

УДК 534.1; 538.9

PACS 31.15.A, 31.15.ae, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq, 63.20.-e, 78.30.-j

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.42.35-46

Л.Ю. Хархалис<sup>1</sup>, К.Є. Глухов<sup>1</sup>, Т.Я. Бабука<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

<sup>2</sup>Інститут фізики, Університет ім. Яна Дуглоша в Ченстохові, ал. Армії Крайовей, 13/15, 42200 Ченстохова, Польща

e-mail: lkharkhalis@gmail.com

## МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ І ГРАТКОВОЇ ПІДСИСТЕМ В ШАРУВАТОМУ КРИСТАЛІ $\beta$ -InSe З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

Представлено першопринципні розрахунки електронної структури та динамічних властивостей шаруватого кристалу  $\beta$ -InSe. Одержано зонну структуру, енергетичні залежності коефіцієнта поглинання для різних поляризацій світла та розраховані динамічні характеристики для даного кристалу. Проаналізована дисперсія фононів та структура спектру комбінаційного розсіювання (КР) і інфрачервоного спектру (ІЧ). Визначена симетрія коливань, активних в КР та ІЧ спектрах. Вперше проведено розрахунки ефективних зарядів Борна, діелектричних констант та досліджені пружні властивості для гексагонального кристалу  $\beta$ -InSe.

**Ключові слова:** електронна зонна структура, фононний спектр, спектр комбінаційного розсіювання, інфрачервоний спектр, ефективні заряди Борна, діелектричні константи, пружні властивості.

### Вступ

Кристали селеніду індію ( $\beta$ -InSe) – шаруваті напівпровідники з цікавими фізичними властивостями, які є перспективними матеріалами для нелінійної оптики, сонячної енергетики та спінтроніки [1-3]. Завдяки переважаючій анізотропній структурі з слабим ван-дер-Ваальсовим зв'язком кристал  $\beta$ -InSe має чудову здатність до інтеркаляції [4]. А також, цікавою та привабливою особливістю досліджуваного кристалу є можливість утворення, у поєднанні з іншими кристалами, високоякісних контактів різних гомо- і гетерошарів  $\beta$ -InSe (наприклад,  $\beta$ -InSe/In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> [5,6],  $\beta$ -InSe/graphene [7], InSe/SiC [8],  $p$ -GaSe- $n$ -InSe [9]).

Крім прикладного аспекту, селеніди індію привертають увагу з точки зору фундаментальної фізики. Найбільш вивченою є зонна структура кристалу  $\beta$ -InSe. Вперше розрахунки зонної структури кристалів InSe та ізоструктурного GaSe були проведені Шлютером [10], і було показано, що вони є прямозонними. Електронний спектр характеризується слабою дисперсією в напрямку, перпендикулярному до шарів, і

містить деякі енергетично відокремлені елементи. В [10] також було встановлено, що суттєва дисперсія однієї з енергетичних віток в напрямку, що перетинає шари, може бути пояснена існуванням значної електронної густини, яка виходить за межі шарів в цьому напрямку. Із [11,12] випливає, що перекриття електронних хвильових функцій, або іншими словами, розподіл парціальної електронної густини визначає аномальний характер дисперсійної анізотропії. Незвичайна природа електронної взаємодії, як показано у недавніх роботах [13,14], може відігравати суттєву роль у можливості реалізації нетривіальних топологічних станів у гексагональних кристалах  $\beta$ -InSe і  $\beta$ -GaSe внаслідок дії біаксіальних напружень.

Дослідження фононного спектру уже раніше проводилось у роботах [15,16]. Розрахунок динамічної матриці для селеніду індію  $\beta$ -InSe у рамках моделі аксіальних міжатомних взаємодій вперше було представлено у роботі [16].

Новим напрямком для розглядуваних сполук є дослідження структурних, електронних та динамічних властивостей

нанотрубок  $\beta$ -InSe [17] та шарів типу  $\text{In}_n\text{Se}_n$  [18] з метою їх використання в термоелектриці та ультрафіолетових фотонних детекторах [19].

У даній роботі, використовуючи першопринципні розрахунки, ми вивчаємо властивості електронної і граткової підсистем. Одержана інформація про оптичні властивості, ефективні заряди Борна, діелектричні константи та пружні властивості. Вперше розраховані КР та ІЧ спектри, а також проведена їх ідентифікація з експериментальними даними.

### Кристалічна будова, зонна структура та оптичні характеристики кристалу $\beta$ -InSe

$\beta$ -InSe кристалізується в гексагональній гратці, симетрія якої описується просторовою групою  $D_{6h}^4$ , і параметри гратки є рівними  $a = b = 4.048 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.930 \text{ \AA}$  [20]. Елементарна комірка  $\beta$ -InSe містить вісім атомів, які належать двом трансляційно-нееквівалентним шарам з Se–In–In–Se структурою. Ці шари розміщені перпендикулярно до гексагональної осі Oz (рис.1). Сильна ковалентна взаємодія в межах шару і слаба взаємодія між шарами дозволяє розглядати кристал  $\beta$ -InSe як квазідвовимірний матеріал.

На рис.2 представлено зонний енергетичний спектр та парціальні густини станів для досліджуваного кристалу. Як видно, вершина валентної зони формується в основному  $p$ -орбіталями, а дно зони провідності

$s$ - і  $p$ -орбіталями атомів In і Se. Основною особливістю їхньої енергетичної структури є поява давидівських дублетів, симетрійний опис яких був проведений у роботі [13].

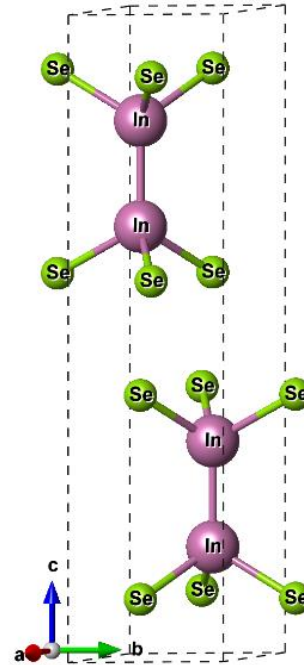


Рис. 1. Елементарна комірка кристалу  $\beta$ -InSe

Базуючись на розрахунках зонної структури, ми також одержали енергетичну залежність для коефіцієнта поглинання, яка характеризується наявністю ряду піків та суттєвою анізотропією. Згідно наших обчислень край поглинання знаходиться в області  $1.1 \div 1.7 \text{ eV}$  ( $E_g \sim 1.32 \text{ eV}$  [21]).

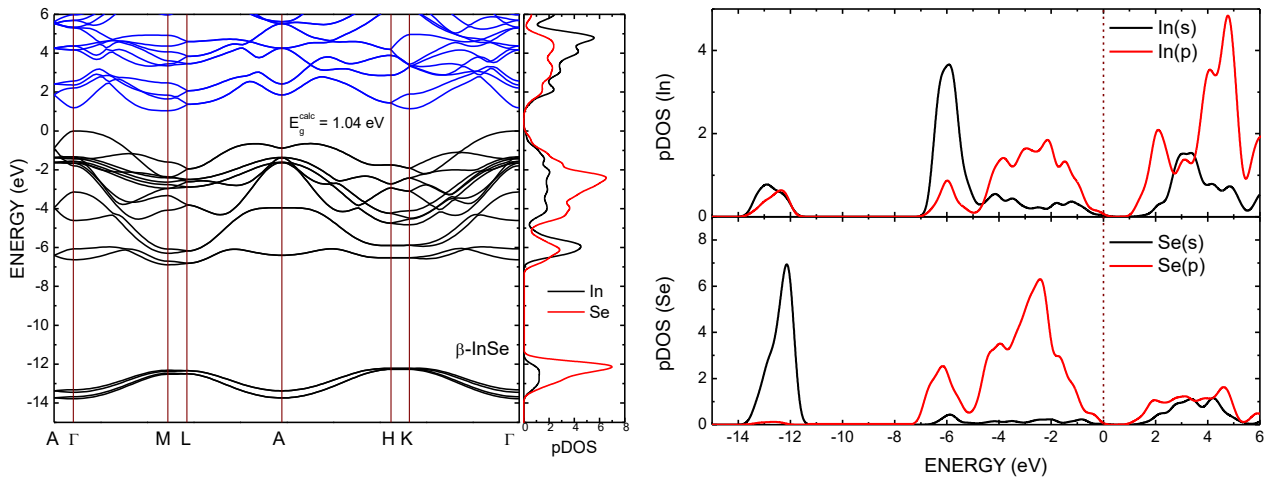


Рис.2 Розрахована енергетична зонна структура та густина станів  $\beta$ -InSe.

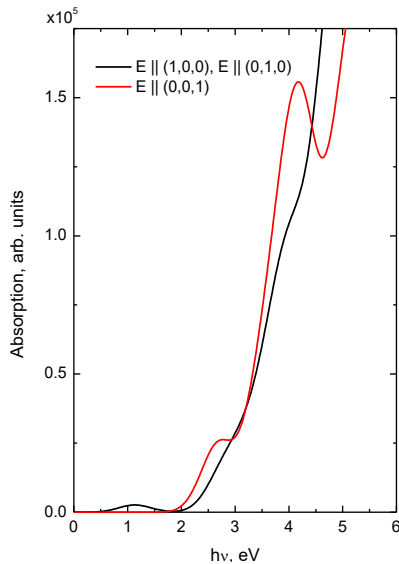
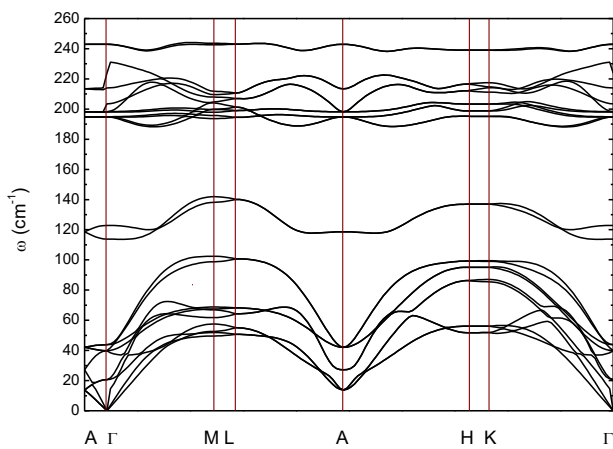


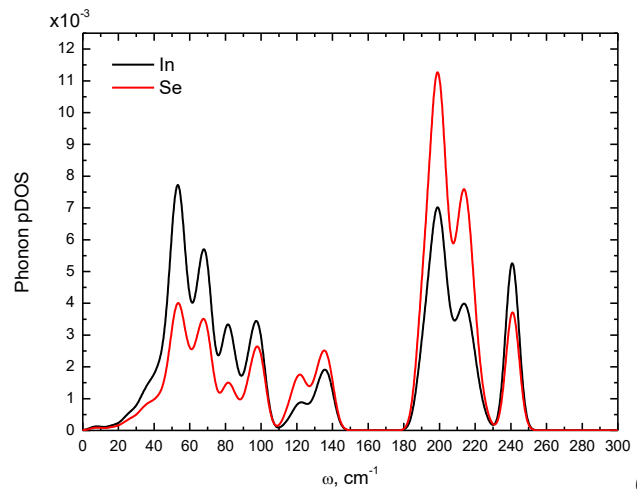
Рис.3. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання для  $\beta$ -InSe

### Першопринципні дослідження динаміки гратки кристала $\beta$ -InSe

На рис.4 приведено першопринципні розрахунки фононного спектру вздовж основних напрямків зони Бріллюена та



а)



б)

Рис.4. Фононний спектр кристала  $\beta$ -InSe вздовж основних напрямків у зоні Бріллюена (а) та парціальні густини фононних станів у кристалі  $\beta$ -InSe (б)

З рис. 4 б видно, що найбільший вклад у коливання з частотами у діапазоні  $180\div 220\text{ cm}^{-1}$  вносять атоми Se, а в області  $40\div 70\text{ cm}^{-1}$  – атоми In. Розщеплення піків може бути зумовлене слабкою ван-дер-ваальсівською взаємодією. Проведені нами розрахунки фононного спектру співпадають з результатами, які були представлені в

густини фононних станів для кристалу  $\beta$ -InSe. Обчислення проводились методом функціонала густини з використанням псевдопотенціалів і розкладу хвильових функцій по плоским хвилям. Обмінно-кореляційна взаємодія описується в наближенні локальної густини. В якості псевдопотенціалів використовувались нелокальні нормозберігаючі псевдопотенціали для атомів In і Se.

Як випливає з розрахунків коливного спектру, має місце суттєва анізотропія для низькочастотних віток коливань. Вздовж напрямку сильного зв'язку  $\Gamma$ -M нахил акустичних віток більш різкий, ніж для напрямку слабого зв'язку  $\Gamma$ -A. Також спостерігається наявність низькочастотних оптичних віток, яким відповідають зміщення шарів один відносно іншого. Причому поздовжні акустичні вітки взаємодіють з цими низькочастотними вітками коливань. Високочастотні оптичні моди є відокремлені в окремі групи, між якими наявна досить велика зонна щілина.

роботі [16] з використанням наближення аксіально-симетричних сил.

Згідно теоретико-групового аналізу нормальні моди (8 атомів в елементарній комірці, 24 фононні вітки) у центрі зони Бріллюена описуються незвідними зображеннями:

$$\chi_{\text{tot}} = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 2B_{2u} + 2E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2E_{2u}$$

з яких у КР спектрах активні шість коливань. Активними у ІЧ спектрі є тільки два коливання симетрії  $E_{1u}$  ( $\omega = 198.12 \text{ cm}^{-1}$ ) і симетрії  $A_{2u}$  ( $\omega = 203.45 \text{ cm}^{-1}$ ).

Частоти коливань у кристалі  $\beta\text{-InSe}$ , які отримані нами з розрахунку, та з

експериментальних даних по комбінаційному розсіюванню світла приведені у таблиці 1.

На рис. 5 представлені вектори зміщень атомів, які відповідають цим довгохвильовим коливанням в ґратці  $\beta\text{-InSe}$ .

Таблиця 1. Частоти фононів у кристалі  $\beta\text{-InSe}$ , отримані з експериментальних даних по комбінаційному розсіюванню світла та отримані нами з першопринципних розрахунків

	$E_{2g}^2$	$E_{1g}^1$	$A_{1g}^1$	$E_{1g}^2$	$E_{2g}^1$	$A_{1g}^2$
$\omega, \text{cm}^{-1}$	20.65	43.76	122.92	194.90	198.26	242.83
$\omega, \text{cm}^{-1}$ [22]	18	41	113	174	225	–
$\omega, \text{cm}^{-1}$ [23]	17	42	117	179	228	–

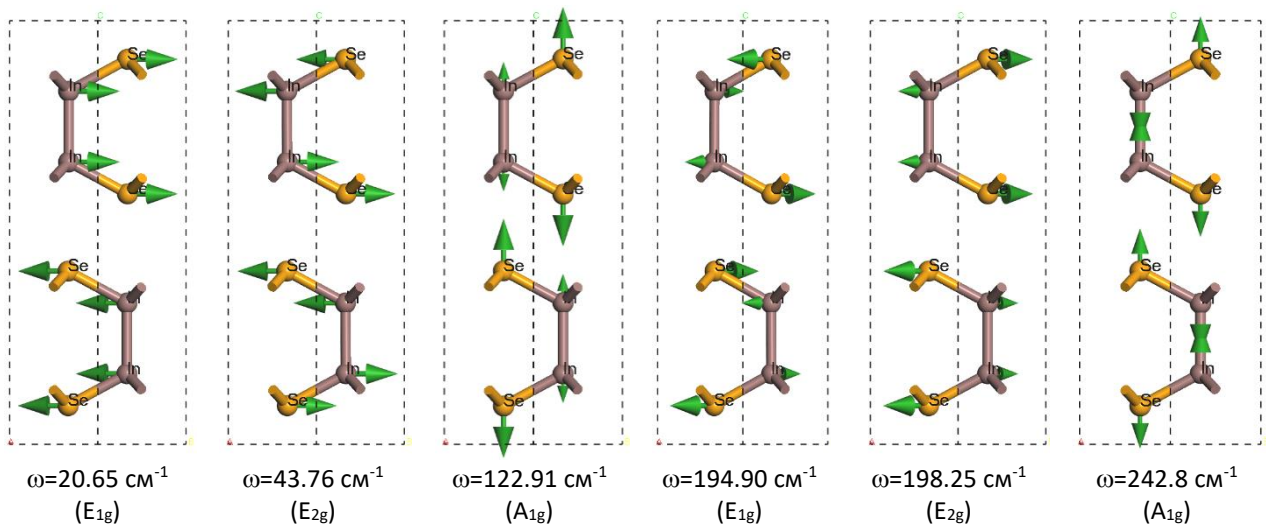


Рис.5. Зміщення атомів, які відповідають нормальним довгохвильовим коливанням в кристалі  $\beta\text{-InSe}$

У напрямку  $\Gamma\text{-A}$  та  $\Gamma\text{-M}$  між коливаннями в області частот  $198\div 223 \text{ cm}^{-1}$  виявлено LO–TO розщеплення ( $\sim 10\div 15 \text{ cm}^{-1}$ ), яке зумовлене макроскопічним електричним полем, що створюється зміщенням заряду, і асоціюється з фононом симетрії  $E_{1u}$  та фононом симетрії ( $B_{1u}$ ). Майже аналогічний результат був отриманий Мушинським і співавторами у напівемпіричному підході для селенідів індію :  $\overline{\nu_{\text{TO}}} = 194 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\overline{\nu_{\text{LO}}} = 212 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Зміщення атомів, які відповідають

цим коливанням, мають вигляд, приведений на рис. 6.

Розраховані КР та ІЧ спектри для кристалу  $\beta\text{-InSe}$  представлені на рис.7. Порівняння з експериментальними дослідженнями [25,26] вказує на їх хороше співпадіння. Спостережувані піки в цих спектрах пов'язуються з нормальними коливаннями відповідної симетрії, які зображені на рис. 5.

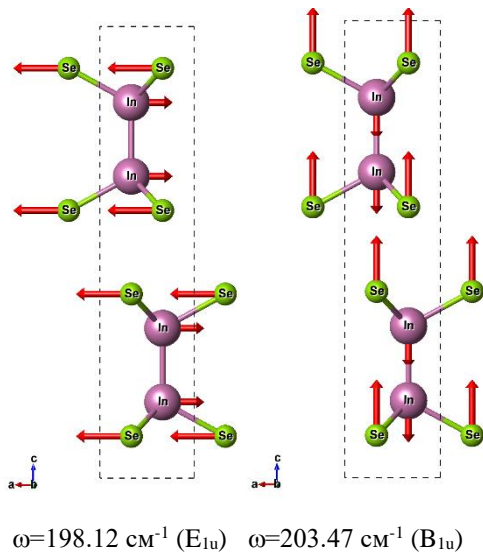


Рис.6. Зміщення атомів, які відповідають за LO–TO розщеплення

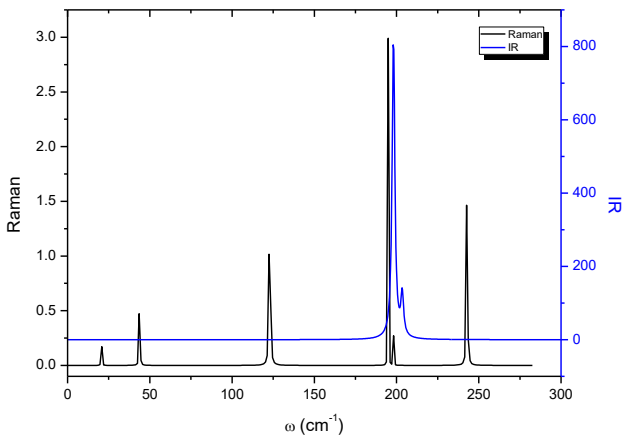


Рис.7. Розраховані КР та ІЧ спектри для кристалу  $\beta$ -InSe

### Ефективні заряди Борна та діелектричні константи для $\beta$ -InSe

Згідно теорії [27], ефективні заряди Борна для центра зони Бріллюена обчислюються як

$$Z_{\alpha\beta}(i) = \Omega \frac{\delta P_{\alpha}}{\delta u_i^{\beta}(q=0)} \Big|_{E=0}$$

де  $\Omega$  – об’єм елементарної комірки,  $\delta P_{\alpha}$  – поляризація,  $\delta u_i^{\beta}$  – зміщення  $i$ -го атома в напрямку  $\beta$ .

Для одержання ефективних зарядів Борна нами було розглянуто незалежні зміщення для всіх атомів In і Se. Ми отримали електронний вклад до зміни поляризації вздовж кожного напрямку. У таблиці 2 приведені компоненти тензора для ефективних зарядів Борна (тільки для одного атома In та одного атома Se, оскільки інші є еквівалентними, і ефективні заряди Борна співпадають) та діелектричної проникливості для кристалу  $\beta$ -InSe.

Завдяки гексагональній симетрії є тільки дві незалежні компоненти для тензора ефективного заряду Борна та тензора діелектричної проникливості, які характеризуються певною анізотропією.

Таблиця 2

Ефективні заряди Борна та діелектричні константи для кристалу  $\beta$ -InSe

$Z_{\alpha\beta}(i)$	In <sup>1</sup>	Se <sup>1</sup>	$\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$		$\epsilon_{\alpha\beta}$
$Z_{xx,yy}$	2.21	-2.21	$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$	8.91	11.38
$Z_{zz}$	1.17	-1.17	$\epsilon_{zz}$	6.78	7.43
$Z_{xx,yy} / Z_{zz}$	1.89	1.89	$\epsilon_{xx,yy} / \epsilon_{zz}$	1.31	1.53

Як випливає з таблиці 2, більший перенос динамічного заряду відбувається в площині шару, ніж вздовж напрямку слабого зв’язку. Величина височастотної діелектричної константи для кристалу  $\beta$ -InSe рівна  $\epsilon_{\infty}(E \perp c) = 7.8$  і  $\epsilon_{\infty}(E \parallel c) = 8.9$  та низькочастотна діелектрична константа

$$\epsilon_0(E \perp c) = 10.9 \text{ і } \epsilon_0(E \parallel c) = 9.9 \text{ [25].}$$

### Пружні властивості $\beta$ -InSe

Знання пружних модулів дає інформацію про сили взаємодії у шаруватому кристалі. Пружні константи  $C_{11}$  і  $C_{12}$  характеризують зв’язок всередині шару, а  $C_{33}$ ,  $C_{13}$  і  $C_{44}$  – міжшаровий зв’язок. Пружні

властивості гексагонального кристалу в площині симетрії ізотропні.  $C_{44}$  характеризує напруги, які виникають при зсуві в базисній площині. Щоб отримати пружні константи, до елементарної комірки  $\beta$ -InSe застосовувались малі аксіальні та зсувні деформації. Одержані нами значення пружних модулів приведені в таблиці 3. Як

видно, має місце хороше співпадіння з результатами інших авторів [28-31] та експериментом, проведеним ультразвуковими методами [32].

Також розраховані об'ємний модуль, який рівний  $B = 33.28$  ГПа, та модулі Юнга  $E_{xx} = E_{yy} = 72.51$  і  $E_{zz} = 41.31$  ГПа.

Таблиця 3

Порівняння експериментальних та розрахованих значень пружних модулів кристалу  $\beta$ -InSe

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{13}$
Експеримент, ГПа [30]	118.1	–	38.2	11.7	35.3	32
Розрахунок, ГПа [28]	106.4	–	42.1	8.65	35.3	7.7
Беленький Г.Л. [29]	73	27	36	12	–	30
Наші розрахунки, ГПа	84.92	28.81	45.86	12.17	28.05	16.07

Нами також проведено розрахунок швидкостей розповсюдження ультразвуку вздовж різних кристалографічних напрямків у шаруватому кристалі  $\beta$ -InSe. Швидкості розповсюдження поздовжніх хвиль в площині шару і вздовж осі Oz, визначені за допомогою рівнянь Крістофеля, є, відповідно, рівними:  $v_{xx} = v_{yy} = 4.8$  км/с і  $v_{zz} = 3.5$  км/с. Згідно експериментальних досліджень швидкість ультразвуку у даному кристалі складає  $v_{zz} = 2.5$  км/с [33].

Отримані в розрахунку більші значення швидкості зумовлені використанням наближення LDA, яке систематично переоцінює жорсткість хімічних зв'язків. На рис.8 представлено кутові залежності розподілу швидкостей розповсюдження поздовжніх і поперечних хвиль в площинах (100) і (001), які підтверджують анізотропний характер структури та сил міжатомної взаємодії в кристалі  $\beta$ -InSe.

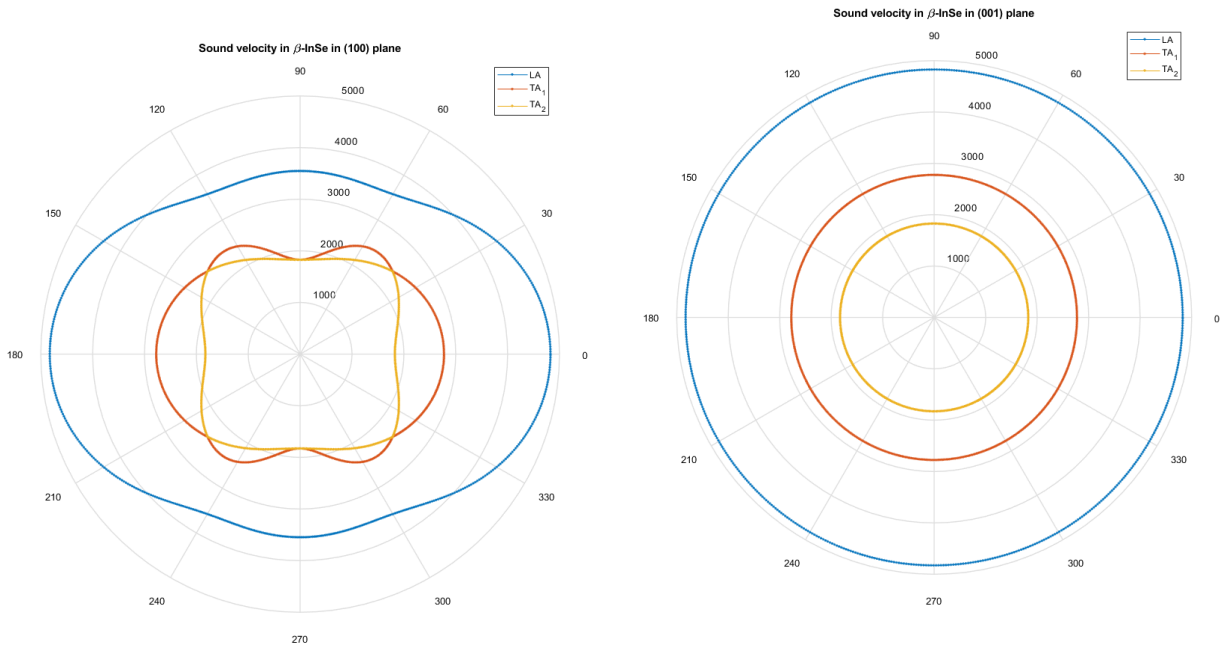


Рис.8. Кутові залежності розподілу швидкостей поширення поздовжніх і поперечних коливань в площинах (100) і (001) в кристалі  $\beta$ -InSe.

### Висновки

У даній роботі проведено першопринципні дослідження електронних та коливних характеристик для шаруватого кристалу  $\beta$ -InSe. Розраховано електронний зонний спектр, парціальні густини станів, енергетичні залежності для коефіцієнта поглинання та динамічні параметри. Із обчислень фононного спектру випливає, що має місце суттєва анізотропія для низькочастотних акустичних віток коливань. Також спостерігається наявність низькочастотних

оптичних віток, які взаємодіють з акустичними, та LO–TO розщеплення в напрямках  $\Gamma$ –A і  $\Gamma$ –M в області високих оптичних гілок. Одержані КР та ІЧ спектри і побудовані вектори зміщень атомів, які відповідають нормальним коливанням, активних в даних спектрах. Оцінки ефективних зарядів Борна, діелектричних констант, пружних модулів та швидкостей поширення ультразвуку в кристалі  $\beta$ -InSe вказують на їхню анізотропію в напрямку сильного та слабого зв'язку, та добре корелюють з експериментальними даними.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Segura A., Bouvier J., Andre's M.V. et.al. Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses// *Phys. Rev. B.*- 1997.-V. 56.-No.7. - P. 4075-4084.
2. Segura A., Guesdon J.P., Besson J.M., Chevy A. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide// *J. Appl. Phys.*- 1983. -V.54.- P. 876-881.
3. Slyn'ko V.V., Khandozhko A.G., Kovalyuk Z.D. et.al. Weak Ferromagnetism in InSe:Mn Layered Crystals// *Semiconductors.*- 2005.- V.39. - No. 7. - P. 772–776.
4. Grygorchak I.I., Seredyuk B.O., Tovstyuk K.D., Bakhmatyuk B.P. *New Trends in Intercalation. Compounds for Energy Storage*, – Paris: Kluwer acad. Publ, 2002. – P.543-545.
5. Ковалюк З.Д., Катеринчук В.М., Кушнір Б.В., Товарницький М.В. Гетеропереходи на основі шаруватих кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  // *Журнал фізики та інженерії поверхні.* – 2016. – Т.1. – №3 – С. 242-245.
6. Kharkhalis L.Yu., Glukhov K.E., Babuka T.Ya. Electronic and optical properties of heterostructures based on indium chalcogenides//*Acta Physica Polonica A.* - 2017. -V. 132. - No. 2. - P. 319-321.
7. Svatek S.A., Mudd G.W., Kudrynskyi Z.R. et.al. Graphene-InSe-graphene van der Waals heterostructures// *J Physics: Conf. Ser.* - 2015.-V.647.- P.012001- 5.
8. Лебедев А.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Создание и фоточувствительность гетероструктур на основе анодизированного карбида кремния // *ФТП.* – 1998. – Т.32. – №3 – С. 326-328.
9. Kovalyuk Z.D., Makhniy V.P., Yanchuk O.I. The mechanisms forming photoelectrical properties of  $p$ -GaSe- $n$ -InSe// *Telecommun. Radio Eng.*- 2002.- V. 57. - No. 12.- P. 60-63.
10. Schluter, M. Band structure of GaSe// *Nuovo Cimento.*- 1973.- V. B13.- P. 313-320.
11. Sznajder M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu. et.al., “Similarities of the band structure of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  and InSe under pressure and peculiarities of the creation of the band gap”, *Phys. Stat. Sol. (b).* - 2006.- V. 243.-No. 3. -P. 592–609.
12. Glukhov K.E., Tovstyuk N.K. Elementary energy bands concept, band structure and peculiarities of bonding in  $\beta$ -InSe crystal// *Phys. Stat. Sol. (b).*- 2010.- V. 247.- No. 2.- P. 318-324.
13. Yandong M., Ying D., Lin Y., Chengwang N., Baibiao H. Engineering a topological phase transition in  $\beta$ -InSe via strain// *New Journals of Physics.* - 2013. -V.15.- P. 073008-11.
14. Zhu Z., Cheng Yi, Schwingenschlögl U. Topological Phase Transition in Layered GaS and GaSe// *Phys. Rev. Letters.*- 2012.- V. 108.- P. 266805.
15. Balkanski M., P.G. da Costa, Wallis R.F., Electronic energy bands and lattice

- dynamics of pure and lithium-intercalated InSe// Phys. Stat. Sol. (b).- 1996.- V. 194.- No. 1.- P. 175-185.
16. Bercha D.M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu. Structure similarity and lattice dynamics of InSe and In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> crystals// Condensed Matter Physics. - 2000.- V. 3. - No. 4(24). - P. 749-757.
  17. Hai G.S, Yuan X.W., Yu L.Y., Guang B.Z. Structural, Electronic, and Thermoelectric Properties of InSe Nanotubes: First-Principles Calculations// J. Phys. Chem. C. - 2012.- V. 116.- P. 3956–3961.
  18. Z'olyomi V., Drummond N.D., Fal'ko V.I. Electrons and phonons in single layers of hexagonal indium chalcogenides from *ab initio* calculations// Phys. Rev. B.- 2014.- Vol. 89, pp. 205416-1- 205416-8.
  19. Srinivasa R.T., Yi-Ying L., Rajesh K.U. et.al. High Performance and Bendable Few-Layered InSe Photodetectors with Broad Spectral Response// Nanoletters.- 2014.- V. 14.- P. 2800-2806.
  20. Ман Л.И., Имамов Р.М., Семилетов С.А. Типы кристаллических халькогенидов Ga, In и Tl // Кристаллография – 1976. – Т.21. – №3. – С. 628-639.
  21. Evtodiev I., Caraman Ju., Kantser V. et.al. Optical and Photoelectric properties of GaS, GaSe, GaTe and InSe Semiconductors and Nanocomposites Obtained by Heat Treatment in Cd and Zn Vapor// Nanostruct. and Thin Films for Multifunctional Applications.- 2016.- P. 381-413.
  22. Алиева Л.Н., Беленький Г.Л., Решина И.И., Салаев Э.Ю., Штейнштрайбер В.Я. Комбинационное рассеяние света и межслоевое взаимодействие в кристаллах InSe // ФТТ. – 1979. – Т.21. – №1. – С. 155–160.
  23. Водопьянов Л.К., Голубев Л.В., Алещенко Ю.А., Алахвердиев К.Р., Салаев Э.Ю. Спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах InSe // ФТТ – 1978. – Т.20. – №9. – С. 2803–2805.
  24. Мушинский В.П., Коболев В.И. Исследование оптических свойств кристаллов In<sub>2</sub>Se<sub>3x</sub>Te<sub>3(1-x)</sub>// ФТТ. – 1972 – Т. 14. – С. 1275-1279.
  25. Kuroda N., Nishina Y., “Resonance Raman scattering study on exciton and polaron anisotropies in InSe// Solid State Commun.- 1980.- V. 34.- P. 481-484.
  26. Ikari T., Shigetomi T.S., Hashimo K. Crystal Structure and Raman Spectra of InSe// Phys. stat. sol. (b). - 1982.- V. 111.- P. 477 -481.
  27. Zhou B., Su Q., He De-Yan. First-principles calculations on the electronic and vibrational properties of  $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>// Chin. Phys. B.- 2009. - V. 18.- P. 4988.
  28. Руцанський К.З. Спектри елементарних збуджень ґратки кристалів групи In–Se, In–Te. - Автореферат на здоб. ступеня канд.ф-м.наук, 2000.- Ужгород, 17 с.
  29. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. – 1988 – Т.155 – №1 – С. 89-127.
  30. Ghalouci L., Taibi F., Bensaid M.O. Ab initio investigation into structural, mechanical and electronic properties of low pressure, high pressure and high pressure-high temperature phases of Indium Selenide// Computational Materials Science .- 2016.- V. 124.- P. 62–77.
  31. Gatulle M., Fischer M., Chevy A. Elastic constants of the layered compounds GaS, GaSe, InSe, and their pressure dependence I. Experimental part// Phys. Status Solidi B.- 1983.- V. 119.- P. 327–336.
  32. Искандер–Заде З.А., Фараджев В.Д., Агаев А.И. Упругие свойства InSe // ФТТ. – 1972 – Т.19 – №3. – С. 851–853.
  33. Ferrer Ch., Segura A., Andrés M.V., Muñoz V., Pellicer J. The application of the photoacoustic transmittance oscillations for determining elastic constants in gallium and indium selenides//J. Appl. Phys., 1996.- V. 79(6).- No.15.- P. 3200-3204.

Стаття надійшла до редакції 29.11.2017.



Л.Ю. Хархалис<sup>1</sup>, К.Е. Глухов<sup>1</sup>, Т.Я. Бабука<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул.Волошина, 54;

<sup>2</sup> Институт физики, Университет им. Яна Длугоша в Ченстохове, ал. Армии Крайовой, 13/15, 42200 Ченстохова, Польша

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И РЕШЕТОЧНОЙ ПОДСИСТЕМ В СЛОИСТОМ КРИСТАЛЛЕ $\beta$ -InSe ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Представлены первопринципные расчёты электронной структуры и динамических свойств слоистого кристалла  $\beta$ -InSe. Получены зонная структура, энергетические зависимости коэффициента поглощения для разных поляризацій света и вычислены динамические характеристики для данного кристалла. Проанализирована дисперсия фононов и структура спектра комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасного (ИК) спектра. Определена симметрия колебаний, активных в КР и ИК спектрах. Впервые для гексагонального кристалла  $\beta$ -InSe проведены расчёты эффективных зарядов Борна, диэлектрических констант и исследованы упругие свойства.

**Ключевые слова:** электронная зонная структура, фононный спектр, спектры комбинационного рассеяния света, инфракрасный спектр, эффективные заряды Борна, диэлектрические константы, упругие свойства.

PACS 31.15.A, 31.15.ae, 71.15.Mb, 71.20.-b, 74.20.Pq, 63.20.-e, 78.30.-j

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.42.35-46

L.Yu. Kharkhalis<sup>1</sup>, K.E. Glukhov<sup>1</sup>, T.Ya. Babuka<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

<sup>2</sup>Institute of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Science, Jan Dlugosz University in Czestochowa, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Czestochowa, Poland

## MODELING OF ELECTRONIC AND LATTICE SUBSYSTEMS IN $\beta$ -InSe LAYERED CRYSTAL FROM FIRST-PRINCIPLES

**Introduction.** The study of the  $\beta$ -InSe crystals is motivated by the potential application of their physical properties in nonlinear optics, solar energy and spintronics. Recently, indium selenide has also attracted considerable attention in view of its use in heterostructures based on the homo- and heterojunctions  $\beta$ -InSe ( $\beta$ -InSe/ $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\beta$ -InSe/graphene, InSe/SiC,  $p$ -GaSe- $n$ -InSe). In addition to the applied aspects, the  $\beta$ -InSe material is interested from its electronic and dynamical properties related with the layered structure.

**Purpose.** In this work, we present a combined *ab initio* study of the electronic, structural, dynamical, and elastic properties of the  $\beta$ -InSe layered crystal

**Methods.** Quantum chemical calculations in this work were performed in the framework of density functional theory (DFT) within local approximation for exchange-correlation interaction (LDA) and dispersion correction (DFT-D) methodology.

**Results.** The band structure, the energy dependences of the absorption coefficient for different light polarizations and the dynamic characteristics have been obtained for the  $\beta$ -InSe crystal. We found a direct band gap of about 1.04 eV located at the  $\Gamma$ -point in the hexagonal Brillouin zone ( $E_g^{\text{exp}} \sim 1.32$  eV). The contribution of different bands was analyzed from the partial density of states curves. The phonon dispersion curves and phonon density of states of the material were obtained too. It is shown that the presence of low-frequency optical vibration branches which interact with acoustic vibrations, and LO–TO splitting in the  $\Gamma$ –A and  $\Gamma$ –M directions in the high-energy region are observed. We carried out the Raman and IR spectra calculations and constructed the vectors of atom displacements corresponding to normal vibration active in these spectra. For the first time calculations of Born effective charges, dielectric constants, and velocities of the sound propagations were carried out for the hexagonal crystal  $\beta$ -InSe.

**Conclusion.** This study reports a detailed investigation on the electronic, the dynamic, the optical and elastic properties for the  $\beta$ -InSe layered crystal using the first-principles method. The calculation provides an excellent description of the electronic band structure and the phonon spectrum. From the calculations of the phonon spectrum, it follows that there is a significant anisotropy for low-frequency acoustic vibration. We have determined the phonon frequencies of the active vibration modes in Raman and IR spectra. Estimates of the Born effective charge, dielectric constants, elastic modules, and ultrasound propagation velocities in the  $\beta$ -InSe crystal show their anisotropy in the direction of strong and weak coupling, and well correlate with the experimental data.

**Keywords:** Electron band structure; Phonon spectrum; Raman-spectra; Infrared spectra; Effective Born charges; Dielectric constants; Elastic properties; Sound velocities

## REFERENCES

1. Segura A., Bouvier J., Andre's M.V. et.al. (1997), "Strong optical nonlinearities in gallium and indium selenides related to inter-valence-band transitions induced by light pulses", *Phys. Rev. B.*, V. 56, No.7, pp. 4075-4084.
2. Segura A., Guesdon J.P., Besson J.M., Chevy A. (1983), "Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide", *J. Appl. Phys.*, V.54, pp.876-881.
3. Slyn'ko V.V., Khandozhko A.G., Kovalyuk Z.D. et.al. (2005), "Weak Ferromagnetism in InSe:Mn Layered Crystals", *Semiconductors*, V. 39, No.7, pp. 772–776.
4. Grygorchak I.I., Serebyuk B.O., Tovstyuk K.D., Bakhmatyuk B.P. (2002), "New Trends in Intercalation. Compounds for Energy Storage", – Paris: Kluwer acad. Publ, 2002. – pp.543-545.
5. Kovalyuk, Z.D., Katerynychuk, V.M., Kushnir, B.V., Tovarnytskyi, M.V.(2016), "Heterojunctions based on  $\text{In}_4\text{Se}_3$  layered crystals" ["Heteroperekhody na osnovi sharuvatykh krystaliv  $\text{In}_4\text{Se}_3$ "], *Zhurnal fiziky ta inzhenerii poverkhni*, *Journal of Surface Physics and Engineering*, V. 1, No. 3, pp. 242–245.
6. Kharkhalis L.Yu., Glukhov K.E., Babuka T.Ya. (2017), "Electronic and optical properties of heterostructures based on indium chalcogenides", *Acta Physica Polonica A*, V. 132, No. 2, pp. 319-321.
7. Svatek S.A., Mudd G.W., Kudrynskyi Z.R. et.al. (2015), "Graphene-InSe-graphene van der Waals heterostructures", *J Physics: Conf. Ser.*, V.647, pp.012001 -5.
8. Lebedev, A.A., Lebedev, A.A., Rud' V.Yu., Rud', Yu.V. (1998), "Creation and photo-sensitivity of anodized SiC-based heterostructures" [Sozdanie i fotochuvstvitelnost heterostruktura na osnove anodizirovannogo karbida kremnia"], *Semiconductors*, VI. 32, No. 3, pp. 326-328.
9. Kovalyuk Z.D., Makhniy V.P., Yanchuk O.I. (2002), "The mechanisms forming photoelectrical properties of  $p$ -GaSe- $n$ -InSe", *Telecommun. Radio Eng.*, V. 57, No 12, pp.60-63.
10. Schluter, M. (1973) "Band structure of GaSe", *Nuovo Cimento*, V. B13, pp. 313-320.

11. Sznajder M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu. et.al. (2006), “Similarities of the band structure of  $\text{In}_4\text{Se}_3$  and  $\text{InSe}$  under pressure and peculiarities of the creation of the band gap”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, V. 243, No.3, pp. 592–609.
12. Glukhov K.E., Tovstyuk N.K. (2010), “Elementary energy bands concept, band structure and peculiarities of bonding in  $\beta\text{-InSe}$  crystal”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, V. 247, No. 2, pp. 318-324.
13. Yandong M., Ying D., Lin Y., Chengwang N., Baibiao H. (2013), “Engineering a topological phase transition in  $\beta\text{-InSe}$  via strain”, *New Journals of Physics*, V.15, pp. 073008-11.
14. Zhu Z., Cheng Yi, Schwingenschlögl U. (2012), “Topological Phase Transition in Layered  $\text{GaS}$  and  $\text{GaSe}$ ”, *Phys. Rev. Letters*, V. 108, p. 266805-6.
15. Balkanski M., P.G. da Costa, Wallis R.F. (1996), “Electronic energy bands and lattice dynamics of pure and lithium-intercalated  $\text{InSe}$ ”, *Phys. Stat. Sol. (b)*, V. 194, No. 1, pp. 175-185.
16. Bercha D.M., Rushchanskii K.Z., Kharkhalis L.Yu. (2000), “Structure similarity and lattice dynamics of  $\text{InSe}$  and  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystals”, *Condensed Matter Physics*, V. 3, No. 4(24), pp. 749-757.
17. Hai G.S, Yuan X.W., Yu L.Y., Guang B.Z. (2012) “Structural, Electronic, and Thermoelectric Properties of  $\text{InSe}$  Nanotubes: First-Principles Calculations”, *J. Phys. Chem. C*, V. 116, pp 3956–3961.
18. Z’olyomi V., Drummond N.D., Fal’ko V.I. (2014), “Electrons and phonons in single layers of hexagonal indium chalcogenides from *ab initio* calculations”, *Phys. Rev. B*, V. 89, pp. 205416-1- 205416-8.
19. Srinivasa R.T., Yi-Ying L., Rajesh K.U. et.al. (2014), “High Performance and Bendable Few-Layered  $\text{InSe}$  Photodetectors with Broad Spectral Response”, *Nanoletters*, V. 14, pp. 2800-2806.
20. Man, L.I., Imamov, R.M., Semiletov, S.A. (1976), “Types of Ga, In and Tl crystalline halcogenides” [“Typy kristallicheskikh khalkogenodov Ga, In i Tl”, *Kristallografiya*, V. 21, No. 3, pp. 628-639.
21. Evtodiev I., Caraman Ju., Kantser V. et.al. (2016), “Optical and Photoelectric properties of  $\text{GaS}$ ,  $\text{GaSe}$ ,  $\text{GaTe}$  and  $\text{InSe}$  Semiconductors and Nanocomposites Obtained by Heat Treatment in Cd and Zn Vapor”, *Nanostruct. and Thin Films for Multifunctional Applications*, pp. 381-413.
22. Alieva, L.N., Belenkii, G.L., Reshina I.I. et.al. (1979), “Raman scattering and interlayer interaction in the  $\text{InSe}$  crystals” [“Kombintsionnoie rasseianie i mezhsloevoe vzaimodeistvie v kristallakh  $\text{InSe}$ ”], *Physics of the Solid State*, V. 21, No 1, pp. 155–160.
23. Vodopyanov, L.K., Golubev, L.V., Allakhverdiev, K.R., Salaev, E.Yu. (1978), “Raman spectra in the  $\text{InSe}$  crystals”, *Semiconductors* [“Spectry kobinatsionnogo rasseiania v kristallakh  $\text{InSe}$ ”], *Fiz. tverd. Tela*, V. 20, No. 9, pp. 2803-2805.
24. Mushinskii, V.P., Kobolev, V.I. (1972), “Investigation of the optical properties of  $\text{In}_2\text{Se}_{3x}\text{Te}_{3(1-x)}$  single crystals” [“Issledovanie opticheskikh svoistv kristallov  $\text{In}_2\text{Se}_{3x}\text{Te}_{3(1-x)}$ ”], *Fiz. Tverd. Tela*, V. 14, pp. 1275-1279.
25. Kuroda N., Nishina Y. (1980), “Resonance Raman scattering study on exciton and polaron anisotropies in  $\text{InSe}$ ”, *Solid State Commun.*, V. 34, pp. 481-484.
26. Ikari T., Shigetomi T.S., Hashimo K. (1982), “Crystal Structure and Raman Spectra of  $\text{InSe}$ ”, *Phys. stat. sol. (b)* V. 111, pp. 477 -481.
27. Zhou B., Su Q., He De-Yan (2009), “First-principles calculations on the electronic and vibrational properties of  $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ ”, *Chin. Phys. B*, V. 18, p. 4988.
28. Rushchanskii, K.Z. (2000), “Spectra of lattice elementary excitation of the group  $\text{InSe}$ ,  $\text{In-Te}$  crystals” [Spectry elementarnykh

- zbudzen' gratky krystaliv grupy In-Se, In-Te”], avtoref. disert. na zdobuttya nauk.stupeny kand.fiz.-mat. nauk], Uzhhorod, 17 p.
29. Belen'kii, G.L., Salaev E.Yu., Suleimanov, R.A. (1988), “Deformation effects in layer crystals”, *Advances in Physical Sciences*, [“Deformatsionnie yavlenia v sloistykh kristallakh ”], *Sov. Phys. Usp.*, V. 31, No. 5, pp. 434–455.
30. Ghalouci L., Taibi F., Bensaid M.O. (2016) “Ab initio investigation into structural, mechanical and electronic properties of low pressure, high pressure and high pressure-high temperature phases of Indium Selenide,” *Computational Materials Science*, V. 124, pp. 62–77.
31. Gatulle M., Fischer M., Chevy A. (1983 ) “Elastic constants of the layered compounds GaS, GaSe, InSe, and their pressure dependence I. Experimental part.”, *Phys. Status Solidi B* 119, pp. 327–336.
32. Iskander-Zade, Z.A., Faradzhaev, V.D., Agaev, A.I. (1972), “Elastic properties of InSe“, [“Uprugie svoistva InSe“, *Physics of the Solid State*, V. 19, No. 3, pp. 851–853.
33. Ferrer Ch., Segura A., Andrés M.V., Muñoz V., Pellicer J. (1996), ”The application of the photoacoustic transmittance oscillations for determining elastic constants in gallium and indium selenides”, *J. Appl. Phys.*, V. 79(6), No.15, pp. 3200-3204.

© Ужгородський національний університет