

УДК 621.315.592

Расчеты из первых принципов дисперсии фононов в $ZnGa_2Se_4$

© З.А. Джахангирли^{+,*}, Т.Г. Керимова⁺, Н.А. Абдуллаев^{+,*}

⁺ Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана,

Az-1143 Баку, Азербайджан

^{*} Азербайджанский технический университет,

Az-1073 Баку, Азербайджан

E-mail: cahanzakir@yahoo.com, abnadir@mail.ru

(Получена 8 июня 2015 г. Принята к печати 10 июня 2015 г.)

На основе теории функционала плотности проведены расчеты плотности фононных состояний, дисперсия фононов, получена температурная зависимость теплоемкости $ZnGa_2Se_4$ в интервале 5–400 К. Рассчитанные частоты и симметрии фононных мод в центре зоны Бриллюэна хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными из комбинационного рассеяния света и инфракрасных спектров.

1. Введение

Соединения $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A — Zn, Cd; B — In, Ga; C — S, Se, Te), кристаллизующиеся в пространственной группе S_4^2 , привлекают внимание исследователей в связи с возможностью использования их в полупроводниковом приборостроении. Для этих соединений характерны двулучепреломление, значительные величины коэффициента нелинейной восприимчивости, высокая фоточувствительность, яркая фотолюминесценция, что в сочетании с большой шириной запрещенной зоны (2.4–4.5 эВ) выдвигает эти соединения в ряд перспективных материалов для создания на их основе оптоэлектронных нелинейных преобразователей и устройств [1,2]. Поэтому исследование физических свойств этих соединений является важной задачей. Особое место занимают исследования электронных и фононных состояний, как экспериментально, так и теоретически. Знание фононных спектров, их зависимость от температуры, давления и других внешних факторов важны при объяснении механизмов теплоемкости, теплового расширения, теплопроводности, поглощения звука и др. [3]. Совместные теоретические и экспериментальные исследования фононных спектров, динамики решетки позволяют получить информацию о частотах фононов в центре зоны Бриллюэна и константах межатомных связей, о фонон-фононном, фонон-электронном взаимодействиях и др.

Оптические фононы в $ZnGa_2Se_4$ исследованы в работах [4–6] методом инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. В [6] частоты оптических фононов идентифицированы по типам симметрии и с использованием симметризованных смещений атомов в элементарной ячейке установлено, какие частоты ответственны за соответствующие смещения атомов в элементарной ячейке.

В настоящей работе представлены результаты расчета из первых принципов плотности фононных состояний и дисперсии фононов в высокосимметричных точках и линиях зоны Бриллюэна, а также температурной зависимости теплоемкости для соединения $ZnGa_2Se_4$.

2. Кристаллическая структура и метод расчета

На рис. 1 представлена кристаллическая решетка $ZnGa_2Se_4$. Это соединение является кристаллохимическим аналогом соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита (T_d) и халькопирита (D_{2d}^{12}). В кристаллической решетке каждый атом катиона окружен четырьмя атомами аниона. Из рентгенографических исследований определены параметры кристаллической решетки. Параметры кристаллической решетки и длины межатомных связей в $ZnGa_2Se_4$, вычисленные по [7], приведены в табл. 1. В соединениях $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (пространственная группа S_4^2) реализуется ионно-ковалентный тип химической связи. В соединении $ZnGa_2Se_4$, так же как в изоструктурных $CdGa_2S_4$ [8] и $CdGa_2Se_4$ [9], силовая константа межатомной связи $f(A-C)$ значительно превышает значение силовой константы межатомной связи $f(B-C)$ [10].

В элементарной ячейке $ZnGa_2Se_4$ имеется 7 атомов. Координаты атомов следующие: Zn (0, 0, 0),

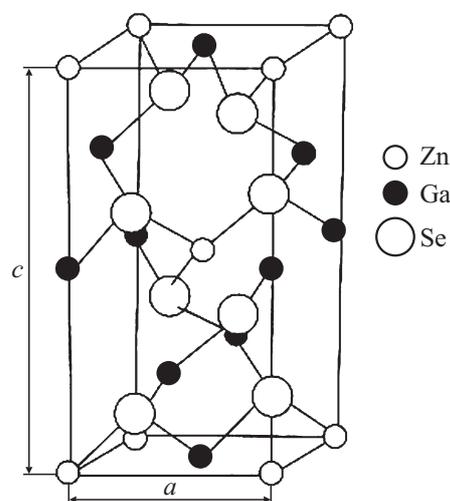


Рис. 1. Кристаллическая решетка $ZnGa_2Se_4$.

Таблица 1. Значения параметров решетки и длин межатомных связей в $ZnGa_2Se_4$

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	Zn–Se, Å	Ga–Se, Å
5.48	10.98	2.00	2.37	2.37

$Ga_1(1/2, 1/2, 0)a$, $Ga_2(0, 1/2, \eta/2)a$, $Se_1(x, y, z\eta)a$, $Se_2(1-x, 1-y, z\eta)a$, $Se_3(1/2+x, 1/2-y, (1/2-z)\eta)a$, $Se_4(1/2-x, 1/2+y, (1/2-z)\eta)a$. Здесь $\eta = c/a$, c и a — параметры кристаллической решетки.

Вычисления проводились методом функционала плотности в приближении линейного отклика с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам с помощью пакета программ ABINIT [11]. Этот метод ранее был использован одним из авторов для расчета фононного спектра β -GaS [12] и GaSe [13]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности по схеме [14]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Хартвигсена–Гоэддекера–Хаттера (HGH) [15]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с энергией до 80 Ry, которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлено разбиением $4 \times 4 \times 4$ согласно схеме Монкхорста–Пака [16]. Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находились из условия минимизации сил Геллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Процесс минимизации осуществлялся до тех пор, пока модули сил не оказывались меньше 10^{-7} Хартри/Бор.

Динамика решетки рассчитана по DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [17–19].

3. Дисперсия и плотность фононных состояний

Как отмечалось выше, в элементарной ячейке $ZnGa_2Se_4$ имеется 7 атомов, соответственно колебательный спектр состоит из 21 колебательной моды и описывается следующими неприводимыми представлениями:

$$\Gamma = 3A(RS) + 6B(IR, RS) + 6E(IR, RS). \quad (1)$$

В спектрах комбинационного рассеяния (RS) разрешены 3 моды симметрии A , а 5 мод симметрии B и 5 мод симметрии E разрешены как в спектрах инфракрасного поглощения (IR), так и в спектрах комбинационного рассеяния света. Одна мода симметрии B и одна двукратно вырожденная мода E являются акустическими. Оптические фононы симметрии B связаны со смещениями атомов вдоль тетрагональной оси c , а колебания симметрии E связаны со смещениями атомов в плоскости xy перпендикулярно тетрагональной оси c .

На рис. 2 представлена дисперсия фононов в зоне Бриллюэна (a) и спектр плотности фононных состояний (b) в $ZnGa_2Se_4$. Из рис. 2, b видно, что спектр фононных состояний состоит из трех областей: областей 50–140, 220–280 см^{-1} с высокой плотностью состояний и области 150–220 см^{-1} с относительно малой плотностью состояний. Из рис. 2, a также видно, что оптические фононы в направлении $\Gamma-Z$ (вдоль тетрагональной оси c) обладают слабой дисперсией, что свидетельствует о слабом фонон-фононном взаимодействии вдоль кристаллографической оси c .

Несколько другая картина имеет место в направлении $X-P-N$. В этой области наблюдается пересечение акустических ветвей с низкочастотными оптическими модами. Последнее является признаком значительного фонон-фононного взаимодействия.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что в плоскости xy фонон-фононное взаимодействие более значительно, чем вдоль тетрагональной оси c . Данные работы [20] по коэффициентам теплового расширения α монокристаллов $ZnGa_2Se_4$ подтверждают вышесказанное: $\alpha_a > \alpha_c$.

В табл. 2 приведены экспериментально наблюдаемые в спектрах инфракрасного отражения [5] и комбинационного рассеяния [6], а также теоретически вычисленные частоты оптических фононов в $ZnGa_2Se_4$. Как видно,

Таблица 2. Частоты оптических фононов в $ZnGa_2Se_4$

Симметрия	$\omega, \text{см}^{-1}$		
	IR [5]	RS [6]	Расчет
B_1 (LO)	278	274	280
B_2 (LO)	246		240
B_3 (LO)	200	203.3	200
B_4 (LO)	136	132	130
B_5 (LO)	81	84.2	90
B_1 (TO)	255	267	260
B_2 (TO)	230	229.3	230
B_3 (TO)	192	192.2	190
B_4 (TO)	126	132	130
B_5 (TO)	79	80.5	
E_1 (LO)	275	273.4	270
E_2 (LO)	245	248.8	250
E_3 (LO)	200	203.3	210
E_4 (LO)		118.3	
E_5 (LO)	82	80.5	80
E_1 (TO)	250	253	
E_2 (TO)	236	236	230
E_3 (TO)	190	193.4	
E_4 (TO)		114	110
E_5 (TO)	80	80.5	80
A_1		194	190
A_2		159.3	
A_3		134.7	160

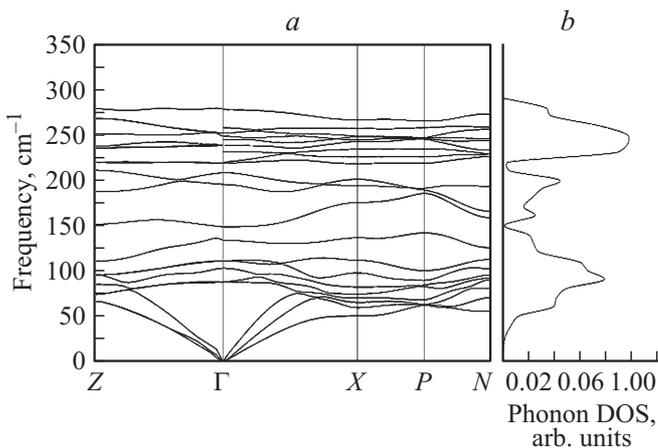


Рис. 2. Дисперсия фононов (a) и фоновая плотность состояний (DOS, b) в $ZnGa_2Se_4$.

наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными и вычисленными значениями частот.

Известно, что в полярных кристаллах дальнедействующее электрическое поле вызывает расщепление дипольных оптических колебаний на поперечные (TO) и продольные (LO) оптические моды. В наших вычислениях дальнедействующее макроскопическое поле, вызывающее LO–TO-расщепление, учитывается в динамической матрице с помощью борновского эффективного заряда и высокочастотной диэлектрической проницаемости. В $ZnGa_2Se_4$ эти расщепления в точке Γ проявляются как разрывы фононных мод, которые хорошо видны на рис. 2, a.

4. Теплоемкость

Зная плотность фононных состояний $g(\omega)$ (рис. 2, b), можно вычислить свободную энергию $F(T)$:

$$F(T) = - \int_0^{\omega_m} \left\{ \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln[2n_B(\omega)] \right\} g(\omega) d\omega. \quad (2)$$

Здесь фактор Бозе–Эйнштейна $n_B(\omega_{qj}) = [e^{\hbar\omega_{qj}/k_B T} - 1]^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, ω_m — наивысшая частота в $g(\omega)$ (рис. 2, b), определяющая верхний предел интегрирования.

Используя (2), рассчитаем теплоемкость при постоянном объеме V :

$$C_V(T) = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (3)$$

На рис. 3 приведены теоретически рассчитанные величины теплоемкости при постоянном объеме, C_V , вплоть до 400 К (данные 1), и экспериментально измеренные авторами [21] до 300 К (данные 2) значения теплоемкости при постоянном давлении p , $C_p(T)$. Как видно из рис. 3, различие в величинах C_p и C_V незначительно.

Как известно, разница $C_p(T) - C_V(T)$ определяется фундаментальным термодинамическим соотношением

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Соотношение (4) можно записать как

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\beta}, \quad (5)$$

где T — температура, V — молярный объем, α — коэффициент теплового расширения, β — изотермическая сжимаемость.

Учитывая, что молярный объем $V = M/\rho$, где молярная масса $M \approx 521$ г/моль, а плотность $\rho = 5.13$ г/см³ [22], находим $V \approx 102$ см³/моль. Из [20] коэффициент теплового расширения для $ZnGa_2Se_4$ $\alpha = 2\alpha_a + \alpha_c \approx 6.3 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Коэффициент изотермической сжимаемости β связан с объемным модулем упругости B следующим соотношением: $1/\beta = B$. Для объемного модуля упругости B в [23] приводится значение 52 ГПа, а в [24] $B = 66.6$ ГПа. Таким образом, оценки согласно (5) дают значение при 300 К $C_p - C_V \sim 0.1$ Дж/моль · К, что находится в пределах погрешности эксперимента и согласуется с данными, представленными на рис. 3. Малая величина разности $C_p(T) - C_V(T)$ свидетельствует о слабом ангармонизме сил взаимодействия атомов внутри кристаллической решетки, что уже отмечалось выше. Косвенным подтверждением сказанному является и малая величина коэффициентов теплового расширения в $ZnGa_2Se_4$: $\alpha_a(300 \text{ К}) = 2.34 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\alpha_c(300 \text{ К}) = 1.61 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [20].

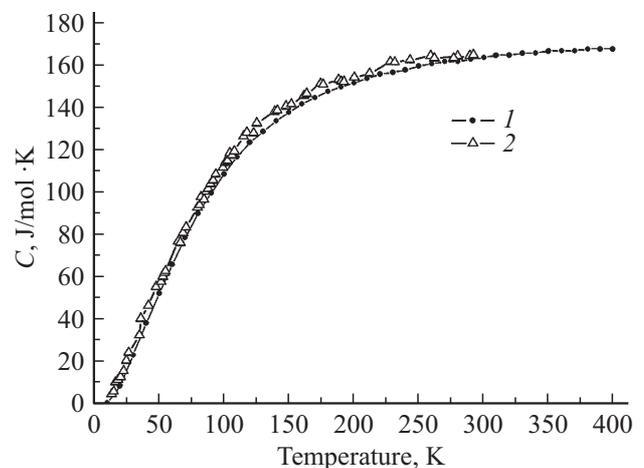


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости C в $ZnGa_2Se_4$: 1 — теория, 2 — эксперимент.

5. Заключение

На основе функционала плотности рассчитаны плотность фоновых состояний, дисперсия фононов и температурная зависимость теплоемкости в интервале 5–400 К. Рассчитанные частоты оптических фононов удовлетворительно согласуются с экспериментально определенными частотами из спектров инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния света. Анализ спектров дисперсии фононов показал, что фононофононное взаимодействие вдоль тетрагональной оси c значительно меньше, чем в плоскости xy . Рассчитанная температурная зависимость теплоемкости хорошо согласуется с экспериментально определенной температурной зависимостью.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики, грант № EIF-2012-2(6)-39/01/1.

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП, **19**, 193 (1985).
- [2] I.S. Yahia, M. Fadel, G.B. Sakr, F. Yakuphanoglu, S.S. Shenouda, W.A. Faroog. *J. Alloys Comp.*, **509**, 4414 (2011).
- [3] Н.А. Абдуллаев. ФТТ, **43**, 697 (2001); Н.А. Абдуллаев. ФТТ, **48**, 623 (2006).
- [4] P.P. Lottici, C. Razzeti. *Sol. State Commun.*, **46**, 681 (1983).
- [5] A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, W. Grill. *J. Phys. Chem. Sol.*, **66**, 2052 (2005).
- [6] Т.Г. Керимова, И.А. Мамедова, Н.А. Абдуллаев, С.Г. Асдуллаева, З.И. Бадалова. ФТП, **48**, 894 (2014).
- [7] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **55**, 796 (1971).
- [8] Г.Г. Гусейнов, Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, **4**, 59 (1980).
- [9] Т.Г. Керимова, А.Ш. Хидиров, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. ФТТ, **27**, 1570 (1985).
- [10] P.P. Lottici, G. Antonioli, C. Razzetti. *J. Phys. Chem. Sol.*, **49**, 1057 (1988).
- [11] X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jallet. *Comput. Mater. Sci.*, **25**, 478 (2002).
- [12] З.А. Джахангирли. ФТТ, **54**, 1024 (2012).
- [13] З.А. Джахангирли. ФТТ, **54**, 1380 (2012).
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [15] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B*, **58**, 3641 (1998).
- [16] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [17] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B*, **43**, 7231 (1991).
- [18] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515 (2001).
- [19] X. Gonze. *Phys. Rev. B*, **55**, 10337 (1997).
- [20] M. Morocoima, M. Quintero, E. Guerrero, R. Tovar, P. Conflant. *J. Phys. Chem. Sol.*, **58**, 503 (1997).
- [21] Р.К. Велиев, К.К. Мамедов, Г.Г. Гусейнов, Ф.М. Сеидов. Неорг. матер., **25**, 1449 (1989).
- [22] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Storger, G. Storger, Z. Anorg. Allgm. Chem., **279**, 241 (1955).
- [23] Jiang Xiao-Shu, Mi Shu, Sun Peng-Jun, Lu Yuan, Liang Jiu-Qing. *Chin. Phys. Lett.*, **26**, 077102 (2009).
- [24] K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, T. Kerimova, T. Mitani, T. Matsuishi, S. Onari. *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 1597 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

Ab initio calculation of photon dispersion in ZnGa₂Se₄

Z.A. Dzhakhangirli^{+,*}, T.G. Kerimova⁺, N.A. Abdullaev^{+,*}

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

^{*} Azerbaijan Technical University,
Az-1073 Baku, Azerbaijan