении метода DFT, локальной плотности (LDA) и сохраняющих норму псевдопотенциалов. Первым шагом в расчетах является задание кристаллической структуры: количества атомов в кристалле, их номера в таблице Менделеева, положения каждого атома в кристаллической ячейке, базисные вектора примитивной ячейки. Следующим шагом является задание параметров расчетов, позволяющих сбалансировать точность и скорость вычислений: предельной кинетической энергии, сетки волновых векторов, максимально допустимых сил, действующих на атомы, требования, накладываемые на остаточный потенциал в самосогласованном расчете, псевдопотенциалов. Далее приведены результаты оптимизации параметров расчетов: максимальной кинетической энергии электронов, оптимальной сетки волновых векторов, максимальной остаточной силы на атомах, условие на остаточный потенциал и др.

Третья глава «Фононные, упругие и электронные свойства ZnX (X = S, Se, Te)» посвящена исследованию свойств кристаллов ZnX: найдены структурные параметры, вычислены упругие константы, модули упругости, получены дисперсионные кривые в различных направлениях зоны Бриллюэна. Первопринципные вычисления проводились с помощью пакета ABINIT, электронные энергии обмена и корреляции вычислялись в приближении локальной плотности (LDA). Исследование кристаллов ZnX также проводилось с помощью метода DFT+U [4], наиболее успешного для анализа систем, содержащих d- или f- электроны. Использование локального взаимодействия U в ABINIT возможно только с потенциалами PAW, поэтому

анализируются только различия в расчетах дисперсиях фононов и других свойств, вычисленных с потенциалами PAW и PAW+U.

Для кубических кристаллов ZnX получены оптимизированные параметры ячеек в согласии с экспериментальными данными.

Вычисленные дисперсии кристалла ZnSe без учета локального кулоновского взаимодействия (PAW) и с учетом U для 3d электронов в атоме Zn (рис. 1) согласуются с экспериментальными данными [5], однако между ними имеются заметные систематические различия.

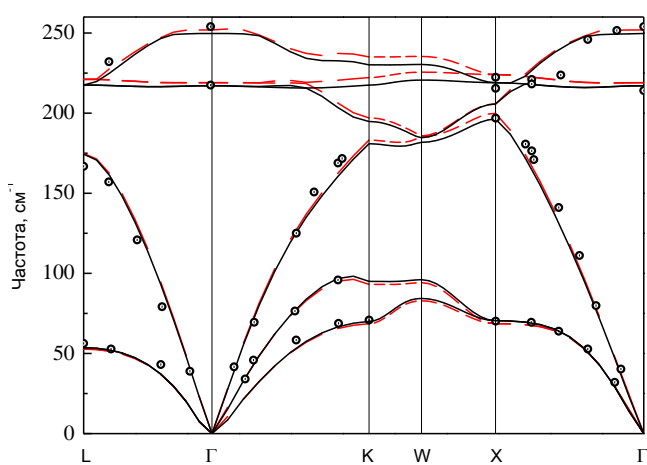


Рис. 1. Дисперсия фононов вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна в кубическом кристалле ZnSe: сплошные кривые – дисперсия при учете локального кулоновского взаимодействия U коррелированных 3d электронов атома Zn, пунктирные кривые – дисперсия в приближении проекционных волн (PAW) без учета U, кружки – экспериментальные данные.

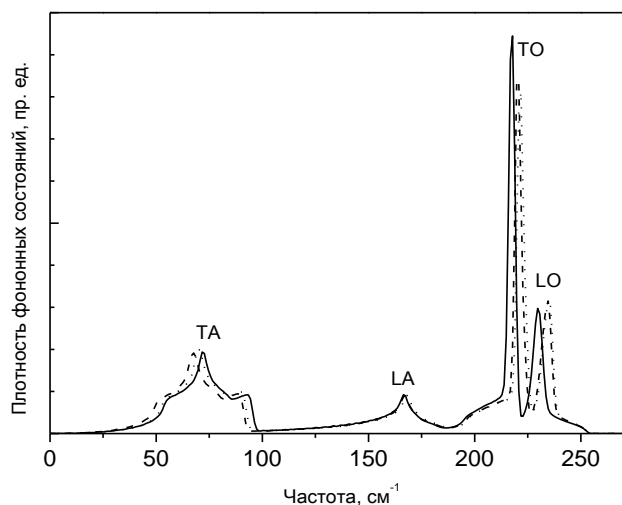


Рис. 2. Плотность фононных состояний в кубическом кристалле ZnSe: сплошные кривые – дисперсия при учете локального кулоновского взаимодействия U сильно коррелированных 3d электронов атома Zn, пунктир – плотность в приближении проекционных присоединенных волн (PAW) без учета U, точки – плотность в приближении сохраняющих норму псевдопотенциалов (NC).

Особенности хода колебательных ветвей четко проявляются в частотных зависимостях плотностей колебательных состояний, вычисленных в соответствующих приближениях. На рис. 2 показано отнесение максимумов в ZnSe к вкладу определенных мод.

Для объяснения обнаруженных особенностей в дисперсии акустических ветвей проведены исследования изменения упругих свойств ZnSe при учете локального кулоновского взаимодействия U . Вычисленные константы упругости методом малых деформаций в приближении изотропной среды для кристалла ZnSe представлены в Таблице 1. Деформации в ячейке, характеризующиеся модулями B и G , близки по форме к смещениям атомов при акустических колебаниях LA и TA, соответственно. Изменение объемного модуля B может отразиться частоте продольного фонона LA, а изменение модуля сдвига G может влиять на частоты сдвиговых поперечных фононов TA. Уменьшение продольных акустических ветвей LA во всей зоне Бриллюэна при учете U можно объяснить уменьшением объемного модуля B . Одновременно с этим, рост сдвиговых поперечных акустических колебаний TA коррелирует с увеличением модуля сдвига G .

Таблица 1. Упругие константы c_{ij} (в ГПа) и модули упругости B и G (в ГПа) в приближении изотропной среды для кристалла ZnSe.

	C_{11}		C_{12}		C_{44}		B		G	
	PAW	U	PAW	U	PAW	U	PAW	U	PAW	U
Расчет	97.2	94.7	57.7	56.6	31.2	41.7	72.0	69.3	25.7	30.5
Эксперимент	88.7 ± 3		53.6 ± 4		40.8 ± 3		-		-	

Исследование межатомного взаимодействия показало, что при учете U гибридизация $p-d$ ослабляется, что может привести к уменьшению количества заряда электронов в области середины связи Zn-Se, что, в свою очередь может привести к уменьшению оптических частот TO и LO.

Дисперсия фононов в кристалле ZnS (рис. 3), рассчитанная с псевдопотенциалами NC-LDA и PAW-LDA, учитывающими два валентных и десять полуостовных электронов в атоме Zn, заметно отличается от экспериментальной, особенно в области оптических частот. Из-за

значительного расхождения результатов, были дополнительно построены учитывающие полуостовные электроны псевдопотенциалы: PAW-LDA для Zn^{12+} с помощью программы ATOMPAW [3] и NC-LDA для Zn^{20+} , используя OPIUM [6]. Используемые для построения параметры (табл. 2) дали возможность совместить полноэлектронный атомный потенциал и псевдопотенциал с точностью не хуже 5 мэВ.

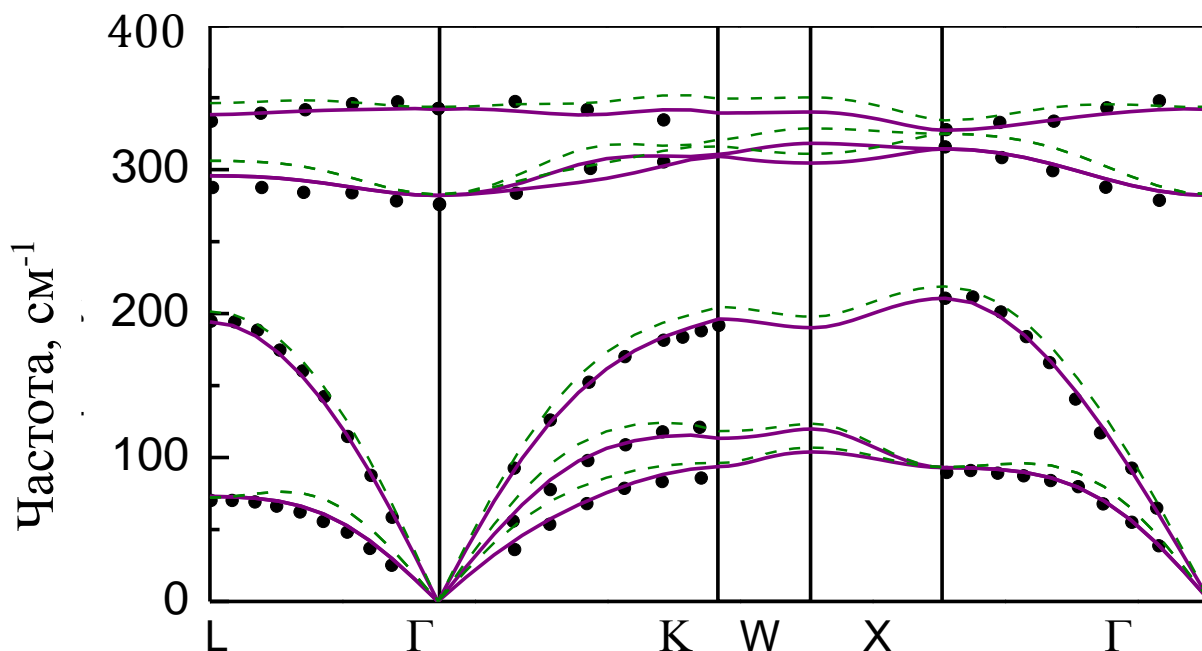


Рис. 3. Дисперсия фононов кристалла ZnS вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна: сплошные кривые – приближение NC-LDA (Zn^{20+}), пунктир – PAW-LDA (Zn^{12+}), кружки – экспериментальные данные неупругого рассеяния нейтронов [7].

Таблица 2. Атомные параметры для построения с помощью программы OPIUM псевдопотенциала атома Zn с учетом 20 электронов.

Атом	Референтная конфигурация	Радиус обрезания орбитали,			Локальный канал
		s	p	d	
Zn	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^0$	0.9	0.9	2.1	s

Вычисленные с различными псевдопотенциалами дисперсии кристалла ZnTe практически не зависели от приближения, но заметно отличались от экспериментальных значений, особенно в области LO-фононов. Можно предположить, что для ZnTe гармоническое приближение, используемое в первопринципных вычислениях, не является корректным и расхождение, вероятно, связано с ангармонизмом.

В четвертой главе «Локализация электронов, эффективные заряды атомов и гибридизация орбиталей в ZnX (X = S, Se, Te)» приведены результаты исследования распределения по орбиталям размера локализации электронов, эффективных зарядов атомов в кристаллах ZnX, проанализированы проектированные электронные плотности, перенос заряда и ионность связи Zn-X, исследована роль полуостовных электронов, учитываемых в оболочке атома Zn.

Вычисления проводились в приближении теории функционала плотности (DFT) в базисе плоских волн, используя программу ABINIT, в приближении локальной плотности (LDA) и сохраняющих норму псевдопотенциалов. Необходимые для расчета тензора локализации [8] и эффективных зарядов Борна [9] производные волновых функций по волновым векторам и смещениям, получены в приближении линейного отклика [10]. Кинетические энергии плоских волн в разложении волновых функций и их производные ограничивались энергией в 60 Ha, а интегрирование по волновым векторам в зоне Бриллюэна заменялось суммированием по специальной сетке волновых векторов 8x8x8. Для вычисления тензора локализации изолированных атомов каждый из атомов помещался в периодическую кубическую решетку с параметром ячейки 20 Бор.

Являясь глобальным свойством многоэлектронной волновой функции всех занятых орбиталей в кристалле, тензор локализации электронов тем больше (в ряду ZnS, ZnSe, ZnTe 0.97, 1.14, 1.42 Бор²), чем меньше

энергетическая щель (3.68, 2.69 и 2.2 эВ в ZnS, ZnSe, ZnTe, соответственно). Для представления о локализации электронов на каждой орбитали атома, глобальный тензор раскладывается по орбиталям (табл. 3).

Таблица 3. Размер локализации $\langle r^2 \rangle_c$ (в Бор²) электронов на орбиталях атомов в кристаллах ZnX. Для орбитали Zn 3d приведено среднее значение длин локализации пяти 3d орбиталей цинка. Орбитали в кристаллах приводятся в последовательности, начиная с самой глубокой s-орбитали халькогена.

ZnS			ZnSe			ZnTe		
Орбитали		$\langle r^2 \rangle_c$	Орбитали		$\langle r^2 \rangle_c$	Орбитали		$\langle r^2 \rangle_c$
S 3s	Атом	1.12	Se 4s	Атом	1.23	Te 5s	Атом	1.68
	Крист.	1.51		Крист.	1.57		Крист.	2.20
Zn 3d	Атом	0.44	Zn 3d	Атом	0.44	Zn 3d	Атом	0.44
	Крист.	18.68		Крист.	14.89		Крист.	11.90
Zn 4s	Атом	2.71	Zn 4s	Атом	2.71	Zn 4s	Атом	2.71
	Крист.	12.97		Крист.	10.98		Крист.	11.37
S 3p	Атом	1.70	Se 4p	Атом	2.05	Te 5p	Атом	2.75
	Крист.	189.86		Крист.	75.43		Крист.	175.38

Длина локализации электронов в ZnSe более чем в 2 раза меньше, чем в ZnS и ZnTe, с чем связана, возможно, точность описания дисперсии фононов в ZnX, вычисленная с псевдопотенциалами LDA и NC.

В исследовании динамики решетки диэлектрика эффективные заряды Борна рассматриваются как фундаментальные величины, которые характеризуют изменение электронной конфигурации при смещении атома, являются динамической характеристикой атома. Они определяют амплитуду дальнего кулоновского взаимодействия между атомами и расщепление между продольными (LO) и поперечными (TO) оптическими модами фононов при $\vec{k} = \mathbf{0}$. В таблице 4 представлены эффективные заряды Борна на орбиталях Zn. Отличные от нуля на всех орбиталях ZnX амплитуды

свидетельствуют о том, что в образование ковалентных связей вносят вклад все орбитали.

Таблица 4. Эффективные заряды Борна (в единицах заряда электрона) на орбиталях атома цинка в кристаллах ZnX (X = S, Se, Te).

Орбиталь	Zn	ZnS	ZnSe	ZnTe
Остов	+12	+12	+12	+12
s	0	+0.50	+0.45	+0.65
Zn 3d	-10	-12.55	-11.51	-11.08
Zn 4s	0	+0.71	-0.60	-1.34
p	0	+1.29	+1.67	+1.68
Итого	+2	+1.95	+2.01	+1.91

В спектрах проектированной электронной плотности d состояний атома цинка (рис. 4) и p состояний атомов халькогена (рис. 5) наблюдается изменение характера гибридизации орбиталей.

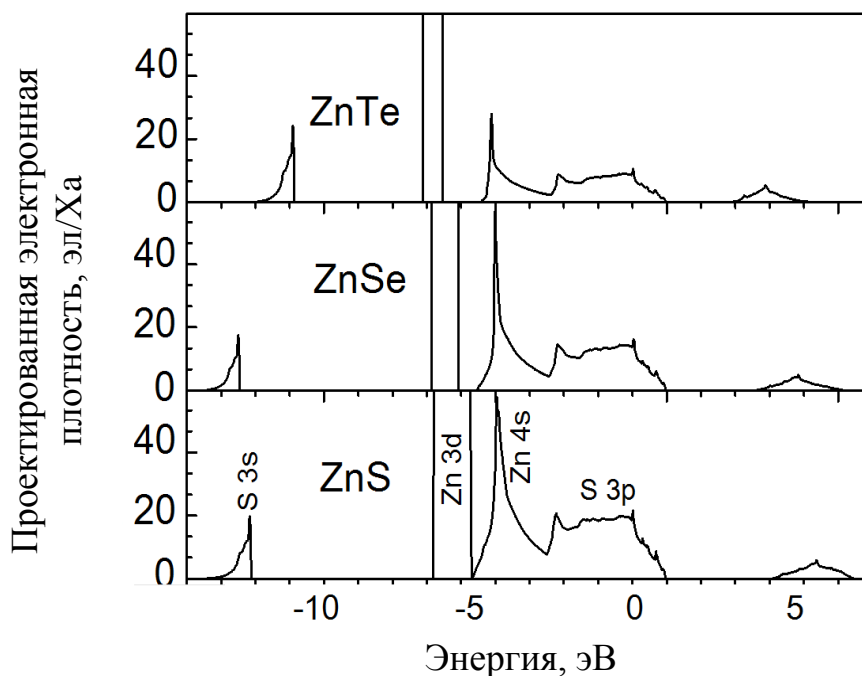


Рис. 4. Проектированные электронные плотности d-состояний цинка.

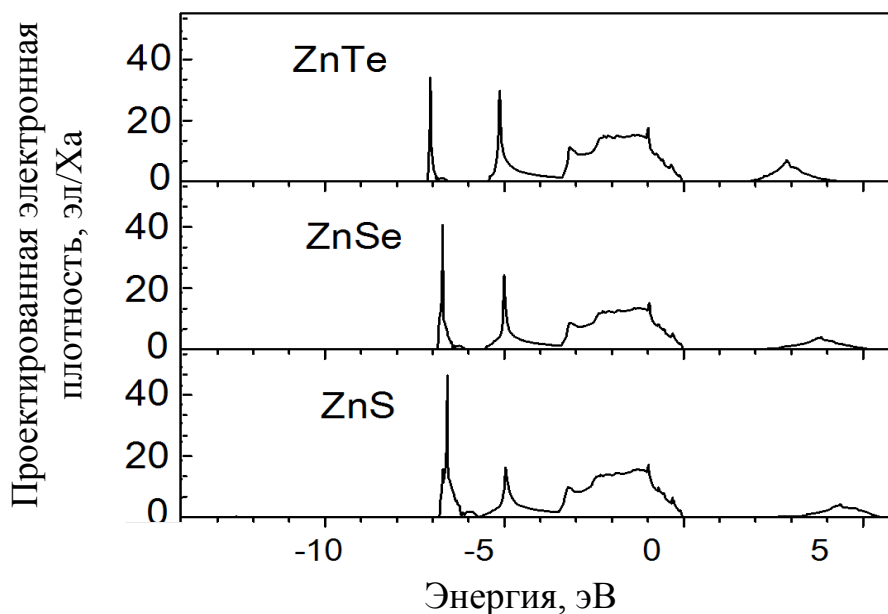


Рис. 5. Проектированные электронные плотности р-состояний халькогенов.

Из спектров электронной плотности d-состояний цинка в ZnX можно сделать вывод об ослаблении как d-p, так и s-d гибридизации в ряду ZnS-ZnSe-ZnTe. Из спектров электронной плотности р-состояний халькогенов в ZnX можно сделать вывод об ослаблении d-p гибридизации и усилении s-d гибридизации орбиталей цинка и халькогенов в ряду ZnS-ZnSe-ZnTe.

В отличие от эффективных зарядов Борна эффективные заряды Сцигетти (таблица 5) заметно зависели от халькогена, свидетельствуя, что ионность связи Zn-X уменьшается в ряду ZnS-ZnSe-ZnTe, коррелирует с s-d гибридизацией, а ковалентность связи с s-p гибридизацией.

Таблица 5. Вычисленные эффективные заряды Сцигетти ($Z^{*(S)}$) для атома цинка и высокочастотных диэлектрических проницаемостей, полученных методом DFT (ϵ_{∞}^{DFT}) и RPA (ϵ_{∞}^{RPA0} и ϵ_{∞}^{RPA}), с экспериментом.

	ZnS	ZnSe	ZnTe
ϵ_{∞}^{exp}	5.0 ^[11]	6.1 ^[12]	7.8 ^[13]
ϵ_{∞}^{DFT}	6.42	7.8	10.0
ϵ_{∞}^{RPA0}	6.15	8.72	10.5
ϵ_{∞}^{RPA}	4.93	6.37	7.98
$Z_{exp}^{*(S)[14]}$	0.85	0.71	0.53
$Z^{*(S)}$	0.85	0.72	0.57

Для объяснения улучшения хода дисперсии фононов с Zn^{20+} были исследованы проектированные электронные плотности атомов Zn и S с псевдопотенциалами NC-LDA для Zn^{12+} и Zn^{20+} . На рис. 6 приведены плотности для орбиталей цинка в ограниченной области энергии.

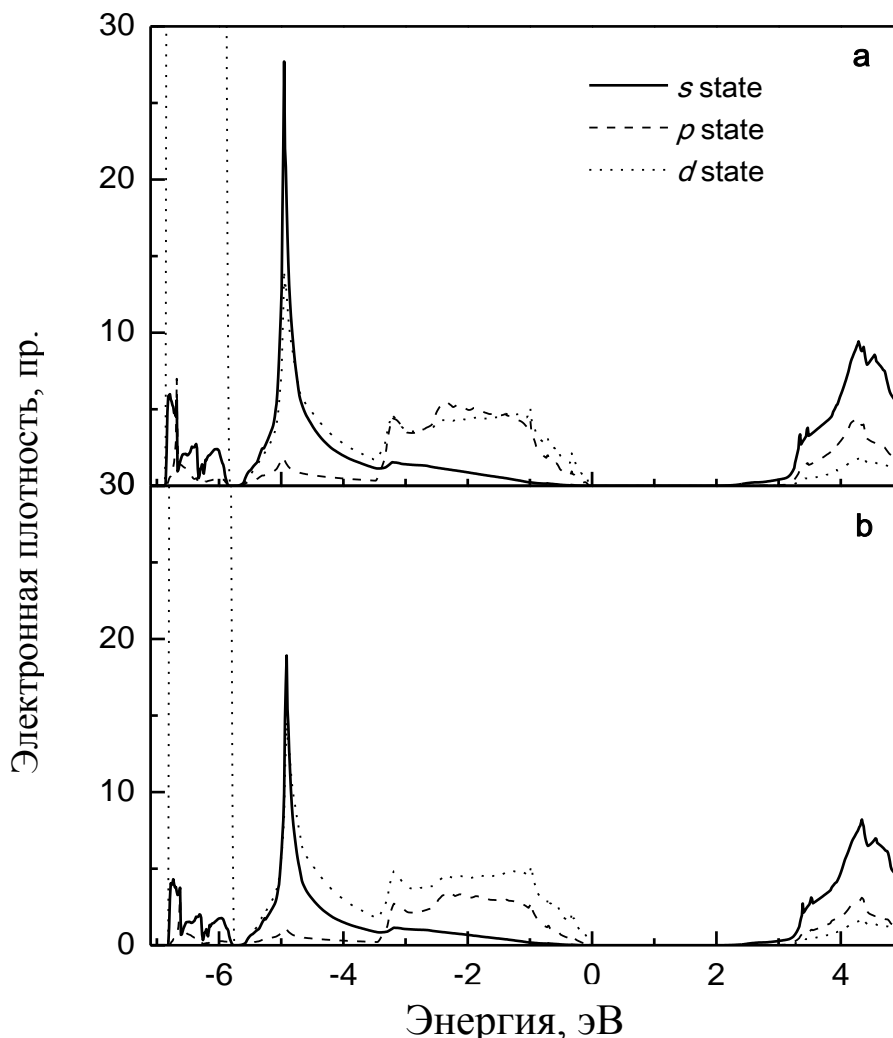


Рис. 6. Проектированная электронная плотность атома Zn в ZnS, вычисленная с псевдопотенциалами Zn^{12+} (a) и Zn^{20+} (b) в приближении NC-LDA, где наиболее сильно проявляются эффекты гибридизации.

Анализ проектированных электронных плотностей показал максимальное влияние на образование ковалентных связей гибридизации: d-p гибридизации между 3d состоянием Zn и p состояниями халькогенов, s-p гибридизации между 4s состоянием Zn и p состояниями халькогенов и s-d гибридизации между 4s и 3d орбиталями Zn. Интенсивность гибридизации

зависит от халькогена: d-p и s-d гибридизации уменьшаются в ряду ZnS-ZnSe-ZnTe, а гибридизация s-p в ряду ZnTe-ZnSe-ZnS.

В заключении приведены основные результаты работы:

1. Вычисленные структурные параметры кристаллов ZnX (X = S, Se, Te) согласуются с экспериментальными данными. Однако, учет кулоновского параметра U наилучшим образом приближает расчеты к экспериментальным данным.
2. Вычислены дисперсии фононов и плотности фононных состояний вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна с различными псевдопотенциалами и с учетом кулоновских взаимодействий d- электронов цинка в кристаллах ZnX (X = S, Se, Te).
3. Установлено, что дисперсия фононов зависит от числа учитываемых полуостовных электронов в оболочке атома цинка. Корректное описание дисперсии достигается при включении всех электронов с главным квантовым числом $n = 3$ в атоме Zn: использование псевдопотенциала Zn^{20+} позволяет более точно описать дисперсию фононов, чем с Zn^{12+} .
4. Учет локального кулоновского взаимодействия d – электронов цинка приводит к высокочастотному сдвигу максимума TA – фононов и к уменьшению частоты максимумов TO – и LO – фононов в плотности фононных состояний.
5. Степень гибридизации d – электронов цинка с p – электронами халькогенов наименьшая в случае использования псевдопотенциала Zn с двадцатью учитываемыми в псевдопотенциале электронами.
6. Найдено, что чем больше размер локализации электронов, тем сильнее ковалентная связь Zn-X. Размер локализации растет в ряду ZnS, ZnSe, ZnTe.

Публикации по теме диссертации

1. Маврин Б.Н., Перминова М.Е. Влияние локального кулоновского взаимодействия сильно коррелированных электронов на фононные, упругие и электронные свойства кристалла ZnSe // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 12. – С. 2428-2431.
2. Маврин Б.Н., Перминова М.Е. Роль полуостовных электронов в динамике решетки кубического кристалла ZnS в приближении локальной плотности // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 7. – С. 1345-1348.
3. Маврин Б.Н., Перминова М.Е. Эффективные заряды атомов и гибридизация орбиталей в кристаллах ZnX (X = S, Se, Te) из первых принципов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, №. 7. – С. 13-17.
4. Перминова М.Е. Первопринципные расчеты динамики решетки кристалла ZnSe // Сборник тезисов докладов всероссийской молодежной научной конференции с международным участием “Инновации в материаловедении”, 3-5 июня, 2013, Москва, ИМЕТ РАН. С. 252.
5. Перминова М.Е. Влияние сильно коррелированных электронов на динамику решетки кристаллов ZnS и ZnSe // Сборник тезисов докладов конференции “Сильно коррелированные системы и квантовые критические явления”, 19 июня, 2014, г. Москва, г. Троицк, ИФВД РАН. С. 29.
6. Перминова М.Е. Локализованные электроны и эффективные заряды атомов в кристаллах ZnX (X = S, Se, Te) из первых принципов // XV Школа молодых ученых “Актуальные проблемы физики”, 16-20 ноября, 2014, Россия, Москва, ФИАН. С. 14.

Цитируемая литература

1. Andersen O.K. Linear methods in band theory // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12 №8. P.3060 – 3083.
2. Koelling D.D., Arbman G.O. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper // J. Phys. F: Metal Phys. 1975. Vol. 5. P. 2041 – 2054.
3. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P. and etc. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties // Comp. Phys. Com. 2009. Vol. 180. P. 2582 – 2615.

4. Himmetoglu B., Floris A., de Gironcoli S., Cococcioni M. Hubbard-corrected DFT energy functionals: the LDA+U description of correlated system // *Cond. mat.* 2013. Vol. 114. № 1. P. 14 – 49.
5. Hennion B., Moussa F., Pepy G., Kunk K. Normal modes of vibrations in ZnSe // *Phys. Lett.* 1971. Vol. 36A. P. 376-378.
6. <http://opium.sourceforge.net>.
7. Vagelatos N., Wehe D., King J.S. Phonon dispersion and phonon densities of states for ZnS and ZnTe // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60. P. 3613 – 3618.
8. Sgiarovello C., Peressi M., Resta R. Electron localization in the insulating state: Application to crystalline semiconductors // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64. P. 115202.
9. King-Smith R.D., Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. P. 1651 – 1654.
10. Gonze X., Lee C. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55. P. 10355 – 10368.
11. Haas M.C., Mathieu J.P. Spectre infrarouge et ondes longitudinales et transversals dans les cristaux cubiques // *J. Phys. Radium.* 1954. Vol. 15. P. 492 – 494.
12. Mitsuishi A., Manabe A., Yoshinaga H., Ibuki S., Komiya H. Infrared absorption spectra due to localized vibration in the II-VI compounds // *J. Phys. Soc. Japan.* 1966. Vol. 21. P. 72.
13. Narita S.-i., Harada H., Nagasaks K., Optical properties of zinc telluride in the infrared // *J. Phys. Soc. Jap.* 1967. Vol. 22. P. 1176 – 1182.
14. Mitra S.S., Marshal R. Trends in the characteristic phonon frequencies of the NaCa-, diamond, zinc-blende-, and wurtzite-type crystals // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 41. P. 3158 – 3164.