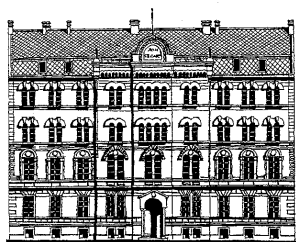


Diplomski rad

Određivanje fononskog spektra  
gvožđe-telurida

Student: Nataša Belić

Mentor: Darko Tanasković



Fizički fakultet  
Univerzitet u Beogradu

*Ovaj diplomski rad urađen je u Laboratoriji za primenu računara u nauci na Institutu za fiziku u Beogradu. Posebno bih želela da se zahvalim mentoru dr Darku Tanaskoviću na rukovođenju izrade ovog rada, kolegi Milošu Radonjiću na velikoj pomoći prilikom realizacije teze, kao i kolegi Nenadu Lazareviću iz Centra za fiziku čvrstog stanja i nove materijale na Institutu za fiziku.*

*Ovaj rad posvećujem mojoj dragoj porodici i voljenom Vanji zbog njihove ljubavi, razumevanja i izuzetne podrške tokom svih ovih godina.*

*U Beogradu, Maj 2012*

*Nataša Belić*

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorija funkcionala gustine</b>	<b>3</b>
2.1	Hohenberg-Kohn teoreme . . . . .	3
2.2	Kohn-Sham anzac . . . . .	4
2.3	Izbor bazisa i pseudopotencijali . . . . .	7
2.4	Normalne vibracione mode u kristalima . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Uvod u Quantum ESPRESSO</b>	<b>12</b>
3.1	Programi u Quantum ESPRESSO paketu . . . . .	12
3.2	Input i output fajlovi . . . . .	13
3.2.1	Nameliste . . . . .	14
3.2.2	Input karte . . . . .	15
3.3	Primer silicijuma . . . . .	15
3.3.1	Zonska struktura silicijuma . . . . .	19
3.3.2	Gustina elektronskih stanja . . . . .	22
3.3.3	Vibracione mode kristalne rešetke . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Osnovi teorije Ramanove spektroskopije</b>	<b>26</b>
4.1	Klasična teorija Ramanovog rasejanja . . . . .	27
4.2	Tenzor polarizabilnosti . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Elektronska struktura i dinamika rešetke za FeTe</b>	<b>31</b>
5.1	Fizičke osobine FeTe jedinjenja . . . . .	31
5.2	Elektronska struktura . . . . .	32
5.3	Normalne mode i Ramanovi spektri . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>36</b>

## 1 Uvod

Superprovodni materijali na bazi gvožda su predmet intenzivnih istraživanja od otkrića superprovodnosti 2008. godine u jedinjenju  $\text{LaFeAsO}_{1-y}\text{F}_y$  sa kritičnom temperaturom  $T_c = 26$  K [1, 2]. Nakon toga je sintetisan veći broj jedinjenja koji spadaju u grupu gvožđe pniktida (elementi Va grupe, Pn: N, P, As, Sb, Bi) i gvožđe halkogenida (elementi VIa grupe, Ch: O, S, Se, Te, Po). Sva ova jedinjenja imaju slojevitú strukturu, provodonost je anizotropna i najveća u FePn i FeCh ravnima. Sam mehanizam superprovodnosti ovih jedinjenja je i dalje tema savremenih istraživanja i ne može se objasniti isključivo elektron-fonon interakcijom. Smatra se da je superprovodnost u neposrednoj vezi sa magnetnim uređenjem nedopiranih (roditeljskih) jedinjenja. Ona su po pravilu slabi metali (*semimetals*) i imaju spinsko talasno uređenje (*spin density wave* - SDW).

Gvožđe telurid (FeTe) spada u grupu halkogenida opšteg oblika  $\text{FeCh}_4$ . Njihova jednostavna stuktura gde halkogeni joni u tetraedru okružuju jone gvožda ih čini posebno pogodnim za ispitivanje veze izmedju same konfiguracije kristalne strukture i porekla superprovodnosti. Pored svoje jednostavne stoihiometrije ova klasa jedinjenja je pogodna za pravljenje dobrih uzoraka u vidu relativno velikih kristala ili tankih slojeva visokog kvaliteta i sa izuzetno malom toksičnošću. U nedopiranom stanju FeTe nije superprovodnik, ali se dopiranjem selenom (koji se nalazi u istoj grupi kao i telur) superprovodnost pojavljuje sa najvećom  $T_c$  u svojoj klasi jedinjenja, što je u skladu sa relativno velikom Fermi površinom FeTe.

Teorija funkcionala gustine (*density function theory* - DFT) [3] je osnovni i najzastupljeniji metod za teorijsko ispitivanje strukture i fizičkih osobina materijala. U ovom radu smo, koristeći Quantum ESPRESSO programski paket [4, 5], izračunali elektronski spektar i dinamiku kristalne rešetke za FeTe. Jedan od najvažnijih metoda za određivanje jačine i uticaja elektron-fonon interakcije je Ramanova spektroskopija [6]. Izračunate fononske mode pokazuju veoma dobro slaganje sa eksperimentalnim merenjima dobijenim u Laboratoriji za Ramanovu spektroskopiju u Centru za Fiziku čvrstog stanja i nove materijale u Institutu za fiziku u Beogradu.

Glava 2 su prikazani osnovi teorije funkcionala gustine. Navedena je i objašnjena Hohenberg-Kohn teorema i Kohn-Sham anzac, kao osnova praktične primene DFT metode. Objašnjen je metod pseudopotencijala koji se, uz bazis ravnih talasa, koristi u Quantum ESPRESSO-u, kao i teorija linearnog odziva koja se koristi za određivanje normalnih moda vibracije rešetke

(*density functional perturbation theory* - DFPT) [7]

U glavi 3 su opisani detalji Quantum ESPRESSO programskog paketa i njegova primena je ilustovana na primeru određivanja elektronske strukture i dinamike kristalne rešetke za silicijum.

U glavi 4 je kratko opisan Ramanov efekat i objašnjene su teorijske osnove Ramanove spektroskopije prvo u klasičnoj, a zatim i u kvantnoj teoriji.

Glavni rezultati ovog diplomskog rada su predstavljeni u glavi 5. Izračunat je elektronski spektar za tetragonalnu fazu FeTe, klasifikovane su normalne mode vibracije kristalne rešetke i fononske frekvencije u  $\Gamma$ -tački (u centru Brillouin-ove zone).

## 2 Teorija funkcionala gustine

Teorija funkcionala gustine (*density functional theory* - DFT) je danas u najširoj upotrebi prilikom proračuna elektronske strukture materijala. Da bi se rešio hamiltonijan poznat iz mikroskopske teorije koji opisuje ovakve strukture potrebno je rešiti Schrödinger-ovu jednačinu koja je parcijalna diferencijalna jednačina drugog reda po  $3N$  promenljivih (gde je  $N$  broj elektrona u materijalu), što je neizvodivo. DFT metod ovaj zadatak preformuliše na problem nalaženja gustine naelektrisanja elektrona  $n(\mathbf{r})$ , dakle na određivanje funkcije koja zavisi samo od prostorne koordinate. Pristup koji su predložili Kohn i Sham daje praktičnu proceduru za određivanje gustine  $n(\mathbf{r})$ .

### 2.1 Hohenberg-Kohn teoreme

Hohenberg-Kohn teorija funkcionala gustine je egzaktna teorija koja opisuje višestične fermionske sisteme, odnosno sisteme interagujućih fermiona u spoljašnjem polju  $V_{ext}(r)$  u adijabatskoj aproksimaciji, predstavljene hamiltonijanom

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1)$$

Teorija funkcionala gustine je zasnovana na dve teoreme koje su uveli i dokazali Hohenberg i Kohn:

- **Teorema 1:** Za proizvoljan sistem interagujućih čestica u spoljašnjem polju  $V_{ext}(r)$ , potencijal  $V_{ext}(r)$  je jednoznačno određen (do na konstantu) gustinom naelektrisanja čestica u osnovnom stanju  $n_0(\mathbf{r})$ .
- **Posledica 1:** Kako je na ovaj način hamiltonijan potpuno određen, sledi da su talasne funkcije za sva stanja takođe određene. Dakle, sva svojstva sistema su potpuno definisana ako je data samo gustina naelektrisanja čestica u osnovnom stanju  $n_0(\mathbf{r})$ .
- **Teorema 2:** Postoji univerzalni funkcional energije  $E[n]$  u funkciji gustine  $n(\mathbf{r})$  za svako spoljašnje polje  $V_{ext}(r)$

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Oblik kinetičkog i interakcionog dela funkcionala je univerzalan i isti za sve sisteme interagujućih čestica. Za poznato  $V_{ext}(r)$  tačno osnovno stanje energije sistema je globalni minimum ovako definisanog funkcionala, a gustina naelektrisanja  $n(\mathbf{r})$  koja minimizira funkcional je egzaktna gustina naelektrisanja u osnovnom stanju  $n_0(\mathbf{r})$ .

- **Posledica 2:** Ako je poznat funkcional energije  $E[n]$ , njegovom minimizacijom se dobija egzaktna energija i gustine naelektrisanja u osnovnom stanju sistema.

Ove teoreme su šematski prikazane na slici 2.1:

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(\mathbf{r}) & \xleftarrow{HK} & n_0(\mathbf{r}) \\
 \downarrow & & \uparrow \\
 \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\})
 \end{array}$$

Slika 2.1: Šematski prikaz prve Hohenberg-Kohn teoreme. Rešavanje Schrödingerove jednačine obično podrazumeva određivanje mnogočestične talasne funkcije  $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ , uključujući i talasnu funkciju osnovnog stanja  $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ , kao i gustinu naelektrisanja  $n_0(\mathbf{r})$  (male strelice). Po Hohenberg-Kohn teoremi (dugačka strelica) je egzaktno određen gustinom naelektrisanja u osnovnom stanju.

Ova teorija samo ukazuje na postojanje univerzalnog funkcionala energije, ali nam ne pruža način da mu odredimo oblik. Čak i kad bi oblik bio poznat ne bi mogli da minimizujemo funkcional po gustini stanja. Ove bi teoreme bile samo zanimljiva teorijska razmatranja da Kohn i Sham nisu uveli aproksimaciju koja prevazilazi navedene probleme.

## 2.2 Kohn-Sham anzac

Suština ove aproksimacije je mogućnost da zamenimo višečestični sistem opisan hamiltonijanom iz jednačine (1) pomoćnim sistemom koji se svodi na rešiv jednočestični problem.

Kohn-Sham anzac polazi od pretpostavke da postoji neinteragujući sistem sa potpuno istom funkcijom gustine osnovnog stanja kao u originalnom interagujućem sistemu. Uvodjenjem ovakvog sistema svi teško rešivi članovi višečestičnog hamiltonijana se mogu zameniti jednim izmensko-korelacionim

funktionalom gustine čestica  $E_{xc}$ , koji ima isti oblik za sve sisteme. Kohn-Sham funkcional ima sledeći oblik:

$$E_{KS}[n] = \sum_{i\sigma} \int d\mathbf{r} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_{i\sigma} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (3)$$

gde je  $E_H$  Hartree-ev član funkcionala energije, a  $E_{xc}$  izmensko-korelacioni funkcional.

Minimizaciju funkcionala koji opisuje neinteragujuće čestice nije teško numerički izvršiti, a problem se svodi na saousaglašeno rešavanje sistema nezavisnih Schrödinger-ovih jednačina ovih čestica u Kohn-Sham potencijalu

$$(T + \hat{V}_{ext} + V_H(n) + V_{xc}(n))\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (4)$$

gde  $i$  prebrojava jednočestična stanja, potencijali su dati sa

$$V_H = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (5)$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (6)$$

a  $n$  je gustina stanja:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (7)$$

a  $f_i$  je okupiranost stanja. Gustina naelektrisanja  $n(\mathbf{r})$  i energija osnovnog stanja  $\epsilon_i$  pomoćnog sistema su jednake onima u originalnom interagujućem sistemu. Svojstvene talasne funkcije  $\psi_i(\mathbf{r})$  se nazivaju Kohn-Sham talasne funkcije. One nemaju neposredan fizički smisao, ali pomoću njih određujemo gustinu naelektrisanja  $n(\mathbf{r})$ . Tačnost ovih rezultata zavisi samo od kvaliteta aproksimacije izmensko-korelacionog funkcionala.

Da bi se ovo rešilo na samousaglašen način, prvo prepostavimo neki početni oblik gustine stanja  $n^{in}$ . Kako su svi potencijali u Kohn-Sham jednačini funkcije gustine stanja, ovakvom pretpostavkom su sad i oni poznati pa je ceo operator definisan. Rešavanjem Kohn-Sham jednačina, o čemu



ćemo detaljnije diskutovati kasnije, dobijaju se talasne funkcije koje određuju novu gustinu stanja  $n^{out}$ :

$$n^{in} \rightarrow (V_H(n) + V_{xc})(n^{in}) \rightarrow \psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow n^{out}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

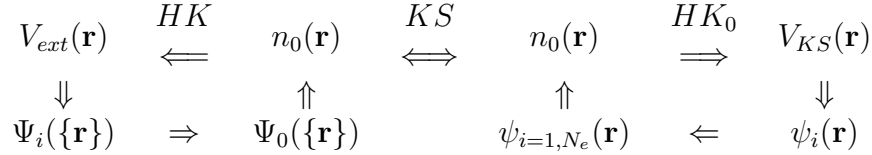
Ovaj postupak se iterativno ponavlja sve dok vrednost dobijene gustine ne zadovolji postavljeni uslov konvergencije:

$$\int d\mathbf{r} (n^{out}(\mathbf{r}) - n^{in}(\mathbf{r}))^2 < \varepsilon \quad (9)$$

U praksi ukoliko naprosto koristimo novodobijeni  $n^{out}(\mathbf{r})$  kao početnu gustinu stanja za sledeću iteraciju, skoro je sigurno da nećemo uspeti da postignemo konvergenciju. Zbog toga se pribegava jednostavnom mešajućem algoritmu:

$$n^{new} = \alpha n^{out}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) n^{in}(\mathbf{r}), \quad 0 < \alpha < 1 \quad (10)$$

koji sigurno konvergira ukoliko je izabrani parametar  $\alpha$  dovoljno mali. Tipična vrednost koja se uzima je  $\alpha = 0.1$ .



Slika 2.2: Šematski prikaz Kohn-Sham anzaca.

Po konstrukciji Kohna i Shama izmensko-korelacioni funkcional ima univerzalni oblik za sve sisteme, i uobičajeno se izračunava pomoću Monte Carlo metoda za homogeni elektronski gas. U praksi izmensko-korelacioni funkcional najčešće određujemo u lokalnoj aproksimaciji (LDA - local density approximation):

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (11)$$

gde je  $e_{xc}(n(\mathbf{r}))$  funkcional gustine energije a  $n(\mathbf{r})$  funkcija gustine u istoj tački. Aproksimacija lokalne gustine se jednostavno uopštava na spinski polarizovane sisteme (LSDA - local spin density approximation):

$$E_{xc}^{LSDA}[n] = \int e_{xc}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (12)$$

LDA aproksimacija daje dobre rezultate za veliki broj materijala (metale, zonske izolatore i za poluprovodnike).

Ponekad se koristi i generalizovana gradijentna aproksimacija izmenskorelacionog potencijala (GGA - generalized gradient approximation). U ovoj aproksimaciji izmensko-korelacioni funkcional zavisi i od gradijenta gustine naelektrisanja

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} f(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), \nabla n^\uparrow(\mathbf{r}), \nabla n^\downarrow(\mathbf{r})). \quad (13)$$

### 2.3 Izbor bazisa i pseudopotencijali

Ukoliko se može rešiti Kohn-Sham jednačina, iterativnim računom ćemo dobiti finalnu vrednost gustine naelektrisanja kad se postigne konvergencija, a odatle, kao što tvrdi Hohenberg-Kohn teorema, su definisana sva svojstva sistema, poput energije osnovnog stanja, disperzivna relacija, magnetizacija itd.

Da bismo mogli da rešimo ovu diferencijalnu jednačinu, talasne funkcije  $\psi$  se moraju razviti po nekom bazisu. Prirodni izbor bazisa za kristalne strukture su atomske orbitale, mada i drugi izbori dolaze u obzir, kao što su ravni talasi i mnogi drugi. Koji god da je izbor bazisa u pitanju, ukoliko je potpun dobićemo egzaktno rešenje. Međutim, numerički rad sa beskonačnim bazisom je nemoguć. Da bi se smanjio broj bazisnih vektora, uvodi se takozvani odsečak (cutoff), odnosno mora se bazisni prostor negde odseći. Prirodan izbor je da odsečak bude takav da su za izostavljene bazisne vektore matrični elementi u Kohn-Sham jednačini mali. Ovakvom aproksimacijom smo smanjili broj bazisnih vektora sa beskonačnog na neki konačan broj, međutim takav broj i dalje može biti previše velik da bi se mogao koristiti, zato se mora uvesti još neka pretpostavka.

Na primer, procenimo koliko bi bilo potrebno ravnih talasa da bi se napravio koristan bazis za proračun elektronskih struktura. To se vrši tako što izaberemo pogodan odsečak, odnosno maksimalnu vrednost talasnog vektora iznad kojeg nam Furijeove komponente neće biti potrebne. Ovu procenu

vršimo koristeći elemente Furijeove analize. Potrebne su nam sve Furijeove komponente za sve talasne vektore od  $k = 0$  (odgovaraju dugodometnim osobinama talasne funkcije) pa sve do nekog maksimalnog  $k_{max}$  takvog da je  $\delta_{min} \sim \frac{2\pi}{k_{max}}$  najkraća karakteristična dužina na kojoj se menja talasna funkcija. Za sve  $k > k_{max}$  (odnosno  $\delta < \delta_{min}$ ) talasna se funkcija efektivno ne menja.

Broj ravnih talasa  $N$  u kristalima zavisi od  $k_{max}$  kao

$$N \sim 4\pi \frac{k_{max}^3}{3\Omega_{BZ}} \quad (14)$$

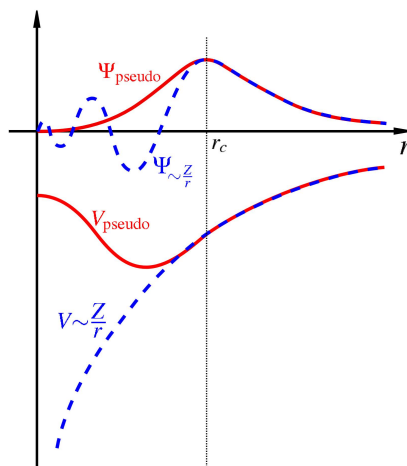
(gde je  $\Omega_{BZ}$  zapremina Brillouin-ove zone) i njihov broj je tipično reda veličine čak i više stotina hiljada, što je nepraktično, iako je uveden dobar odsečak. Zbog toga se u praksi koriste modifikovane atomske orbitale koje će dati značajno manji broj bazisnih vektora potrebnih da se reši problem.

Talasne funkcije unutrašnjih elektrona su lokalizovane i dobro su opisane atomskim orbitalama, dok su talasne funkcije valentnih elektrona slične ravnim talasima. Valentni elektroni određuju veze između atoma kao i elektronske, optičke i magnetne osobine sistema itd.

Jedan od načina izbora bazisnih vektora je putem uvođenja pseudopotencijala. U ovom metodu uticaj jezgra i unutrašnjih (core) elektrona se zamenjuje efektivnim jonskim potencijalom koji deluje na valentne elektrone. Pseudopotencijal se generiše iz proračuna atoma a potom se primenjuje na valentne elektrone u kristalima ili molekulima, budući da se svojstvena stanja unutrašnjih elektrona praktično ne menjaju.

Pseudopotencijali zadovoljavaju sledeće osobine:

- Fizički potencijal jezgra i unutrašnjih elektrona i pseudopotencijal se poklapaju izvan radijusa  $r_c$ . Odsečak  $r_c$  je određen radijusom orbitala unutrašnjih elektrona.
- Talasne funkcije i pseudo talasna funkcija (unutrašnjih elektrona) se poklapaju izvan radijusa  $r_c$
- Pseudopotencijali i pseudo talasne funkcije su glatke



Slika 1: Metod pseudopotencijala: Talasne funkcije unutrašnjih elektrona (plava isprekidana linija) se zamenjuju pseudo talasnom funkcijom (crvena puna linija). Odgovarajući pseudopotencijal je prikazan crvenom punom linijom.

- Pseudo talasne funkcije nemaju brze oscilacije (nodovi talasne funkcije u blizini jezgra su eliminisani)

Pseudopotencijali omogućavaju da se elektronske talasne funkcije valentnih elektrona opišu sa relativno malim brojem ravnih talasa.

## 2.4 Normalne vibracione mode u kristalima

Širok spektar fizičkih osobina materijala zavisi od dinamike kristalne rešetke kao što su specifična toplota, termalno širenje, provođenje toplote i mnoge druge. Fenomeni povezani sa elektron-fonon interakcijom kao što su otpornost metala, superprovodnost i temperaturna zavisnost optičkog spektra su samo par neke od bitnih osobina sistema koji zavise od opisivanja vibracionih osobina materijala.

Štaviše, vibraciona spektroskopija je jako bitan alat za karakterizaciju materijala. Vibracione frekvencije se sa velikom tačnošću mere pomoću infracrvene i Ramanske spektroskopije. Rezultirajući vibracioni spektar pokazuje lokalnu hemijsku strukturu kao i strukturu veza. Tačan proračun frekvencija i odgovarajućih normalnih moda pružaju informacije o atomskoj i elektron-

skoj strukturi materijala.

Iz Born-Oppenheimer (adijabatske) aproksimacije poznato je da se sistem interagujućih elektrona ( $\mathbf{r}$ ) i jezgara ( $\mathbf{R}$ ) može opisati vremenski zavisnom Schrödinger-ovom jednačinom

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t)}{\partial t} = \left( - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t), \quad (15)$$

gde je  $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  potencijal koji opisuje kulonske interakcije

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (16)$$

a talasna funkcija je data kao

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}; t) \simeq \Phi(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) e^{-i\hat{E}t/\hbar}, \quad M_I \gg m. \quad (17)$$

Born-Oppenheimer aproksimacija omogućava da se problem rešavanja ove jednačine razdeli na rešavanje elektronskog sistema koji zavisi od položaja jona

$$\left( - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \Psi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (18)$$

(notacija  $\Psi(\mathbf{r}|\mathbf{R})$  znači da je u funkciji od  $\mathbf{r}$  za zadato  $\mathbf{R}$ ), i jednačinu koja opisuje dinamiku kristalne rešetke u efektivnom potencijalu određenog elektrona

$$\left( - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \hat{E} \Phi(\mathbf{R}). \quad (19)$$

Ravnotežno stanje sistema je određeno uslovom da je zbir svih sila koje deluju na sva jezgra jednak nuli. Sile  $F_I$  se mogu dobiti korišćenjem Hellmann-Feynman teoreme primenjene na Born-Oppenheimer hamiltonijan za jezgra:

$$F_I = - \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial R_I} = 0 \quad (20)$$

Ovde na scenu stupa DFT metod. Ako bismo znali da rešimo elektronski problem, što je moguće koristeći Kohn-Sham anzac, dobili bismo  $E(\mathbf{R})$ , koji je neophodan da bi se rešila jonska jednačina.

Za sistem u blizini ravnotežnog stanja se može koristiti harmonijska aproksimacija u kojoj razvijemo potencijal u red do kvadratnog člana tako da rezultujući hamiltonijan predstavlja zbir harmonijskih oscilatora. Kao što je poznato iz teorije kondenzovanog stanja, fononske frekvencije  $\omega$  i normalne mode  $U_I^\alpha$  su određene svojstvenom jednačinom:

$$\sum_{J,\beta} (C_{IJ}^{\alpha\beta} - M_I \omega^2 \delta_{IJ} \delta_{\alpha\beta}) U_J^\beta = 0, \quad (21)$$

gde je  $\alpha$  Dekartova koordinata  $I$ -tog atoma, a  $C_{IJ}^{\alpha\beta}$  matrica konstanti međuatomskih sila (koja se još naziva i dinamička matrica):

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta} = -\frac{\partial F_I^\alpha}{\partial R_J^\beta}. \quad (22)$$

Odavde vidimo da je dinamičku matricu moguće dobiti ukoliko su poznate sile koje deluju na jezgra. Važna posledica je da vrednost sile  $F_I^\alpha$  u Hellmann-Feynman obliku moguće dobiti ako je poznata vrednost gustine elektronskog naelektrisanja.

U kristalima normalne mode su klasifikovane talasnim vektorom  $q$ , pa će biti potrebno da se jednačina (20) napiše u obliku

$$\sum_{t,\beta} (\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - M_s \omega^2(\mathbf{q}) \delta_{st} \delta_{\alpha\beta}) U_t^\beta(\mathbf{q}) = 0, \quad (23)$$

gde je  $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}$  furije transform dinamičke matrice:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \quad (24)$$

Dakle ovom teorijskom analizom se vidi da ukoliko se može rešiti elektronski deo problema, što je sad moguće na jednostavan način uraditi pomoću Kohn-Sham anzaca, da se jako jednostavno dobija fononska disperzija kristala.

## 3 Uvod u Quantum ESPRESSO

Quantum ESPRESSO je integrisani paket kompjuterskih programa koji se koristi za proračun elektronske strukture i modeliranje materijala na nanonivou. Zasnovan je na teoriji funkcionala gustine (DFT metod), bazujući se na ravnih talasa i pseudopotencijalima.

Naziv Quantum ESPRESSO je skraćena od Quantum open-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization. Razvijen je kao rezultat DEMOCRITOS inicijative i slobodan je za korišćenje (open-source program pod uslovima GNU General Public licence).

### 3.1 Programi u Quantum ESPRESSO paketu

Quantum ESPRESSO paket može da se koristi za veliki broj različitih proračuna, a za svaki od njih se koriste različiti programi (PWscf, PHonon, atomic, PostProc, PWGui i mnogi drugi). U ovom radu su od celog Quantum ESPRESSO paketa korišćeni PWscf, PostProc i PHonon programi, pa je potrebno detaljnije opisati za koje se sve vrste računa oni mogu koristiti.

**PWscf program** (Plane-Wave self-consistent field) se koristi za:

- samousaglašen proračun energije osnovnog stanja,
- računanje Kohn-Sham orbitala,
- za strukturalnu optimizaciju, odnosno određivanje optimalnih međuatomskih rastojanja minimiziranjem energije osnovnog stanja,
- određivanje zonske strukture,
- uračunavanje spin-orbitnog sprežavanja,
- određivanje lokalnih sila i pritisaka.

Ovaj kod se koristi i za metale, zonske izolatore i poluprovodnike proizvoljne kristalne strukture. Quantum ESPRESSO paket sadrži veliki broj konstruisanih i testiranih pseudopotencijala.

**PHonon** se koristi za:

- izračunavanje fononske frekvencije u proizvoljnoj tački Brillouin-ove zone,
- dobijanje fononske disperzije, odnosno dobijanje svojstvenih stanja (normalnih moda) za proizvoljan talasni vektor, iz perturbativne teorije funkcionala gustine (*density functional perturbation theory* - DFPT),
- medjuatomske konstante sila u realnom prostoru,
- anharmonijske efekte i određivanje vremena poluživota fonona,
- proračun dielektričnih tenzora,
- određivanje elektron-fonon konstante sprezanja,
- proračun infracrvenih i Ramanskih preseka.

### PostProc

- crta gustinu stanja (DOS)
- crta mapu raspodele gustine naelektrisanja

Pored ova tri programa koje smo koristili u ovom radu, programski paket Quantum ESPRESSO poseduje i razne druge opcije, na primer program `atomic` se koristi za generisanje pseudopotencijala. Razvijaju se i mnogi novi programi, kao što je TD-DFPT, koji će moći da vrši proračune koristeći vremenski zavisnu perturbacionu teoriju gustine stanja.

U ovom radu Quantum ESPRESSO (`PWscf`, `PostProc` i `PHoton`) se koristi za određivanje zonske strukture, elektronske i fononske gustine stanja, što ćemo prvo ilustrovati na primeru silicijuma, a onda primeniti na proračun strukture gvožđe-telurida.

## 3.2 Input i output fajlovi

Da bi se koristio bilo koji program u okviru Quantum ESPRESSO paketa, potrebno je napisati konfiguracioni fajl u kome se specificiraju strukturni parametri sistema (vrste atoma, pseudopotencijali, tip rešetke, ...), kao i razni numerički parametri.



### 3.2.1 Nameliste

U svakom input fajlu moraju da postoje nameliste. One su standardni način pisanja inputa u Fortran90 programskom jeziku. Njihova upotreba omogućava da se specificiraju vrednosti ulaznih varijabli, kao i njihove standardne vrednosti (default values). Varijable se mogu uneti proizvoljnim redosledom.

Nameliste koje se koriste u Quantum ESPRESSO-u su:

- **&CONTROL** Definiše ulazne promenljive koje kontrolišu tip proračuna koji se vrši (varijabla calculation = 'scf' na primer), direktorijum u koji se upisuje izlazni odnosno output fajl (varijabla outdir), imena tako dobijenih fajlova (prefix) kao i koji se pseudopotencijal koristi prilikom računa, odnosno njegova lokacija na računaru (pseudo\_dir).
- **&SYSTEM** ulazne varijable koje specificiraju razmatrani sistem, detaljnije opisano ispod.
- **&ELECTRONS** ulazne varijable koje kontrolišu algoritme koji se koriste da bi se dobilo samousaglašeno rešenje Kohn-Sham jednačina za elektrone.
- **&IONS** (opciono) neophodna namelista ukoliko se atomi pomeraju, tj ukoliko ne radimo u adiabatskoj aproksimaciji, inače se ne mora upisivati, odnosno zanemaruje se. Definišu se ulazne varijable koje određuju kretanje jona u molekularnoj dinamici, ili strukturalne relaksacije.
- **&CELL** (opciono) potrebno samo ukoliko se ćelije pomeraju, zanemareno inače. Ulazne varijable kontrolišu evoluciju i propagaciju oblika elementarne ćelije.

Skoro sve varijable imaju standardne vrednosti, ali sledeće varijable u namelisti &SYSTEM uvek moraju biti specificirane:

<b>ibrav</b>	indeks Braveove rešetke koji odgovara vrsti simetrije.
<b>celldm</b>	kristalografske konstante
<b>nat</b>	broj atoma po jediničnoj ćeliji
<b>ntyp</b>	broj vrsta atoma po jediničnoj ćeliji
<b>ecutwfc</b>	vrednost odsečka kinetičke energije (u Ry) za talasne funkcije
<b>ecutrho</b>	vrednost odsečka gustine naelektrisanja (u Ry)

### 3.2.2 Input karte

Takođe, neophodne su input karte. One su specifičnost Quantum ESPRESSO koda i koriste se da bi se obezbedio unos podataka koji su uvek neophodni a bilo bi mukotržno da se specificiraju preko nečega tako uopštenog kao što su nameliste. One se moraju pisati određenim redosledom. Logički nezavisne input karte se mogu unositi proizvoljnim redosledom.

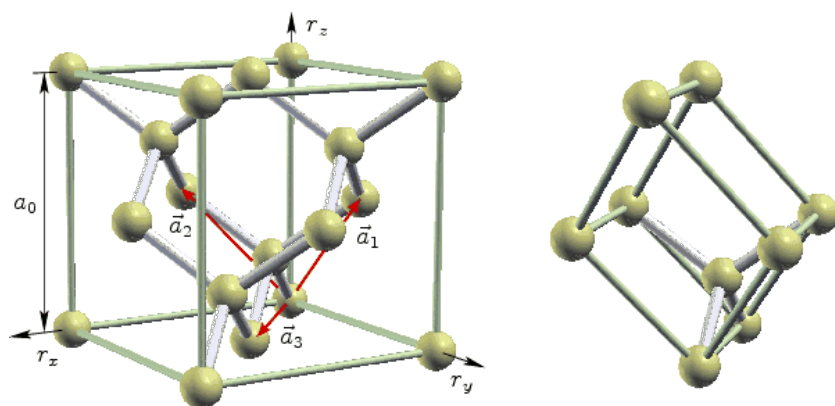
Inputkarte koje se koriste u Quantum ESPRESSO paketu su:

- **ATOMIC\_SPECIES** Opisuje detaljnije razmatrani sistem, odnosno njegovu atomsku strukturu. Definišu se ime, masa i pseudopotencijal korišćen za sve vrste atoma koji su prisutni u sistemu
- **ATOMIC\_POSITIONS** Definiše se vrsta i koordinate svakog atoma u jediničnoj ćeliji
- **K\_POINTS** Definišu se koordinate i težine  $k$ -tačaka korišćenih za integraciju Brillouinove zone. Ova input karta može manualno da se ispuni željenim brojem  $k$ -tačaka (sa datim koordinatama u realnom prostoru kao i težinama), ili se može prepustiti kodu da sam da generiše sve potrebne  $k$ -tačke uzimajući u obzir simetriju datog sistema (koja se definiše ibrav varijablom). Ukoliko je automatsko generisanje u pitanju, pored K\_POINTS potrebno je upisati automatic
- **CELL\_PARAMETERS** (opciono) Umesto navođenja simetrije sistema (ibrav=0), ova karta omogućava da se definišu vektori kristalne rešetke.
- **OCCUPATIONS** (opciono) Koristi se za spin-polarisane sisteme.

U Quantum ESPRESSO-u prilikom pisanja input fajlova se uvek definišu samo brojne vrednosti, odnosno nikad se ne pišu jedinice zato što su one predefinisane. Recimo prilikom PWscf računa energije su uvek u Ry (ridberzima) a dužine u  $a_0$  (Bohrov radijus).

## 3.3 Primer silicijuma

Prikažimo primenu do sad razmatranih programa i pisanje input fajlova na primeru silicijuma. Silicijum (hemijaska oznaka Si) je poluprovodnik koji ima



Slika 2: Prikaz kristalne strukture silicijuma: elementarna ćelija (levo) i primivna ćelija (desno)

četiri valentna elektrona, i ima kristalnu stukturu takvu da ima dva atoma silicijuma po elementarnoj ćeliji. Dakle ima osam Kohn-Sham orbitala koje se dobijaju samousaglašenim računom.

Da bi se napisao input fajl koji opisuje silicijum na način koji je upotrebljiv u PWscf programu moramo da detaljno definišemo strukturu elementarne ćelije. Silicijum se kristališe u FCC (faced-centered cubic) rešetku, što se upisuje tako što stavimo da vrednost ibrav varijable bude 2. Takodje, u svakoj elementarnoj ćeliji ima samo jedan tip atoma (ntyp=1) ali ih ima dva po ćeliji (nat=2). Moraju se takođe uneti koordinate ovih atoma što se upisuje u ATOMIC\_POSITIONS input kartu. Za najveći broj atoma, uključujući silicijum, generisani pseudopotencijali se mogu naći u folderu određenog varijablom pseudo\_dir, a fajl je odredjen u ATOMIC\_SPECIES input karti.

Pre svega, potrebno je sa se izvrši strukturna optimizacija, odnosno pronaći parametar rešetke za koje su atomi u ravnoteži. Ulazni fajl za izvršavanje ovog dela programa ima sledeći oblik:

```
&CONTROL
```

```
    prefix = 'silicon',
  calculation = 'vc-relax',
```

```
restart_mode = 'from_scratch',
  outdir = './out_Si',
  pseudo_dir = './',

/
&SYSTEM

 ibrav = 2,
celldm(1) = 10.20,
  nat = 2,
  ntyp = 1,
ecutwfc = 20.0,
ecutrho = 200.0,
occupations = 'smearing',
degauss = 0.01d0,

/
&ELECTRONS
/
&IONS
/
&CELL
/
ATOMIC_SPECIES

Si 28.08600 Si.vbc.UPF

ATOMIC_POSITIONS alat

Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000
Si 0.250000000 0.250000000 0.250000000

K_POINTS automatic

12 12 12 0 0 0

Kao rezultat izvršavanja relaksacije rešetke dobijaju se novi vektori rešetke
i pozicije atoma u elementarnoj ćeliji:

CELL_PARAMETERS (alat)
```

```
-0.499035918 0.000000000 0.499035918  
0.000000000 0.499035918 0.499035918  
-0.499035918 0.499035918 0.000000000
```

ATOMIC\_POSITIONS (alat)

```
Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000  
Si 0.249517959 0.249517959 0.249517959
```

U svim daljnim kalkulacijama potrebno je uneti ove nove relaksirane parametre.

Za samousaglašen proračun elektronske strukture silicijuma u okviru PWscf programa ulazni fajl Si.scf.inp je sledeći:

&CONTROL

```
prefix = 'silicon',  
calculation = 'scf',  
restart_mode = 'from_scratch',  
outdir = './out_Si',  
pseudo_dir = './',
```

/

&SYSTEM

```
ibrav = 0,  
celldm(1) = 10.20,  
nat = 2,  
ntyp = 1,  
ecutwfc = 20.0,  
ecutrho = 200.0,
```

/

&ELECTRONS

/

ATOMIC\_SPECIES

```
Si 28.08600 Si.vbc.UPF
```

ATOMIC\_POSITIONS alat

```

Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000
Si 0.249517959 0.249517959 0.249517959

K_POINTS automatic

12 12 12 0 0 0

CELL_PARAMETERS (alat)

-0.499035918 0.000000000 0.499035918
0.000000000 0.499035918 0.499035918
-0.499035918 0.499035918 0.000000000

```

Ovako zadat input fajl nema predefinisane  $k$ -tačke, već ih program sam generiše na osnovu unete simetrije sistema. Ovako napisan input zadaje 12 tačaka duž svake  $k$ -ose, ali program neće raditi u svim ovim tačkama već će proračun izvršiti samo u tačkama različite simetrije.

Nije uobičajeno da se traži Fermi energija za poluprovodne sisteme, ali ukoliko bi nas interesovalo da i to uradimo, treba malo modifikovati input fajl za scf kalkulaciju. U &SYSTEM namelisti treba dodati:

```

occupations = 'smearing',
degauss = 0.01d0

```

Ovime smo umesto  $\delta$ -funkcija zadali programu da pravi gausijane, odnosno nivoi više neće biti oštri već kao što ime ukazuje biće razmazane i imaće poluširine gausijana definisanu degauss varijablom.

Kad se sad sa ovako izmenjenim input fajlom izvrši scf kalkulacija dobija se Fermi energija.

### 3.3.1 Zonska struktura silicijuma

Jednom kad smo napisali input fajl naš je zadatak da dobijemo zonsku strukturu i gustinu stanja elektrona, što se radi u nekoliko koraka.

#### Scf kalkulacija

Prvo moramo sprovesti samousaglašeni (*self-consistent field* - scf) račun koji se dobija kad se program PWscf izvrši sa ulaznim podacima Si.scf.inp.

Koristeći iterativne metode diagonalizacije Kohn-Sham jednačina, posle 4 koraka postiže se konvergencija te se može dobiti vrednost energije osnovnog stanja sa procenom tačnosti računa:

$$E_{total} = -15.84765723 Ry \quad (25)$$

$$\text{estimated scf accuracy} < 0.00000016 Ry \quad (26)$$

$$E_{fermi} = 6.4079 \text{ eV} \quad (27)$$

### Nscf proračun

Kada je poznata energija osnovnog stanja i talasne funkcije, može se preći na sledeći korak a to je nscf proračun (*non self-consistent field*) koji služi za izračunavanje talasnih funkcija na gušćem gridu  $k$ -tačaka što nam je potrebno za izračunavanje različitih opservabli.

Da bi se sproveo nscf proračun, potrebno je izmeniti input fajl, odnosno koristiti nov input fajl Si.nscf.inp:

&CONTROL

```

    prefix = 'silicon',
    calculation = 'bands',
    restart_mode = 'from_scratch',
    tstress = .true.,
    tprnfor = .true.,
    outdir = './out_Si',
    pseudo_dir = './',

```

/

&SYSTEM

```

    ibrav = 0,
    celldm(1) = 10.20,
    nat = 2,
    ntyp = 1,
    nbnd = 8,
    ecutwfc = 20.0,
    ecutrho = 200.0,
    occupations = 'smearing',

```

```

                                degauss = 0.01d0,

/
&ELECTRONS
/
ATOMIC_SPECIES

                                Si 28.08600 Si.vbc.UPF

ATOMIC_POSITIONS alat

                                Si 0.000000000 0.000000000 0.000000000
                                Si 0.249517959 0.249517959 0.249517959

K_POINTS automatic

                                12 12 12 0 0 0

CELL_PARAMETERS (alat)

                                -0.499035918 0.000000000 0.499035918
                                0.000000000 0.499035918 0.499035918
                                -0.499035918 0.499035918 0.000000000

```

Ključna razlika ovde u odnosu na scf proračun je što ovde se uzimaju rezultati scf proračuna kao početni podaci, pa nema iterativnog računa i diagonalizacije i zato je ovaj račun nesamousaglašen. Ovo se obezbeđuje varijablama `tstress = .true.` i `tprnfor = .true.` Tip kalkulacije je naravno definisan varijablom `calculation = 'bands'`.

Još jedna razlika između `Si.nscf.inp` i `Si.scf.inp` input fajlova je što u `&SYSTEM` namelisti ima dodatnu varijablu:

```
nbnd = 8
```

koja označava broj bandova, odnosno pobudjenih stanja energije, koji je potrebno dobiti za svaku datu  $k$  tačku.

Medjutim, ovakav input fajl dozvoljava programu da sam generiše  $k$ -tačke u zavisnosti od unete simetrije. Ukoliko želimo neki specijalan set tačaka možemo izmeniti input kartu `K_POINTS` (ime novog input fajla je `Si.bands.inp`):

```

K_POINTS
21

```



```

0.500000000 0.500000000 0.500000000 1
0.400000000 0.400000000 0.400000000 2
0.300000000 0.300000000 0.300000000 3
0.200000000 0.200000000 0.200000000 4
0.100000000 0.100000000 0.100000000 5
0.000000000 0.000000000 0.000000000 6
0.100000000 0.000000000 0.000000000 7
0.200000000 0.000000000 0.000000000 8
0.300000000 0.000000000 0.000000000 9
0.400000000 0.000000000 0.000000000 10
0.500000000 0.000000000 0.000000000 11
0.500000000 0.100000000 0.000000000 12
0.500000000 0.200000000 0.000000000 13
0.500000000 0.300000000 0.000000000 14
0.500000000 0.400000000 0.000000000 15
0.500000000 0.500000000 0.000000000 16
0.400000000 0.400000000 0.000000000 17
0.300000000 0.300000000 0.000000000 18
0.200000000 0.200000000 0.000000000 19
0.100000000 0.100000000 0.000000000 20
0.000000000 0.000000000 0.000000000 21

```

gde su prva tri broja u svakom redu koordinate  $k$ -tačke u prostoru, a četvrti broj je redni broj  $k$ -tačke.

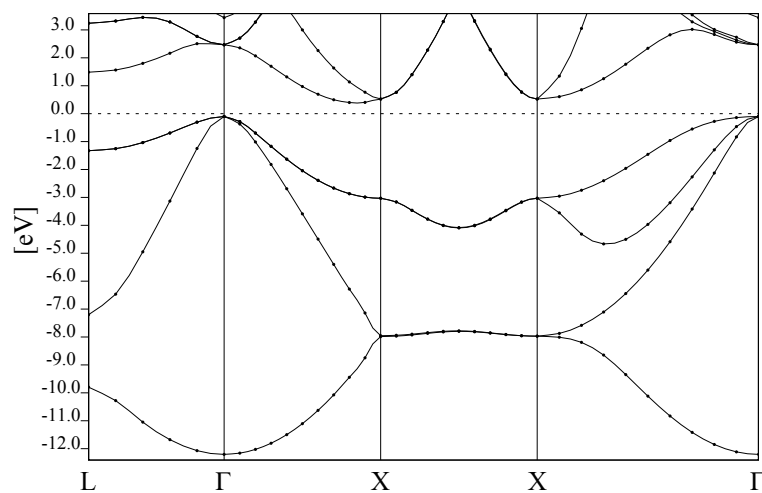
Kad se ovako napisan input fajl pusti u PWscf programu, dobija se zonska struktura, koja kad se nacrtava izgleda kao na slici 3.

### 3.3.2 Gustina elektronskih stanja

Poslednji korak u opisivanju elektronske konfiguracije silicijuma koji ćemo raditi u PostProc programu je izračunavanje gustine stanja odnosno DOS. Suštinski scf i nscf su izračunali sve potrebne podatke koji elektrona u silicijumu. Posle ovih koraka možemo napisati ovakav input fajl (Si.dos.inp):

```
&inputpp
```

```
outdir='./out_Si'
```



Slika 3: Zonska struktura silicijuma

```

prefix='silicon'
fildos='silicon.dos'
Emin=0.0, Emax=13.0, DeltaE=0.1

```

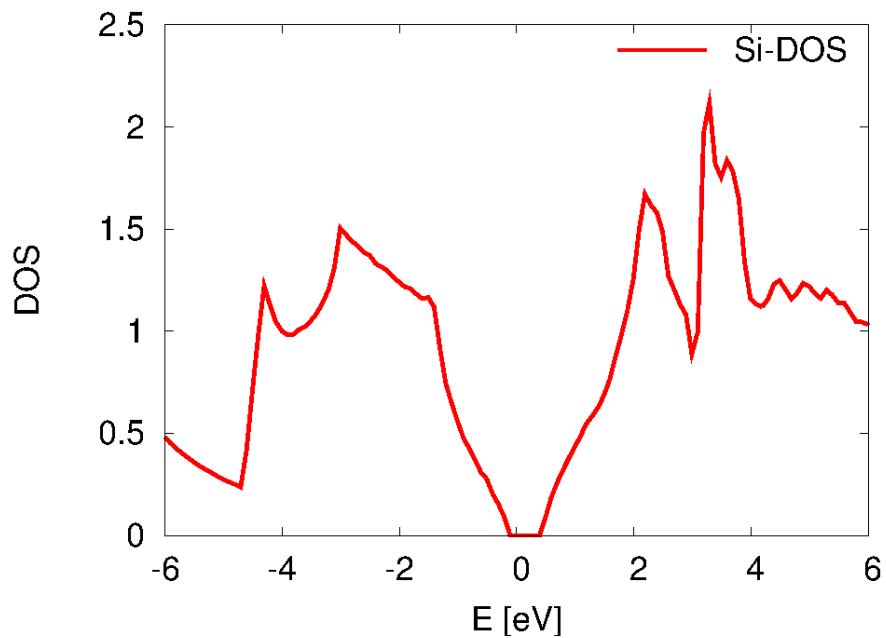
/

inputpp označava da je se radi o ulaznim podacima za PostProc program. Kad ga izvršimo program i grafički iscertamo rezultat dobićemo gustinu stanja prikazanu na slici 4.

### 3.3.3 Vibracione mode kristalne rešetke

PHonon program se u ovom radu koristi za dobijanje fononske disperzije, odnosno za dobijanje normalnih moda vibracione rešetke. Dinamika kristalne rešetke se u Quantum ESPRESSO programskom paketu izračunava primenom perturbativne teorije funkcionala gustine (DFPT metoda).

Input fajl za dobijanje normalnih moda (SI.ph.inp) izgleda ovako:



Slika 4: Gustina elektronskih stanja silicijuma

Phonons  
&inputph

```
tr2_ph=1.0d-10,
prefix='silicon',
!ldisp=.true.,
amass(1)=28.08600,
outdir='./out_Si',
fildyn='Si.dynG',
```

```
/
0.0 0.0 0.0
```

- **inputph** Kao što je za PWscf program morala da se specificira vrsta kalkulacije, inputph definiše da je input fajl napisan za korišćenje u PHonon-u.

- **tr2\_ph** Varijabla zadaje kriterijum konvergencije. Kad je razlika između dobijenih vrednosti između dve iteracije manja od ove zadate vrednosti, smatra se da je konvergencija postignuta.
- **fildyn** Varijabla definiše naziv fajla u kome se ispisuje dinamička matrica koju izračunava.
- **ldisp** Mode se mogu računati u raznim tačkama visoke simetrije u Brillouen-ovoj zoni, kao što su  $\Gamma$ -tačka,  $K$ ,  $X$ ,  $L$  i tako dalje, gde je svaka sledeća sve niže simetrije. Ukoliko želimo da se proračun izvrši u svim ovim tačkama, dovoljno je definisati varijablu `ldisp=.true.` i da se ne naglase  $q$ -tačke u sledećoj input karti. U našem primeru računamo normalne mode samo u tački najveće simetrije, odnosno  $\Gamma$ -tački, i otud na dnu inputa njene koordinate (0.0 0.0 0.0).
- **amass(1)** Daje programu informaciju o tome koji su atomi sadržani u elementarnoj ćeliji nabrajajući njihove masene brojeve. Kako u silicijumu ima samo jedan tip atoma, dovoljno je imati samo varijablu `amass(1)`. Da ih je više, imali bismo `amass(2)`, `amass(3)`, itd.

Da bi se dobila fononska disperzija, potrebno je najpre uraditi scf kalkulaciju za traženi sistem, da bi se rešio elektronski problem, iz razloga objašnjenih u glavi 2. Jednom kad se ova kalkulacija sprovede dobiće se svojstvena stanja i vrednosti energije koja figuriše i u jednačini koja opisuje jone.

Nakon ovoga, input napisan za fonone se pusti u PHonon programu, i program će prvo iz podataka o simetriji odrediti koji je broj očekivanih moda, koji je u ovom slučaju 6, i podeliti problem računanja normalnih moda na dva problema efektivno odvajajući optičke i akustičke mode. Za ove dve odvojene 3x3 ireducibilne reprezentacije je potrebno dobiti dinamičke matrice (tako što računa prvo sve sile  $F_I$  koje deluju na jone a onda diferencira po svim  $R_I$ ), a onda svaku dinamičku matricu pojedinačno dijagonalizovati, pa će se dobiti:

$$\omega_1 = 0.852259 THz$$

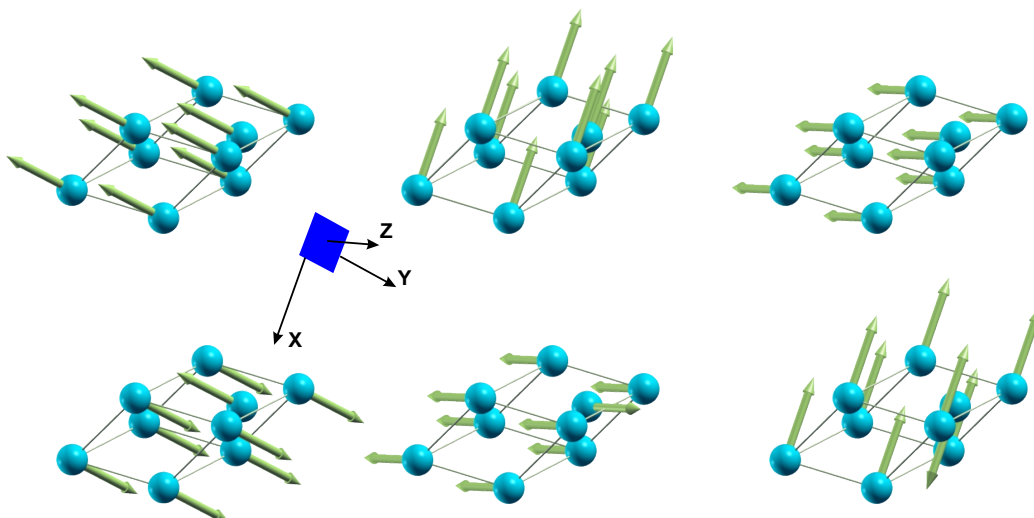
$$\omega_2 = 0.852259 THz$$

$$\omega_3 = 0.852259 THz$$

$$\omega_4 = 15.378723 THz$$

$$\omega_5 = 15.378723 THz$$

$$\omega_6 = 15.378723 THz$$



Slika 5: Normalne mode silicijuma: Gornje tri slike su prikaz akustičkih moda, a donje tri su optičke mode.

Vidi se na osnovu vrednosti da su prve tri optičke a druge tri akustičke mode, i da su i jedne i druge degenerisane, kao što mora biti jer je u pitanju kubna simetrija. Međutim, kao što je poznato, u  $\Gamma$ -tački akustičke mode bi trebale da su tačno jednake nuli a mi dobijamo nenultu vrednost, što nije problem jer je greška koja se dobija mala.

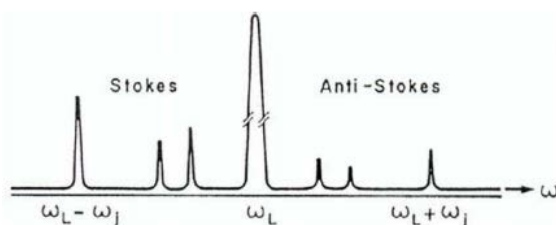
## 4 Osnovi teorije Ramanove spektroskopije

Teorijske principe neelastičnog rasejanja svetlosti prvi su postavili Leon Brillouin (1922) i Adolf Smekal (1923) ispitujući efekte rasejanja svetlosti na čvrstim telima. Prve eksperimentalne potvrde ovog efekta pružili su C. V. Raman i Krishnan (1928), u svom radu: "A New Type of Secondary Radiation".

U originalnom eksperimentu koji je izveo, Raman je koristio sunčevu svetlost, teleskopom fokusiranu na uzorak koji je bio ili prečišćena tečnost ili izuzetno čista para. Drugo sočivo je postavljeno iza uzorka kako bi sakupljalo rasejano zračenje, a sistemom optičkih filtera moglo se pokazati postojanje rasejanog zračenja sa izmenjenom frekvencijom u odnosu na upadnu svetlost što je osnovna karakteristika Ramanove spektroskopije. Ovaj efekat je

opažen u mnogim tečnostima, gasovima, kristalima leda i optičkim staklima što svedoči o njegovoj univerzalnosti.

Kada analiziramo spektar zračenja rasejanog na kristalu koji je ozračen monohromatskom svetlošću frekvencije  $\omega_L$ , uočavamo da se on sastoji od izuzetno snažne linije na frekvenciji  $\omega_L$ , kao i od serije mnogo slabijih linija sa frekvencijama  $\omega_L \pm \omega_j(\mathbf{q})$  gde je  $\omega_j(\mathbf{q})$  frekvencija optičkog fonona (slika 5) [10]. Jaka linija na  $\omega_L$  je posledica elastičnog rasejanja fotona i naziva se Rayleigh-evo rasejanje. Serije slabih linija sa frekvencijom  $\omega_L \pm \omega_j(\mathbf{q})$  potiču od neelastičnog rasejanja fotona i sacinjavaju Ramanov spektar. Pri tom se linije na frekvencijama  $\omega_L - \omega_j(\mathbf{q})$  nazivaju Stoksove, a  $\omega_L + \omega_j(\mathbf{q})$  anti-Stoksove linije, gde su anti-Stoksove obično znatno slabije od Stoksovih. U ovim procesima, deo energije upadnog fotona se troši na neku od mogućih ekscitacija kristala.



Slika 6: Prikaz Stoksovih i anti-Stoksovih linija Ramanovog spektra. Frekvencija  $\omega_L$  odgovara Rayleigh rasejanju

#### 4.1 Klasična teorija Ramanovog rasejanja

Klasična teorija Ramanovog rasejanja zasniva se na činjenici da elektromagnetno polje upadne svetlosti indukuje u sistemu vremenski zavisani dipolni moment  $\mathbf{M}(t)$ . Stepenn distorzije molekula pod ovim uslovima predstavlja karakteristiku samog molekula, naziva se polarizabilnost  $\alpha$  i predstavlja koeficijent proporcionalnosti izmedju indukovanog dipolnog momenta i jačine polja  $\mathbf{E}$ . Dakle,

$$\mathbf{M} = \alpha \mathbf{E}, \quad \text{gde je } \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega_L(t). \quad (28)$$

U opštem slučaju se  $\mathbf{M}$  ne poklapa sa pravcem  $\mathbf{E}$  i onda je  $\alpha$  tenzor drugog reda sa komponentama  $\alpha_{\rho\sigma}$ . Pošto polarizabilnost  $\alpha$  zavisi od raspodele naelektrisanja sistema,  $\alpha = \alpha(\rho)$ , zaključujemo da će se u skladu sa promenom atomske konfiguracije usled vibracija menjati i  $\alpha$ . Tada možemo koeficijent polarizabilnosti razviti u Tejlorov red oko ravnotežnog položaja i dobijamo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q^2}\right)_0 Q^2 + \dots \quad (29)$$

Gde je član linearan po  $Q$ , Ramanov efekat prvog reda dok je član kvadratičan po  $Q$ , drugog. Ako se ograničimo na efekat prvog reda i pretpostavimo da molekul vibrira frekvencijom  $\omega_s$  tj.  $Q = Q_0 \cos \omega_s t$ , zamenom u gornji izraz dobijamo:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \cos \omega_s t \quad (30)$$

Zamenom jednačine (28) u jednačinu (26) i primenom trigonometrijskih formula dobijamo konačan izraz za dipolni moment:

$$\mathbf{M}(t) = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos \omega_L t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_0 Q_0 \mathbf{E}_0 (\cos(\omega_L - \omega_s)t + \cos(\omega_L + \omega_s)t) \quad (31)$$

Prvi član u jednačini (29) opisuje Rayleigh-ovo rasejanje dok drugi član opisuje Ramanov proces sa jasno vidljivim Stoks i anti-Stoks delom. Iz jednačine (29) vidimo da uslov da bi vibracija bila ramanski aktivna glasi:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)_{q=0} \neq 0 \quad (32)$$

Kao završni komentar treba naglasiti da klasična teorija zaista predviđa pojavu Stoks i anti-Stoks linija, ali daje pogrešna predviđanja kada je u

pitanju odnos njihovih intenziteta. Naime, po klasičnoj teoriji taj odnos bi trebao da iznosi:

$$\frac{I_{Stoks}}{I_{anti-Stoks}} = \frac{(\omega_L - \omega_s)^4}{(\omega_L + \omega_s)^4} \quad (33)$$

što je sigurno manje od 1, dok je eksperimentalno utvrđeno da su Stoks linije većeg intenziteta od anti-Stoks. Ovo neslaganje se otklanja prelaskom na kvantnu teoriju Ramanovog rasejanja.

## 4.2 Tenzor polarizabilnosti

Zbog svog ključnog udela u određivanju selekcionih pravila, potrebno je reći nešto više o samom tenzoru polarizabilnosti  $\alpha$ . Pošto se u opštem slučaju vektor indukovanog dipolnog momenta  $\mathbf{M}$  ne poklapa sa smerom vektora električnog polja  $\mathbf{E}$  iz formule (26), zaključujemo da je polarizabilnost  $\alpha$  tenzor drugog reda i jednačinu možemo napisati u matricinom obliku:

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (34)$$

Ova jednačina vazi za sistem  $(x, y, z)$  koji se poklapa sa laboratorijskim sistemom  $(X, Y, Z)$

Može se pokazati da je  $\alpha$  simetričan tenzor iz čega sledi:

$$\alpha^T = \alpha, \quad \text{odnosno} \quad \alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho} \quad (35)$$

Takođe se može pokazati da za koordinatni sistem sa osama  $(x', y', z')$  postoji relacija između  $\mathbf{M}$  i  $\mathbf{E}$  koja izgleda dosta jednostavnije:

$$\begin{pmatrix} M'_{x'} \\ M'_{y'} \\ M'_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{z'z'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E'_{x'} \\ E'_{y'} \\ E'_{z'} \end{pmatrix} \quad (36)$$

to jest  $\alpha'$  je dijagonalna matrica. Ose za koje je ovaj uslov ispunjen se nazivaju glavne ose i u slučaju simetričnog sistema one se podudaraju sa osama simetrije tog sistema. Zato je pogodno postaviti sistem na takav način da se podudara sa glavnim osama u ekvilibrijumu molekula ili kristala. Međutim,



kao rezultat termalnih fluktuacija sistem prelazi iz stanja ekvilibrijuma u izmenjeno stanje za koje su glavne ose sistema različite.

Koristeci razvoj u jednačini (26) možemo zapisati:

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^{(0)} + \sum_s \alpha_{\rho\sigma,s} Q_s + \frac{1}{2} \sum_{s's''} \alpha_{\rho\sigma,s's''} Q_{s'} Q_{s''} + \dots \quad (37)$$

Pomoću ovog izraza možemo definisati promenu polarizabilnosti kao:

$$\Delta\alpha_{\rho\sigma,s} = \alpha_{\rho\sigma,s} Q = \left( \frac{\partial\alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_s} \right)_0 Q \quad (38)$$

i matricu promene polarizabilnosti kao:

$$\delta\alpha^{(s)} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx,s} & \alpha_{xy,s} & \alpha_{xz,s} \\ \alpha_{yx,s} & \alpha_{yy,s} & \alpha_{yz,s} \\ \alpha_{zx,s} & \alpha_{zy,s} & \alpha_{zz,s} \end{pmatrix} \quad (39)$$

i koristeci isti aparat kao u odeljku 2.3 dolazimo do formule:

$$M_\rho(t) = a_\rho \cos \omega_L t + \sum_s b_{s\rho} (\cos(\omega_L - \omega_s)t + \cos(\omega_L + \omega_s)t) \quad (40)$$

gde su

$$a_\rho = \sum_\sigma a_{\rho\sigma}^{(0)} E_{0\sigma} \quad (41)$$

i

$$b_{s\rho} = \frac{1}{2} Q_{s0} \sum_\sigma a_{\rho\sigma,s} E_{0\sigma} \quad (42)$$

Izraz (38) predstavlja generalizaciju izraza (29). Prvi član u izrazu (38) odgovara Rayleigh-evom rasejanju dok su drugi članovi odgovorni za Ramanovo rasejanje. Ono što je bitno naglasiti u ovoj diskusiji jeste postojanje dodatnog uslova Ramanove aktivnosti koji kaže da će se normalna moda  $Q_s$  pojaviti u Ramanovom spektru samo ako je barem jedna od šest komponenti  $\alpha_{\rho\sigma,s}$  tenzora  $\delta\alpha^{(s)}$  različita od nule. Dakle pitanje da li je normalna moda

ramanski aktivna ili ne, zavisi od simetrije sistema u ekvilibrijumu kao i od simetrije normalnih moda.

## 5 Elektronska struktura i dinamika rešetke za FeTe

U ovoj glavi ćemo opisati osnovne fizičke osobine i strukturu gvožđe telurida, i izračunaćemo elektronsku disperziju kao i normalne mode vibracija kristalne rešetke. Izračunate fononske frekvencije u  $\Gamma$ -tački se veoma dobro slažu sa izmerenim vrednostima iz Ramanove spektroskopije.

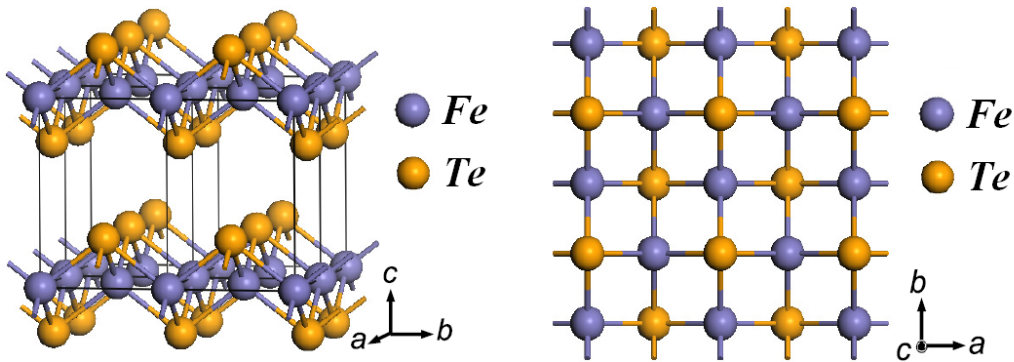
### 5.1 Fizičke osobine FeTe jedinjenja

FeTe spada u grupu jedinjenja gvožđe halkogenida. U ovim materijalima Fe formira kvadratne ravanske listove dok halkogeni joni stvaraju tetraedar koji okružuje Fe jone, slično kao i u Fe-pniktidima. Bitna karakteristika je da članovi ove familije imaju veoma jednostavnu stoihiometriju. Pored ovoga, gvožđe-halkogenidi su pogodni jer je moguće napraviti srazmerno velike kristale, epitaksijalne filmove visokog kvaliteta, a pored toga su i značajno manje otrovni u poređenju sa jedinjenjima tipa FeAs.

Na sobnoj temperaturi, FeTe ima tetragonalnu PbO strukturu sa prostornom grupom  $P4/nmm$ . Na temperaturi  $T = T_c \approx 70$  K imamo strukturni fazni prelaz prvog reda u monokličnu fazu grupe simetrije  $P21/m12$ . U monokličnoj fazi se javlja spinsko talasno uređenje (SDW). Jedinjenje FeTe ima najveću Fermi površinu u svojoj klasi jedinjenja i u nedopiranom stanju nije superprovodnik. Selenom dopirani FeTe ( $Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}$ ) postaje superprovodnik sa relativno visokom  $T_c \sim 14K$ . Razlog za to je efekat potiskivanja antiferomagnetnog dugodometnog uređenja (tj potiskivanja SDW) čime se indukuje superprovodnost prilikom dopiranja Se u Te. Teorijski modeli pokazuju da su efekti SDW korelacija značajni veći za FeTe, u skladu sa velikom Fermi površinom. Očekivano je da kuplovanje Cooper-ovih parova za FeTe bude jače i samim tim kritična temperatura bude veća nego za ostala jedinjenja ove klase.

## 5.2 Elektronska struktura

Na temperaturama iznad faznog prelaza ( $T > T_c \approx 70K$ ), FeTe ima tetragonalnu PbO strukturu sa prostornom grupom  $P4/nmm$  (slika 8 levo) gde Fe i Te okupiraju  $2a$   $(0, 0, 0)$  i  $2c$   $(0, \frac{1}{2}, z)$  Wyckoff-ove pozicije respektivno [8]. Parametri rešetke iznose:  $a = b = 3.812274\text{Å}$ ,  $c = 6.2515\text{Å}$ ,  $z = 0.2813$  (izraženo preko bazisa kristalne rešetke) [9].

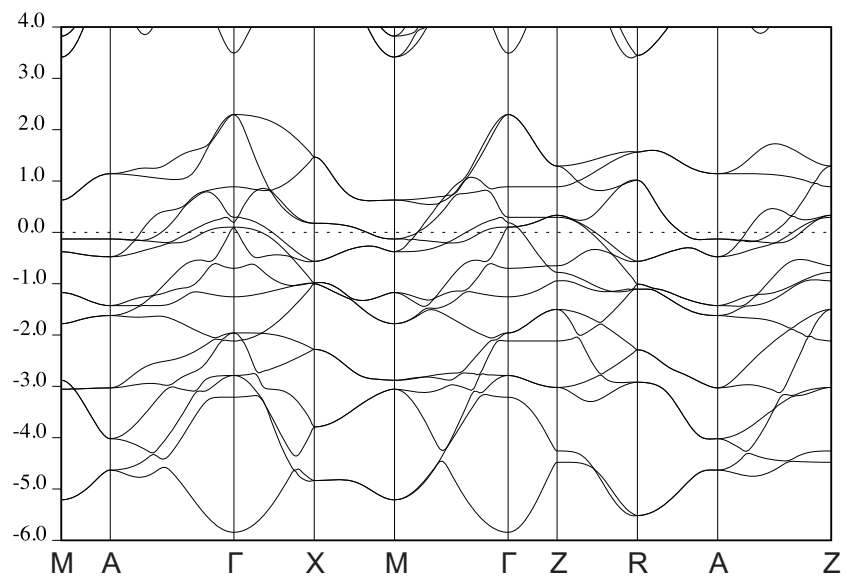


Slika 7: Kristalna struktura FeTe u fazi.

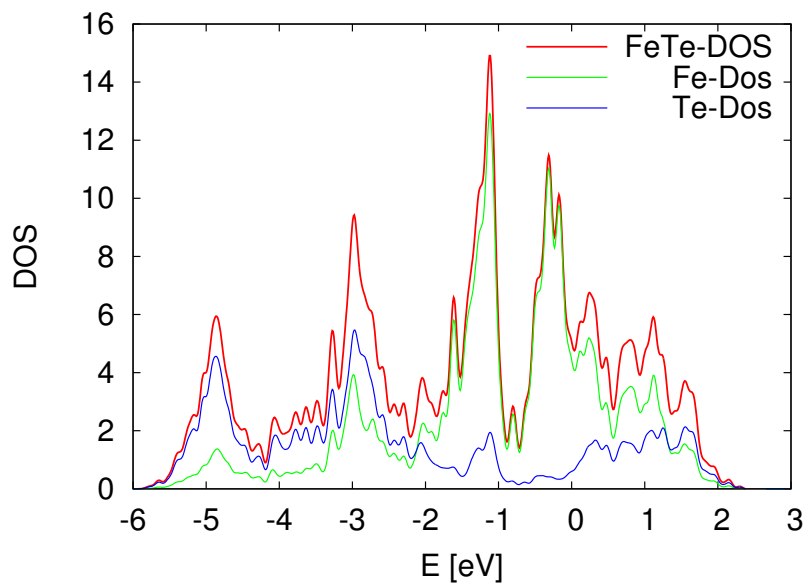
Proračun je izvršen u aproksimaciji generalizovanog gradijenta (GGA) sa Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) izmensko-korelacionim funkcionalom kojim su dobijeni ultra-meki pseudopotencijali. Pseudopotencijal za Fe (Te) uzima u obzir  $3s^2 3p^6 4s^1 3d^7 4p^0$  ( $5s^2 5p^3 5d^1$ ) elektronska stanja za valetne elektrone. Brilluin-ova zona je pokrivena  $16 \times 16 \times 8$  Monkhorst-Pack rešetkom u  $k$ -prostoru uz Marzari-Vanderbilt hladno razmazivanje (degauss=0.001 Ry).

Disperzivna relacija za tetragonalnu strukturu je prikazana na slici 8, a gustina stanja kao i projektovana gustina stanja na Fe  $d$  i Te  $p$  orbitale na slici 9. Iz prikaza elektronske strukture nalazimo da FeTe ima malu gustinu naelektrisanja (slab metal), a veliku gustinu stanja što proizilazi iz velike sličnosti između ovog jedinjenja i superprovodnika na bazi FeAs. Elektronsko stanje  $p$  telura leži daleko ispod Fermi nivoa i jako slabo hibridizuje sa  $d$  stanjima gvožđa, kao što se vidi na slici 9. Odavde sledi da je elektronska struktura blizu Fermi nivoa dobijena od  $Fe^{2+}$  metalnih slojeva, sa direktnim Fe-Fe interakcijama. Iz disperzivne relacije vidimo da je Fermi površina šupljinskog tipa u  $\Gamma$ -tački (centar Brillouin-ove zone) i elektronskog tipa u M-tački (ugao Brillouin-ove zone).

5 ELEKTRONSKA STRUKTURA I DINAMIKA REŠETKE ZA FETE33



Slika 8: Zonska struktura FeTe



Slika 9: Elektronski DOS FeTe

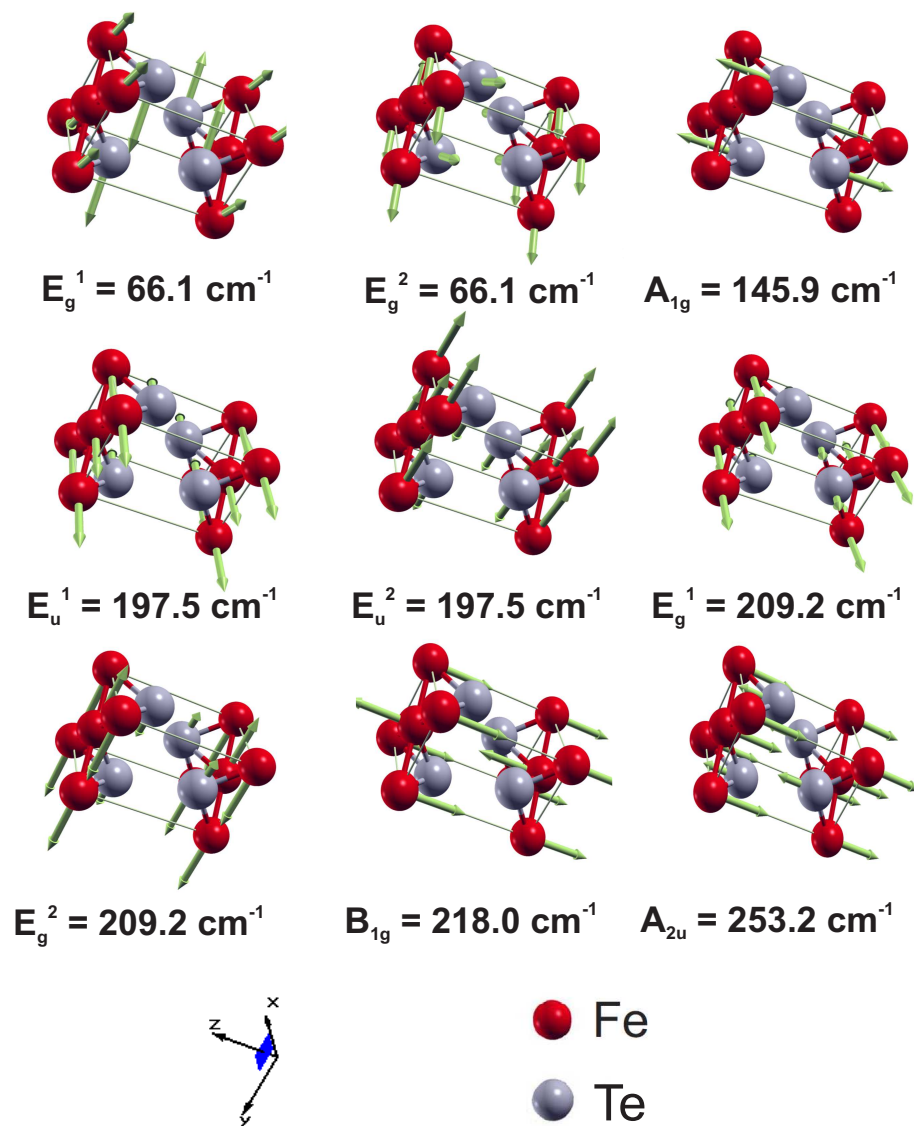
### 5.3 Normalne mode i Ramanovi spektri

Ramanski aktivni fononi su klasifikovani ireducibilnim reprezentacijama grupe simetrija kristala na sledeći način. Vibracioni modovi kristala su ramanski aktivni ako se tenzor polarizabilnosti transformiše kao funkcija drugog reda koordinata  $x$ ,  $y$  i  $z$ . Pošto se odrede svi vibracioni modovi jedinjenja, u tabeli karaktera određenoj grupom simetrije tog jedinjenja možemo pronaći koja je od ovih moda ramanski aktivna. Time smo uspostavili direktnu vezu između geometrije kristala i ramanski aktivnih modova zbog čega je ispitivanje geometrije sistema od ključne važnosti za njegove spektroskopske osobine. Faktor grupa analiza pokazuje da postoje 4 ramanski aktivne mode  $[A_{1g}(x^2 + y^2, z^2) + B_{1g}(x^2 - y^2) + 2E_g(xz, yz)]$  i 2 IR-aktivne mode  $[A_{2u}(z) + E_u(x, y)]$ . Oznake  $g$  i  $u$  se odnose na parnost ili neparnost talasne funkcije prilikom refleksije kroz centar inverzije. Parni, gerade modovi ( $A_g$ ,  $B_g$  i  $E_g$ ) su Raman vidljivi dok se neparni, ungerade modovi ( $A_u$ ,  $B_u$  i  $E_u$ ) ne mogu videti u Ramanovim spektrima.

Normalne mode FeTe su izračunate u teoriji linearnog odziva (pomoću perturbativne teorije funkcionala gustine) implementirane u Quantum ESPRESSO paketu što je opisano u glavi 3. Kristalna struktura i svi značajniji parametri koji se koriste u ovom računu su isti kao za određivanje elektronske strukture.

Normalne mode optički aktivnih fonona tetragonalne strukture u  $\Gamma$ -tački date su na slici 10. Možemo uočiti da je fonon  $A_{1g}$  vezan za vibracije atoma telura, fonon  $B_{1g}$  odgovara strogo vibracijama atoma gvožđa, dok  $E_g$  mod predstavlja istovremenu vibraciju Fe i Te atoma u molekulskoj jedinici FeTe.

Uporedni pregled teorijski izračunatih fononskih frekvencija i eksperimentalno dobijenih (na Institutu za fiziku [10]) i u referenci [11] prikazan je na tabeli. Primećujemo dobro slaganje eksperimentalnih i teorijski izračunatih vrednosti.



Slika 10: Vibracione mode FeTe sa uračunatim silama koje deluju na svaki atom. Dužina strelice pomeraja je proporcionalna kvadratnom korenu amplituda vibracije.

Simetrija	Teorija	Eksperiment[10]	Teorija [11]	Eksperiment [11]
$E_g$	66.1	75.8	76.8	
$A_1g$	145.9	153.2	164.5	155.2
$E_u$	197.5		195.7	
$E_g$	209.2	238.9	214.8	
$B_1g$	218.0	198.9	206.5	201.4
$A_2u$	253.2		256.2	

Tabela 1: Teorijski proračun i eksperimentalne vrednosti frekvencije fonona i poredenje sa rezultatima iz referenci [10], [11].

Ponovili smo proračun za različite izbore pseudopotencijala i gustine  $k$ -tačaka. Primetili smo da nakon  $16 \times 16 \times 8$   $k$ -tačaka svi proračuni stabilno konvergiraju, i da su promene rezultate minimalne sa promenom njihove gustine. Međutim, rezultati za frekvencije fonona mogu da se razlikuju i za desetak procenata u zavisnosti od izbora pseudopotencijala. Rezultati prikazani u tabeli su dobijeni za pseudopotencijale Fe.pbe-nd-rrkj.us.pf za gvožđe i Te.pbe-rrkj.us.pf za telur.

## 6 Zaključak

U ovom radu smo prikazali osnove korišćenja programskog paketa Quantum ESPRESSO za proračun elektronske strukture i dinamike kristalne rešetke. Detalji su izloženi na primeru silicijuma. Metod je potom primenjen za izračunavanje zonske strukture i fononskih frekvenci FeTe. Ovaj materijal je interesantan u sklopu istraživanja visokotemperaturne superprovodnosti u materijalima na bazi gvožđa, gvožđe pniktidima i gvožđe halkogenidima. FeTe je takođe jedan od materijala koji se ispituje u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale na Institutu za fiziku u Beogradu. Teorijski proračun visokotemperaturne faze FeTe reprodukuje zonsku strukturu poznatu iz literature, daje dobru klasifikaciju vibracionih moda, i dobro slaganje frekvenci za Raman aktivne mode. Postoje određena odstupanja u proračunu frekvenci, što pre svega zavisi od tipa izabranih pseudopotencijala. Teorijska razmatranja niskotemperaturne faze koja ima nižu simetriju predstavlja izazov zbog male razlike u vrednosti parametara u odnosu na visokotemperaturnu fazu i zbog pojave spinskog talasa, što preostaje za dalji rad.

## Literatura

- [1] Charles Day, *Physics Today*, August 2009, page 36.
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [3] Richard M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2004).
- [4] <http://www.quantum-espresso.org/pseudo.php>.
- [5] P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [6] P. Bruesch, *Phonons: Theory and Experiments II* (Springer-Verlag, 1986).
- [7] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [8] T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Springer (2005)
- [9] Wei Bao *et al.*, arXiv:0809.2058v1 (2008)
- [10] S. Bogdanović, *Fononi u FeTe*, diplomski rad, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu (2012)
- [11] V. Gnezdilov, Y. Pashkevich, P. Lemmens, A. Gusev, K. Lamonova, T. Shevtsova, I. Vitebskiy, O. Afanasiev, S. Gnatchenko, V. Tsurkan, *Phys. Rev. B* **83**, 245127 (2011).