



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Ondrej Kilián Mgr.

Autoreferát dizertačnej práce

The Lattice Dynamics of Lead Chalcogenides

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:

Fyzika Plazmy

Miesto a dátum:

Bratislava, 30.06.2011

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

na Katedra Experimentálnej Fyziky, FMFI UK Bratislava, Slovensko
Physics Group, IEMN, Lille, France

Predkladateľ: Ondrej Kilián
Katedra Experimentálnej Fyziky, FMFI UK Bratislava, Slovensko

Školiteľ: Pavel Veis prof. RNDr CSc. (FMFI UK)
Ludger Wirtz Dr. habil., CNRS researcher CR1 (IEMN)

Oponenti:
.....
.....
.....
.....
.....

(meno a priezvisko oponenta s uvedením jeho titulov a hodností
a názov ustanovizne, s ktorou je oponent v pracovnom pomere)

Obhajoba dizertačnej práce sa koná o h
pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou
predsedom odborovej komisie
(uviesť dátum vymenovania)

Fyzika Plazmy , 4.1.6 Fyzika Plazmy
(študijný odbor) (názov študijného programu doktorandského štúdia)

na
(presná adresa miesta konania obhajoby dizertačnej práce)

Predseda odborovej komisie:

.....
(meno a priezvisko s uvedením titulov a hodností
a presná adresa jeho zamestnávateľa)

Úvod

Olovnaté chalkogenidy (PbS, PbSe a PbTe) sú IV–VI polovodiče s úzkym zakázaným pásmom a kryštalickou štruktúrou kamennej soli. V nanokryštalickej fáze vykazujú nadpriemerné optické a elektrické vlastnosti, vďaka čomu majú široké použitie v mnohých aplikáciách. Majú úzke zakázané pásmo 280–410 meV pri izbovej teplote¹, veľký polomer excitónov (20 nm v PbS a 46 nm v PbSe)² a malú efektívnu hmotnosť elektrónov a dier, čo z nich robí veľmi dobré médium pre optoelektronické a fotovoltaické zariadenia, rovnako ako aj pre štúdium kvantového uväznenia^{2,3}. Napríklad na báze PbSe/PbEuTe nanokryštálov bol skonštruovaný infračervený laser⁴. Nedávne štúdie⁵ naznačujú, že PbSe nanokryštály by mohli tvoriť základ vysoko výkonných slnečných panelov. Vďaka impaktnej ionizácii sa silno energický pár elektrón-diera rozpadne na viaceré páry elektrón-diera s nižšou energiou. Dochádza tak k multiplikácii nosičov, čo by mohlo teoreticky viesť ku panelom s konverzným faktorom 60,3%¹⁸. Aby sme plne pochopili de-excitačný mechanizmus, je potrebné vedieť viac o elektrón-fonónovej interakcii v olovnatých chalkogenidoch. Elektrónová pásová štruktúra je veľmi dobre preskúmaná a boli urobené vysoko kvalitné výpočty (Ref.⁶ a odvolávky v nej). Napriek tomu fonónová disperzia olovnatých chalkogenidov nieje natoľko prebádaná. Experimentálne bola fonónová disperzia PbS, PbSe a PbTe meraná neutrónovým nepružným rozptylom^{7,8,9}. Simulácie fonónovej disperzie sa doteraz pohybovali na úrovni semi-empirických modelov^{10,11,12,13}. Všetky tri materiály vykazujú tú istú anomáliu v disperznom vzťahu; silný pokles longitudinálnej optickej (LO) vetvy v bode Γ . Pre LO pokles existujú rôzne vysvetlenia; Cowley a Dolling¹² pripisujú LO spád tieneniu voľnými nosičmi v kryštáli. V semi-empirických výpočtoch fonónov od Upadhyaya *et al.*¹⁰ sa zaviedol termín dopovanie voľnými nosičmi. Maksimenko a Mishchenko¹³ vysvetľujú LO pokles za pomoci pseudo-Jahn-Tellerovho efektu¹¹. Nedávne ab-initio výpočty fonónov olovnatých chalkogenidov¹⁴ ukázali minimum v LO móde u PbSe a PbTe, ktoré sa v kalkuláciách výrazne prehĺbi po zahrnutí spin-orbitálnej väzby. Dôvod poklesu ostával však stále nevysvetlený.

V tejto práci uvádzame systematickú *ab-initio štúdiu* disperzného vzťahu fonónov olovnatých chalkogenidov. Vďaka úzkemu zakázanému pásmu a kvázi-ferroelektrickému správaniu

týchto materiálov sme museli výpočtové parametre, ako je vzorkovacia sieť, alebo pseudopotenciály, vyberať veľmi opatrne. Naše výpočty kvantitatívne reprodukujú akustické fonóny. Anomálie v LO a TO módoch reprodukujeme kvalitatívne (keďže silno závisia od teploty¹³, na to, aby sme kvantitatívne zreprodukovali merania pri izbovej teplote, museli by sme vziať do úvahy anharmonické efekty). Naše výpočty ukazujú, že obrátený pík LO módu v bode Γ je prítomný aj v čistom materiály bez dopovania voľnými nosičmi. Pokles vysvetľujeme v analógii s Kohnovými anomáliami¹⁵, ktoré sa vyskytujú v semi-metalickom graféne¹⁶. Demonstrujeme, že *ab-initio* výpočty môžu veľmi dobre reprodukovat' špecifické teplo PbS, PbSe a PbTe a porovnávame ich s nedávnymi výpočtami^{14,17}, v ktorých zahŕňajú do kalkulácií aj spin-orbitálny efekt. Ďalej predstavujeme *ab-initio* výpočty LO fonónových frekvencií pre PbSe dosky rôznych hrúbok. Naše výpočty vysvetľujú výsledky nedávnych experimentov, ktoré robili za pomoci Ramanovej spektroskopie¹⁸ pri ktorých merali závislosť píku od diametru kryštálov a pozorovali modrý posun dominantného píku (previazaný s LO módom) pri zmenšujúcom sa polomere nanokryštálov.

I. Detaily výpočtov

Za použitia harmonickej aproximácie získame fonónové frekvencie, ako funkcie vlnového vektora \vec{q} z nasledovnej rovnice:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega(\vec{q})^2 \right| = 0$$

[1]

Dynamická matica $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q})$ zodpovedá sile vyvinutej na atóm t v smere β vyvolanej posunom atómu s v smere α . Maticu sme vypočítali za pomoci poruchovej teórie funkcionálu hustoty* (DFPT)^{19,20} implementovanej v programe ABINIT²¹. Pri tom sme využili aproximáciu lokálnej hustoty** (LDA) na vyjadrenie funkcionálu*** výmeny a korelácie²². Vlnové funkcie sú rozložené do rovinných vln a vnútorné elektróny nahradené pseudopotenciálmi.

* Density Functional Perturbation Theory

** Local-Density Approximation

*** Exchange-correlation functional

Zistili sme, že fonónové frekvencie sú veľmi citlivé na výber pseudopotenciálu olova. Konkrétne je pri výpočtoch dôležité zahrnúť vnútorné elektróny z orbitálu $5d$ medzi valenčné elektróny. (Na rozdiel od prípadov s čistým olovom, kde $5d$ elektróny výrazne neovplyvňujú fonónové frekvencie²³). Dôvodom k tomuto kroku je silný iónový charakter chalkogenidov olova; atómy olova majú tendenciu preniesť $6p$ valenčné elektróny na anióny, následovne prekryv orbitálov zostávajúcich $6s$ s $5d$ elektrónov olova s $3p$ orbitálom aniónu určuje kovalentnú časť PbX väzby ($X = S, Se, Te$). Keďže elektróny z $5d$ orbitálu prispievajú k väzbe, ich hustotu treba počítať explicitne a nenahrádzať ich pseudopotenciálom. Vytvorili sme^{24,25} a otestovali rôzne pseudopotenciály *Troullier-Martins*-ovho typu a overili, že pseudopotenciály z ABINIT²¹ stránky dávajú konvergentné výsledky fonónových frekvencií. Na rozklad vlnových funkcií sme použili rovinné vlny po energii 40 hartree.

	DFT-LDA (Å)	Expt. 30 K (Å)	Expt. 300 K (Å)
PbS	5.810	5.909	5.936
PbSe	6.012	6.098	6.124
PbTe	6.318	6.428	6.46

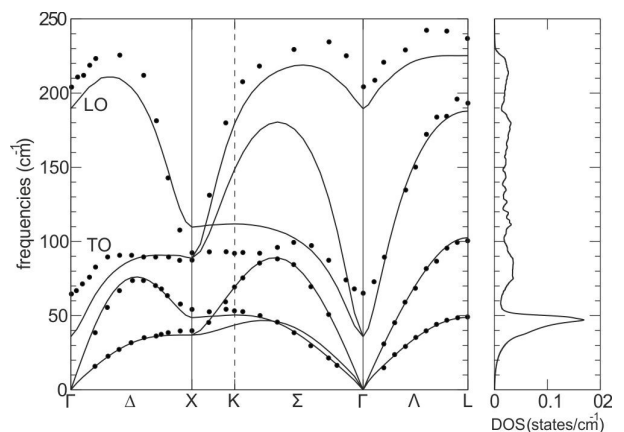
Tabuľka 1: Porovnanie vypočítaných mriežkových konštánt s experimentálnymi hodnotami (Ref.¹) pri teplote 30K a 300K.

Bolo pozorované, že *ab-initio* vypočítané fonónové frekvencie ferroelektrických materiálov sú v lepšej zhode s experimentálnymi hodnotami, ak sa v nich používa experimentálna mriežková konštanta (namiesto mriežkovej konštanty získanej z minimalizácie celkovej energie²⁶). Dôvodom je, že LDA podhodnocuje mriežkovú konštantu a v skoro ferroelektrických materiáloch aj 1% podhodnotenie silne ovplyvňuje ferroelektrickú stabilitu. V našich výpočtoch sme používali experimentálne mriežkové konštanty zodpovedajúce teplote 300K, uvedené v Tabuľke [1] spolu s hodnotami optimalizovaných mriežkových konštánt. Vzhľadom na to, že sme zanedbali anharmonické efekty, ktoré sú veľmi ťažko zahrnutelné na *ab-initio* úrovni²⁷, nepredpokladáme, že plne reprodukuje tepelnú závislosť fonónových frekvencií.

Na to, aby sme získali konvergentné výsledky sme na vzorkovanie elektronických k bodov z prvej Brillouin-ovej zóny používali takzvanú (7,3) *vhniezdenú sieť*^{*}, to znamená 7x7x7 (posunutá) Monkhorst-Pack²⁸ sieť s 3x3x3 zahusteným vzorkovaním okolo bodu symetrie L. Aby sme dostali fonóny pre ľubovoľný fonónový vlnový vektor \vec{q} , spočítali sme explicitne dynamickú maticu $\tilde{C}_{st}^{a\beta}(\vec{q})$ na 8x8x8 sieti a ľubovoľný vektor obdržali Fourierovskou interpoláciou. Aby sme dôkladne reprodukovali LO pokles v blízkosti Γ , spočítali sme explicitne dynamickú maticu pre body pozdĺž línií vysokej symetrie Δ , Σ , a Λ v blízkosti bodu Γ .

II. Disperzný vzťah fonónov.

Na obrázkoch [1,2,3] predstavujeme nami vypočítané fonónové disperzné krivky pre chalkogenidy olova v porovnaní s experimentálnymi dátami získanými nepružným rozptylom neutrónov. Zároveň ukazujeme vypočítanú hustotu stavov fonónov, ktorú sme potrebovali na výpočet špecifického tepla. Vo všetkých troch prípadoch dosahujeme výbornú zhodu s experimentom pre tri akustické módy. Keďže atómy Pb sú oveľa ťažšie ako atómy S, Se a Te, akustické vetvy zodpovedajú skoro výlučne vibráciám olovnatých iónov. Následkom toho disperzia akustických módov je veľmi podobná pre všetky chalkogenidy olova. Hlavným rozdielom je malý pokles frekvencie zodpovedajúci zväčšujúcej sa mriežkovej konštante v sériách PbS, PbSe a PbTe. Tri optické vetvy zodpovedajú aniónovým vibráciám. Maximálna frekvencia sa škáluje ako $1/\sqrt{M_X}$, kde X predstavuje prislúchajúci anión. V prípade PbS majú optické módy tak vysokú energiu, že



Obrázok 1: Ľavý panel: vypočítaná fonónová disperzná krivka pre PbS (plné čiary) v porovnaní s experimentálnymi dátami^{*} (bodky). Pravý panel: hustota stavov fonónov.

* nested grid

nedochádza ku kríženiu s akustickými vetvami, v prípade PbSe a PbTe ku kríženiu dochádza.

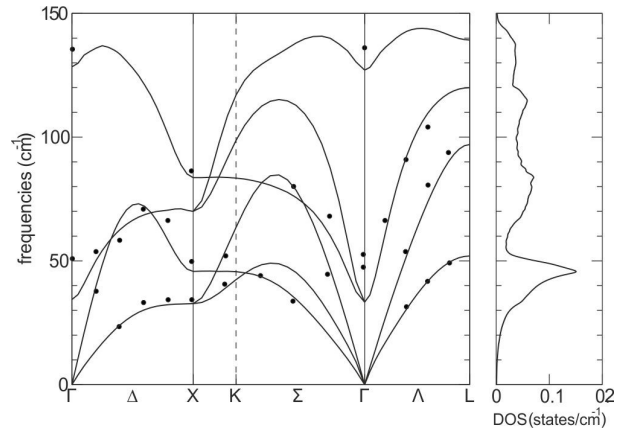
Vo všetkých troch prípadoch pozorujeme značný LO/TO rozštep v Γ . Pre kubické systémy je rozštep daný:

$$\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2 = \frac{4\pi e^2 (Z^*)^2}{\mu\Omega \epsilon}$$

[2]

kde Z^* je efektívny náboj, ϵ je dielektrická konštanta, e je náboj elektróna, Ω je objem

jednotkovej bunky a $\mu = \frac{M_{\text{Pb}}M_{\text{X}}}{M_{\text{Pb}}+M_{\text{X}}}$ je efektívna hmotnosť. Hodnoty pre Z^* udávame v Tabuľke [2].



Obrázok 2: Ľavý panel: vypočítaná fonónová disperzná krivka pre PbSe (plné čiary) v porovnaní s experimentálnymi dátami (bodky). Pravý panel: hustota stavov fonónov.

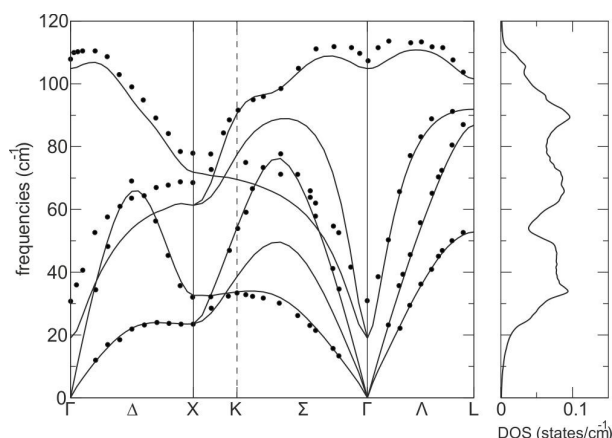
	$\epsilon\epsilon$	Z^*
PbS	19.6	± 4.5
PbSe	24.1	± 4.9
PbTe	31.7	± 6.1

Tabuľka 2: Hodnoty dielektrickej konštanty a efektívneho náboja pre tri olovnaté chalkogenidy. Výpočty boli robené na úrovni DFT-LDA s experimentálnou mriežkovou konštantou pri teplote 300 K.

Vďaka veľkým efektívnym nábojom je napriek silnému dielektrickému tieneniu LO/TO rozštep silno prehlbený. Konzekventne TO mód dosahuje veľmi nízku frekvenciu v bode Γ , ktorá je veľmi citlivá na mriežkovú konštantu. Napríklad umelé zväčšenie mriežkovej konštanty pre PbSe o 0.1 Å vedie k poklesu frekvencie TO módu pod nulu, teda smerom k imaginárnym hodnotám, čo znamená že fcc fáza by už nebola stabilnou. Toto je jasný prejav kvázi ferroelektrického charakteru

olovnatých chalkogenidov. Vo všetkých troch prípadoch zaznamenávame významný pokles frekvencie LO módu v oblasti Γ . Cowley z Dolling¹² vyjadrili predpoklad, podľa ktorého by tento jav mohol byť spôsobený tienením makroskopického elektrického poľa sprevádzajúci LO mód voľnými nosičmi, ktoré by mohli pochádzať z dopovania od nečistôt. Naše výpočty sme robili bez pridania voľných nosičov, napriek tomu sme zreprodukovali LO anomáliu. Dopovanie voľnými nosičmi môže prispievať k LO

poklesu, ale nezdá sa byť jeho primárnou príčinou. Naše výpočty sú skôr v zhode s teóriou Maksimenka a Mischenka¹³, ktorí LO anomáliu vysvetľujú na základe silnej elektron-fonónovej interakcie pseudo-Jahn-Teller-ovho typu bez prítomnosti dopovania voľnými nosičmi. LO pokles vysvetľujeme ako kvázi Kohnovu anomáliu*. Kohnová anomália¹⁵ je pojem známy z metalických systémov, v ktorých sú vibrácie iónových jadier čiastočne odtienené okolitým elektrónovým plynom. Tienenie môže byť pre vibrácie o vlnového vektora \vec{q} , ktorý spája dva body Fermiho plochy, silno znásobené. Zosilnené tienenie potom vedie k poklesu vo fonónovej disperzii hodnôt \vec{q} . Nedávno boli objavené dve Kohnové anomálie v graféne⁹. Elektronická pásová štruktúra prvej Brillouinovej zóny grafénu vykazuje dva kónické priesečky** pásu π a π^* na Fermiho úrovni. Fermiho plocha je takto zredukovaná na dva body, tým pádom môžeme pozorovať Kohnové anomálie v bode Γ ($\vec{q} = \vec{0}$) a v bode K.



Obrázok 3: Ľavý panel: vypočítaná fonónová disperzná krivka pre PbTe (plné čiary) v porovnaní s experimentálnymi dátami⁷ (bodky). Pravý panel: hustota stavov fonónov.

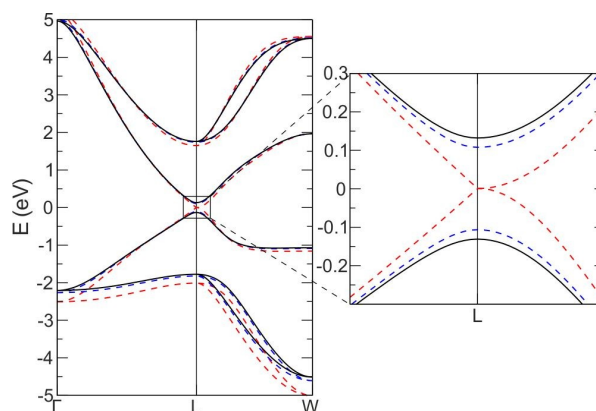
Olovnaté chalkogenidy sú polovodiče a teda v ich disperziách fonónov niesu *a priori* Kohnové anomálie. Avšak priame zakázané pásmo v bode vysokej symetrie L je malé a stlačením mriežky ho vieme dostať na nulu. Prípad PbS je znázornený na Obrázku [4], kde prezentujeme elektronickú pásovú štruktúru pozdĺž čiar vysokých symetrií $\Gamma \rightarrow L \rightarrow W$ pre tri rôzne hodnoty

*near Kohn anomaly

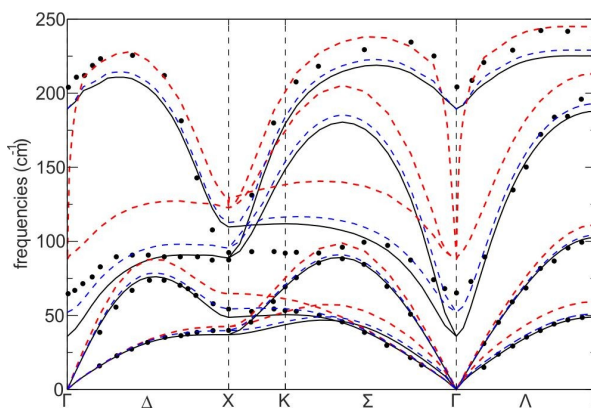
**linear crossings

mriežkovej konštanty. Najvyššie valenčné pásmo v oblasti L pozostáva z $3p$ orbitálov síry (S). Najnižšie vodivostné pásmo má charakter $6p$ orbitálu olova (Pb) s prímiesou $4s$ orbitálu síry. Šírka zakázaného pásma počítaného DFT-LDA s experimentálnou mriežkovou konštantou pri teplote 300 K je 267meV. Jeho hodnota klesne na 216meV, keď použijeme experimentálnu mriežkovú konštantu pri teplote 30 K. Umelým zmenšením mriežkovej konštanty redukujeme zakázané pásmo v bode L. Keď mriežkovú konštantu stlačíme na hodnotu $a=5.801 \text{ \AA}$, zakázané pásmo je nulové s lineárnym skrížením* pásov v smere $L \rightarrow \Gamma$ a parabolickou disperziou v smere $L \rightarrow W$ (viď pravý panel Obrázku [4]). Situácia je analogická k situácii v graféne; systém je semi-metalický a Fermiho plocha je ostrá, lokalizovaná v bodoch vysokej symetrie L. Pre prislúchajúce fonóny môžeme očakávať Kohnovú anomáliu v Γ a X (rozdiel vlnových vektorov medzi dvomi bodmi L zodpovedá buď Γ alebo X). Je dôležité poznamenať, že ďalšie zmenšovanie mriežkovej konštanty znovu otvorí zakázané pásmo v bode L, pričom charakter vodivostného a valenčného pásma je obrátený a dochádza tak k reálnemu skríženiu pásov v smere $L \rightarrow W$. Neskoršia, podobná štúdia zakázaného pásma pri

*linear crossing



Obrázok 4: *Ľavý panel:* elektronická pásová štruktúra PbS (DFT-LDA bez spin-orbitálnej väzby) pre tri rôzne hodnoty mriežkovej konštanty a . (čierné plné čiary): experimentálna mriežková konštantu pri teplote 300 K; (modré bodkované čiary): experimentálna mriežková konštantu pri teplote 30 K; (červené prerušované čiary): $a=5.801 \text{ \AA}$ stlačená mriežková konštantu pri ktorej sa uzavrie zakázané pásmo. Fermiho hladina je na 0 eV. *Pravý panel:* priblíženie oblasti okolo priameho zakázaného pásma v bode L



Obrázok 5: *Farebné čiary:* Vypočítané fonónové disperzie PbS pre tri rôzne mriežkové konštanty a . (čierné plné čiary): experimentálna mriežková konštantu pri teplote 300 K; (modré bodkované čiary): experimentálna mriežková konštantu pri teplote 30 K; (červené prerušované čiary) $a=5.801 \text{ \AA}$ stlačená mriežková konštantu pri ktorej sa uzavrie zakázané pásmo *Bodky:* experimentálne dáta¹⁷.

umelom stlačení kryštálu (Svane et al. 2010²⁹), využívajúca QSGW teóriu pre *ab-initio* výpočty, potvrdzuje naše výsledky o uzavretí zakázaného pásma a lineárneho skríženia.

Na Obrázku [5] predstavujeme disperzný vzťah fonónov PbS pre tri rôzne hodnoty mriežkovej konštanty. Ako sme predpokladali, stlačením mriežkovej konštanty dochádza k stvrdnutiu väzieb a teda k náraste fonónových frekvencií. Zmenšením mriežkovej konštanty sa systém stáva „menej ferroelektrickým“, čo najviac ovplyvňuje TO mód. Najvyššia vetva optického módu poklesne v bodoch Γ a X kde pozorujeme ostré obrátené píky zodpovedajúce predpovedanej Kohnovým anomáliám. V ďalšom pozorujeme, že LO a TO módy sú pri stlačenej mriežkovej konštante degenerované v bode Γ ; v semi-metalickom priblížení stlačenej mriežkovej konštanty ide ϵ do nekonečna a LO/TO rozštep ide k nule, podľa rovnice [1]. Rozšírením zakázaného pásma na jeho pôvodnú hodnotu (zväčšením mriežkovej konštanty) sa vráti LO/TO rozštep do pôvodného stavu. Avšak viditeľný pozostatok Kohnovej anomálie ostáva vo forme silného obráteného píku LO módu v bode Γ . Na základe toho interpretujeme LO pokles ako kvázi Kohnovú anomáliu.

III. Špecifické teplo

Špecifické teplo materiálov závisí od hustoty stavov fonónov $D(\omega)$ (pravý panel na Obrázkoch [1,2,3]) a dá sa numericky spočítať podľa nasledovnej formuly:

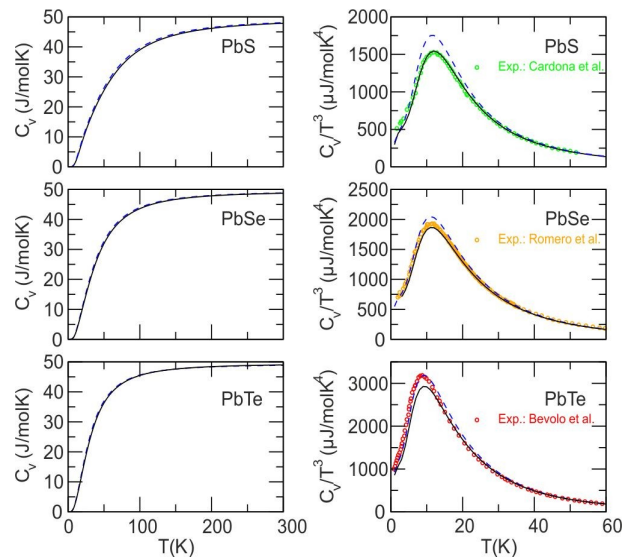
$$c_v = N_A k \int_0^{\infty} \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} D(\omega) d\omega$$

[3]

kde k je Boltzmannova konštanta a N_A je Avogadrova konštanta*. Kvalitu našich *ab-initio* vypočítaných fonónov môžeme preveriť porovnaním takto spočítaného špecifického tepla (c_v) s experimentálnymi dátami pre PbS, PbSe, a PbTe.^{14,17,30,31}

* D je normalizované na počet fonónových vetiev (6)

V ľavom panely Obrázka [6] je znázornené špecifické teplo ako funkcia teploty. Všetky tri krivky konvergujú k typickej hodnote Petit a Dulonga $6N_Ak=49.9 \text{ J/mol.K}$ pre materiály s dvoma atómami v primitívnej bunke. V pravom panely Obrázka [6] sú znázornené závislosti c_v/T^3 v nízko-teplotnom režime. Všetky tri krivky vykazujú maximum v rozmedzí 8 až 12 K.



Obrázok 6: Farebné čiary: Ľavé panely: Špecifické teplo pre tri olovnaté chalkogenidy ako funkcia teploty. Pravé panely: Špecifické teplo predelené T^3 v nízko teplotnom režime. Výsledky ab-initio fonónových výpočtov za použitia mriežkovej konštanty pri teplote 30 K (plné čiary) a 300 K (prerušované čiary). **Symboly:** Experimentálne dáta od Cardona et al.¹⁷, Romero et al.¹⁴ a Bevolo et al.³¹

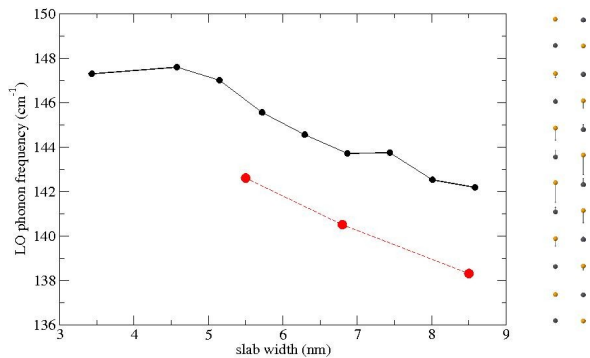
Vzhľadom na to, že sme fonónovú disperziu počítali s použitím mriežkovej konštanty pri izbovej teplote, očakávame, že podhodnotíme frekvencie akustických fonónov pri veľmi nízkych teplotách, pri ktorých sa mriežková konštantka zmenší a interatómové silové konštanty narastú. Následovne, nami spočítané c_v/T^3 pre PbS by malo nadhodnotiť experimentálne údaje. Na Obrázku [6] (modrá prerušovaná čiara) môžeme overiť, že naozaj dochádza k predpokladanému prípadu; maximum c_v/T^3 dosahuje hodnotu 1750 J/mol.K^4 . Pre lepšie ohodnotenie špecifického tepla pri nízkej teplote sme zopakovali výpočet hustoty stavov pre PbS s mriežkovou konštantou pri teplote 30 K (pozri Tabuľka 1). Výsledné c_v/T^3 (plné čierne čiary na Obrázku [6]) je v perfektnej zhode s nameranými dátami. Pre PbSe máme dobrú zhodu s experimentálnymi hodnotami. V prípade PbTe je špecifické teplo, spočítané na základe fonónov pri nízko teplotnej mriežkovej konštantke, nižšie ako namerané dáta. Predpokladáme, že by sme na dosiahnutie lepšej zhody s nameranými hodnotami museli do výpočtov zahrnúť spin-orbitálnu väzbu, keďže v prípade PbTe má s-o väzba silnejší vplyv ako u PbSe a PbS¹⁴.

IV. Štúdia priestorového uväznenia LO fonónov v nanokryštáli PbSe

Nanokryštály olovnatých chalkogenidov sú vďaka svojim vlastnostiam (úzke zakázané pásmo, veľký excitonický polomer a malá efektívna hmotnosť nosičov) vhodné na štúdium optického uväznenia^{*2,3}. Analogicky sa očakáva, že sa kvantové uväznenie prejaví aj na fonónoch. Jednou z metód ako detekovať fonóny v nanokryštáloch je Ramanova spektroskopia. V masíve vieme detekovať LO mód v bode Γ , pravdepodobne vďaka Fröhlichov mechanizmu³². Na tému Ramanovej spektroskopie nanokryštálov bolo zameraných len niekoľko štúdií^{33,34,35,36} a vykazovali protichodné výsledky. Z prevedených experimentov bolo nejasné v ktorom smere (hore/dole) dochádza k posunu frekvencii pri prechode z masívu na nanokryštáli rôznych veľkostí. V nedávnej práci Habinshuti *et al.*¹⁸ prezentovali systematickú štúdiu Ramanovou spektroskopiou, kde sledovali uväznenie fonónov v nanokryštáloch PbSe. V súlade s experimentálnou štúdiou a na doplnenie celkového obrazu sme vypočítali *ab-initio* fonóny PbSe nanokryštálov.

Fonóny PbSe nanokryštálov sme vypočítali za pomoci teórie funkcionálu hustoty¹⁹ (DFT) v priblížení lokálnej hustoty²² (LDA) implementovanej v programe Quantum Espresso³⁷. Dosky nanokryštálov sa skladali z 6 až 15 vrstiev s orientáciou (001). Dosky sme zoradili do periodickej superbunky s 14 a.u. vákuua medzi jednotlivými doskami (pred relaxáciou). Vlnové funkcie sme rozložili do rovinných vln s maximálnou energiou 30 Ry a prvú Brillouinovú zónu vzorkujeme $10 \times 10 \times 2$ sieťou. Pre olovo sme použili Vanderbiltov ultrajemný pseudopotenciál s $5d$ elektrónmi vo valenčnom pásme, pre selén sme použili Bachelet-Hamann-Schlüter pseudopotenciál. V smere

* optical confinement



Obrázok 7: *Farebné čiary:* (čierná): vypočítané frekvencie LO módu pre (100) PbSe dosky s hrúbkou od 6 po 15 vrstiev. (červená): namerané Ramanové frekvencie. *Pravý panel* znázorňuje vibračné vzory kvantovo uväzneného LO módu (s polarizáciou kolmou na dosku) pre 12 vrstevnú dosku. *Dva stĺpce* Pb (šedé) a Se (oranžové) atómov predstavujú motív elementárnej bunky v doske.

roviny dosiek sme použili experimentálnu mriežkovú konštantu pri izbovej teplote 6.124\AA^{27} . Geometriu v smere kolmom na rovinu dosiek sme optimalizovali, čo viedlo k 1.3% skráteniu vzdialeností medzi susediacimi atómami a ku zvlneniu povrchu dosky o 0.072\AA (rozdiel medzi kolmou vzdialenosťou Pb a Se atómov od roviny dosky). Fonónové frekvencie sme vypočítali z rovnice 1 a elementy dynamickej matice za pomoci poruchovej teórie funkcionálu hustoty¹⁹ (DFPT).

Výsledky sú zhrnuté na Obrázku [7] a v Tabuľke [3]. Naše výpočty potvrdzujú nárast LO frekvencii pri znižujúcom sa priemere nanokryštálu, ako bolo pozorované pri experimente a očakávané na základe modelu kvantového uväznenia. Vypočítané frekvencie sú čiastočne vyššie ako namerané, čo je zapríčinené LDA priblížením, avšak kvalitatívny priebeh kriviek sa veľmi dobre zhoduje s nameranými hodnotami. Ďalšia nepresnosť, pri porovnávaní našich hodnôt v s experimentálnymi, spočíva v dielektrickom okolí nanokryštálov, ktoré môže silno ovplyvniť na interakciu medzi indukovaným makroskopickým elektrickým poľom a LO módom.

PbSe diameter/hrúbka dosky [nm]	Experimentálne LO frekvencie [cm^{-1}]	<i>Ab-initio</i> vypočítané LO frekvencie [cm^{-1}]
5.5	142.6	147
6.8	140.5	144.5
8.5	138.3	142.5

Tabuľka 3: porovnanie *ab-initio* vypočítaných (táto práca¹²⁸) LO fonónových frekvencii a nameraných Ramanovou spektroskopiou¹⁸ v závislosti od priemeru nanokryštálu (hrúbka dosky ako ekvivalent)

Zaznamenali sme, že anomália LO módu fonónovej disperzií v masíve PbSe (nameraná^{8,9} a vypočítaná³⁸) sa prejavuje aj v závislosti Ramanovho spektra nanokryštálov od ich priemeru. Kontrastne k väčšine materiálov v nanokryštalickej fáze, kde frekvencia Ramanovskyaktívnych fonónových módov poklesne, v prípade PbSe zaznamenávame nárast Ramanovho píku so znižujúcim sa priemerom kryštálu. Kvalitatívne to vysvetľujeme v rámci kvantového uväznenia LO módu, keďže fonónová disperzia má pokles v centre zóny. Zmenšenie polomeru kryštálu znamená nárast hodnoty kvantovaného vlnového vektora a čo vedie k nárastu frekvencie. Toto správanie sme kvalitatívne potvrdili *ab-initio* výpočtom fonónov PbSe dosiek rôznych hrúbok.

Výpočty zohľadňovali aj zmenu v elektrónovej štruktúre (zväčšenie zakázaného pásma) a dielektrické okolie.

Záver:

Využitím DFT+DFPT v aproximácii lokálnej hustoty sme vypočítali disperzný vzťah fonónov olovnatých chalkogenidov (Obrázky [1,2,3]). Použitie striktných konvergentných kritérií a premysleného výberu pseudopotenciálu olova a vzorkovania k-bodov (T-M pseudopotenciál olova s $5d$ elektrónmi vo valenčnom pásme a vhníezená M-P vzorkovacia sieť), nám umožnilo dosiahnuť veľmi dobrú zhodu s experimentálnymi fonónovými dátami^{6,7,8,9} a meraniami špecifického tepla^{14,17,30,31}. Akustické módy sme reprodukovali skoro exaktne a nami vypočítané špecifické teplo (Obrázok [6]), závislé prevažne od akustických fonónov, sa dobre zhoduje s meraniami. Optické módy fonónov sa zhodujú kvalitatívne s experimentálnymi dátami, ale sú v horšej kvantitatívnej zhode s nameranými hodnotami ako akustické. Odchýlku sme očakávali, keďže naše výpočty zahŕňali vplyv teploty len cez výber mriežkovej konštanty meranej pri izbovej teplote, zatiaľ čo renormalizácia cez fonón-fonónovú interakciu²⁷ bola v rámci harmonického priblíženia zanedbaná. Naše výpočty reprodukovujú silný pokles LO módu v bode Γ . LO pokles v Γ súvisí s úzkym zakázaným pásmom a dá sa vysvetliť ako kvázi Kohnová anomália. V našej štúdii elektrónovej pásovej štruktúry PbS (Obrázok [4]) ukazujeme, že stlačené PbS je semi-metalický systém správajúci sa podobne ako grafén (nulové zakázané pásmo v bode L, lineárne prekríženie v smere $L \rightarrow \Gamma$, parabolická disperzia v smere $L \rightarrow W$) a preto by mal vykazovať Kohnové anomálie vo fonónovej disperzii v bode Γ alebo X.

Taktiež sme vypočítali fonóny na nanokryštalickej úrovni a Γ fonóny selenidu olovnatého pre kvantové bodky rôznych veľkostí (Obrázok [7]), dopĺňujúc výsledky v súlade s nedávnymi experimentami Ramanovou spektroskopiou¹⁸, kde skúmali priestorové uviaznenie fonónov v nanokryštáli PbSe.

Detailne sme preskúmali disperzný vzťah fonónov olovnatých chalkogenidov, vrátane LO

poklesu v bode Γ , a tak sme poskytli veľmi kvalitné dáta pre ďalší výskum. V posledných rokoch boli objavené veľmi perspektívne elektrické a optické vlastnosti nanokryštálov olovnatých solí, vďaka čomu by sa mohli stať dobrým médiom pre moderné opto-elektronické zariadenia, luminiscenčné organické farbivá a obzvlášť vysoko-účinné slnečné kolektory (PbS, PbSe). Veľa výskumných projektov, teoretických a experimentálnych, sa zameralo na optické a elektrické vlastnosti nanokryštálov, obzvlášť v oblasti slnečnej konverzie. Napriek tomu máme stále medzery v úplnom pochopení všetkých ich vlastností. Predovšetkým je nevyhnutné hlbšie preskúmať elektrón-fonónovú interakciu v olovnatých chalkogenidoch na to, aby sme dostatočne pochopili de-excitačný mechanizmus horúcich nosičov. Náš výskum poskytuje nevyhnutné dáta pre ďalšie skúmanie nanokryštalickej fázy.

**UNIVERZITA KOMENSKÉHO
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY**

Zoznam publikačnej činnosti

Mgr. Ondrej Kilian

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 Kilian, Ondrej 80% - Allan, Guy 10% - Wirtz, Ludger 10%: Near Kohn anomalies in the phonon dispersion relations of lead chalcogenides

Lit. 33 zázň., 7 obr., 3 tab.

In: Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. - Vol. 80, No. 24 (2009), Art. No. 245208, s. 1-7

Ohlasy (3):

[o1] 2010 Raju, K. M.: Temperature dependent anharmonic properties of lead chalcogenides. In: Acta Physica Polonica A, Vol. 118, No. 4, 2010, s. 600-605 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2010 Raju, K. M. - Srivastava, R. K. - Kumar, A. - Devi, S.: Acoustical investigation of lead chalcogenides. In: Physica B - Condensed Matter, Vol. 405, No. 23, 2010, s. 4855-4857 - SCI ; SCOPUS

[o1] 2011 Wang, Y. - Saal, J. E. - Wu, P. P. - Wang, J. J. - Shang, S. L. - Liu, Z. K. - Chen, L. Q.: First-principles lattice dynamics and heat capacity of BiFeO₃. In: Acta Materialia, Vol. 59, No. 10, 2011, s. 4229-4234 - SCI ; SCOPUS

Štatistika kategórií (Zázňamov spolu: 1):

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch (1)

Štatistika ohlasov (3):

[o1] Citácie v zahraničných publikáciách registrované v citačných indexoch (3)

30.6.2011

Abstract

Key words: *ab-initio calculations, lead chalcogenides, phonons, phonon confinement*

We present *ab-initio* phonon dispersion relations for the three lead chalcogenides PbS, PbSe, and PbTe. The acoustic branches are in very good agreement with inelastic neutron-scattering data. Also calculations of the specific heat give good agreement with experimental data. The pronounced minimum of the transverse-optical (TO) branch at Γ due to the near ferroelectricity of the lead chalcogenides is qualitatively reproduced. In addition, we find a pronounced dip in the longitudinal-optical (LO) branch at Γ . This dip was previously explained as the effect of “free carriers” due to the presence of impurities. The calculations demonstrate that it persists also in the case of pure lead chalcogenides. We explain the dip as a “near Kohn anomaly” which is associated with the small electronic band gap at the high-symmetry point L. We show that this band-gap can be reduced to zero upon compression of the crystal lattice constant by 1.8%. In this case, the conduction and valence bands at L display a linear crossing, the TO and LO mode at Γ are degenerate, and a very pronounced Kohn anomaly in the LO mode occurs. Furthermore, we have given theoretical and computational support for the interpretation of the diameter dependence of the Raman spectra of lead selenide nanocrystals. The first order Raman peak at about 136cm^{-1} and its second order overtone at twice this wave number move up in energy with decreasing nanocrystal radius. We interpret this anomalous behavior in terms of quantum confinement of the longitudinal optical (LO) phonon. This interpretation is validated by *ab-initio* calculations of the phonons of PbSe slabs with up to fifteen layers, taking into account the effects of dielectric embedding. The LO mode perpendicular to the slab shifts indeed upwards with decreasing layer thickness. Our work provides the starting point for the investigation of electron-phonon coupling in bulk and nanocrystalline lead chalcogenides, which should help to better understand the photon absorption mechanisms and the use of these materials in light-harvesting and light-emitting devices.

- ¹*Semiconductors: Group IV Elements, IV-IV and III-IV Compounds*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. **41**, Pt. A, edited by MADELUNG O., RÖSSLER U., SCHULZ M., Springer-Verlag, Berlin (2005)
- ²WISE F.W., *Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement*, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 773 (2000)
- ³WEHRENBURG B.L., WANG C., GUYOT-SIONNEST P., *Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots*, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10634 (2002)
- ⁴SPRINGHOLZ G., SCHWARZL T., HEISS W., *et al.*, *Midinfrared surface-emitting PbSe/PbEuTe quantum-dot lasers*, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1225 (2001)
- ⁵SCHALLER R. D., KLIMOV V. I., *High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion*, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 186601 (2004)
- ⁶HUMMER K., GRÜNEIS A., KRESSE G., *Structural and electronic properties of lead chalcogenides from first principles*, *Phys. Rev. B*, **75**, 195211 (2007)
- ⁷COCHRAN W., COWLEY R.A., DOLLING G., *The Crystal Dynamics of Lead Telluride*, *Proc. R. Soc. London A*, **293**, 433 (1966)
- ⁸ELCOMBE M.M., *The Crystal Dynamics of Lead Sulfide*, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **300**, 210 (1967)
- ⁹VIJAYARAGHAVAN P.R., SINHA S.K., IYENGAR P. K., *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp. C*, **16**, 208 (1973)
- ¹⁰UPADHYAYA K.S., YADAV M., UPHADHYAYA G.K., *Lattice Dynamics of IV–VI Ionic Semiconductors: An Application to Lead Chalcogenides*, *Phys. Status Solidi B*, **229**, 1129 (2002)
- ¹¹GEHRING G.A., GEHRING K.A., *Co-operative Jahn-Teller effects*, *Rep. Prog. Phys.*, **38**, 1 (1975)
- ¹²COWLEY R.A., DOLLING G., *Conduction Electrons and Optic Modes of Ionic Crystals*, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 549 (1965)
- ¹³MAKSIMENKO O. B., MISHCHENKO A.S., *On the nature of the phonon dispersion relations anomalies of IV-VI compounds*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 5561 (1997)
- ¹⁴ROMERO A.H., CARDONA M., KREMER R.K., *et al.*, *Lattice properties of PbX (X=S, Se, Te): Experimental studies and ab initio calculations including spin-orbit effects*, *Phys. Rev. B*, **78**, 224302 (2008)
- ¹⁵KOHN W., *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*, *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 393 (1959)
- ¹⁶PISCANEC S., LAZZERI M., MAURI F., *et al.*, *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 185503 (2004)
- ¹⁷CARDONA M., KREMER R.K., LAUCK R., *et al.*, *Heat capacity of PbS: Isotope effects*, *Phys. Rev. B*, **76**, 075211 (2007)
- ¹⁸HABINSHUTI J., *Du nanocrystal de PbSe a l'hetero-nanostructure PbSe/CdSe : Synthèse chimique et caractérisation des propriétés physiques*, Thesis #40467, IEMN, USTL, Lille 1, France, (2011)
- ¹⁹DFPT: ZEIN N.E., *Sov. Phys. Solid State*, **26**, 1825 (1984); BARONI S., GIANNOZZI P., TESTA A., *Green's-function approach to linear response in solids*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1861 (1987); GONZE X., *Adiabatic density-functional perturbation theory*, *Phys. Rev. A*, **52**, 1096 (1995)
- ²⁰BARONI S., GIRONCOLI S., DAL CORSO A., *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515 (2001)
- ²¹GONZE X., BEUKEN J.-M., CARACAS R., *et al.*, *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*, *Comput. Mater. Sci.*, **25**, 478 (2002)

- ²²KOHN W., SHAM L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev., **140**, A1133 (1965)
- ²³VERSTRAETE M. J., TORRENT M., JOLLET F., *et al.*, *Density functional perturbation theory with spin-orbit coupling: Phonon band structure of lead*, Phys. Rev. B, **78**, 045119 (2008)
- ²⁴ZUNGER A., COHEN M.L., *First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms*, Phys. Rev. B, **18**, 5449 (1978)
- ²⁵BACHELET G.B., HAMMAN D.R., SCHLÜTER, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*, Phys. Rev. B, **26**, 4199 (1982)
- ²⁶RESTA R., *Ab initio simulation of the properties of ferroelectric materials*, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., **11**, R69 (2003)
- ²⁷BONINI N., LAZZERI M., MARZARI N., *et al.*, *Phonon Anharmonicities in Graphite and Graphene*, Phys. Rev. Lett., **99**, 176802 (2007)
- ²⁸MONKHORST H.J., PACK J.D., *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976)
- ²⁹SVANE A., CHRISTENSEN N.E., CARDONA M., *et al.*, *Quasiparticle self-consistent GW calculations for PbS, PbSe, and PbTe: Band structure and pressure coefficients*, Phys. Rev. B, **81**, 245120 (2010)
- ³⁰PARKINSON D.H., QUARRINGTON J.E., *The Molar Heats of Lead Sulphide, Selenide and Telluride in the Temperature Range 20°K to 260°K*, Proc. Phys. Soc., London, Sect. A, **67**, 569 (1954)
- ³¹BEVOLO A.J., SHANKS H.R., ECKELS D.E., *Molar heat capacity of GeTe, SnTe, and PbTe from 0.9 to 60 K*, Phys. Rev. B, **13**, 3523 (1976)
- ³²SMITH G.D., FIRTH S., CLARK R.J.H., *et al.*, *First- and second-order Raman spectra of galena (PbS)*, J. Appl. Phys., **92**, 4375 (2002)
- ³³KRAUSS T.D., WISE F.W., TANNER D.B., *Observation of Coupled Vibrational Modes of a Semiconductor Nanocrystal*, Phys. Rev. Lett., **76**, 1376 (1996)
- ³⁴NANDA K.K., SAHU S.N., SONI R.K., *et al.*, *Raman spectroscopy of PbS nanocrystalline semiconductors*, Phys. Rev. B, **58**, 15405 (1998)
- ³⁵MANCIU F.S., SAHOO Y., CARRETO F., *et al.*, *Size-dependent Raman and infrared studies of PbSe nanoparticles*, J. Raman Spectrosc., **39**, 1135 (2008)
- ³⁶KIGEL A., BRUMER M., MAIKOV G., *et al.*, Superlatt. Microstruc. **46**, 272 (2009)
- ³⁷GIANNOZZI P., BARONI S., BONINI N., *et al.*, *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter, **21**, 395502
- ³⁸KILIAN O., ALLAN G., WIRTZ L., *Near Kohn anomalies in the phonon dispersion relations of lead chalcogenides*, Phys. Rev. B, **80**, 245208 (2009)