

10,09

Расчеты *ab initio* дисперсии фононов в CdGa_2S_4

© З.А. Джахангирли^{1,2}, Т.Г. Керимова^{1,¶}, И.А. Мамедова¹, Н.А. Абдуллаев¹, Н.Т. Мамедов¹

¹ Институт физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

¶ E-mail: taira-kerimova@mail.ru, zakircahangirli@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2017 г.)

В окончательной редакции 9 марта 2018 г.)

Исследован фононный спектр CdGa_2S_4 экспериментально с использованием рамановской спектроскопии, и теоретически, используя теорию функционала плотности. Регистрированы и идентифицированы одиннадцать активных комбинационных мод в 83, 135, 165, 219, 243, 260, 310, 322, 352, 361, 392 cm^{-1} . Идентификация всех колебательных мод была получена из рассмотрения точечной группы симметрии. Проведено также сравнение с результатами имеющихся в литературе экспериментальными данными, полученными методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/02/1).

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46675.338

1. Введение

Соединения группы $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ кристаллизуются в пространственной группе S_4^2 , являясь кристаллохимическими аналогами соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита и халькопирита, привлекают внимание исследователей, в связи с перспективностью применения их в оптоэлектронике и в полупроводниковом приборостроении [1,2]. Для этих соединений характерны оптическая анизотропия, двулучепреломление, значительные величины коэффициентов нелинейной восприимчивости, высокая фоточувствительность, яркая люминесценция. 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. Совместные теоретические и экспериментальные исследования фононных спектров, динамики решетки позволяют получить информацию о частотах фононов в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) и электрон-фононном, фонон-фононном взаимодействиях и др.

Симметрия фононных состояний впервые методом теории групп исследована в [3]. В работе [4] исследованы спектры инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния света (КРС) в неполяризованном излучении порошкообразного CdGa_2S_4 . Ранее нами также исследованы инфракрасные спектры отражения и спектры комбинационного рассеяния света в CdGa_2S_4 [5,6]. В результате совместного анализа поляризационных зависимостей оптических фононов (КРС и ИК) и симметризованных смещений атомов в эле-

ментарной ячейке были идентифицированы оптические фононы по типам симметрии, определены силы осцилляторов, полуширины линий и др. параметры. В [7–9] проведены экспериментальные исследования спектров ИК отражения и КРС ряда соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, в том числе, CdGa_2S_4 и твердых растворов на их основе. В [10–13] экспериментально и теоретически исследовано влияние давления на фононный спектр в CdGa_2S_4 .

В настоящей работе с целью получения дополнительной информации о динамических свойствах CdGa_2S_4 , были проведены расчеты дисперсии и плотности фононных состояний *ab initio*, основанных на формализме теории функционала плотности. Электронный спектр и оптические функции этого соединения экспериментально и теоретически исследованы достаточно полно, в то время как динамические характеристики, определяющие термодинамические характеристики оптические свойства кристаллов в ИК области исследованы недостаточно. Поэтому, являются актуальным как теоретические, так и экспериментальные исследования динамики решетки данного соединения. Теоретический расчет динамической структуры позволил нам идентифицировать симметрию рамановских мод и обсудить экспериментальные результаты. Одновременно были проведены исследования спектров КРС на конфокальном рамановском микроспектрометре.

2. Методика эксперимента, кристаллическая структура и метод расчета

Монокристаллы CdGa_2S_4 были выращены методом газотранспортных реакций. В качестве транспортера использовался кристаллический йод. Параметры, опреде-

Таблица 1. Оптимизированные и экспериментальные параметры решетки CdGa₂S₄

Параметры	Теория	Эксперимент [14]
a , Å	5.4272	5.55
c , Å	9.9297	10.19
c/a	1.8296	1.834

ленные рентгенографически, кристаллической решетки, пространственная группа S_4^2 CdGa₂S₄ [14] приведены в табл. 1.

Измерения спектров комбинационного рассеяния в CdGa₂S₄ были проведены на конфокальном рамановском микроспектрометре Nanofinder 30 (Tokyo Instr., Japan). В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YAG с выходной длиной волны излучения $\lambda = 532$ nm и максимальной мощностью 10 mW. Спектральное разрешение было не хуже 0.5 cm^{-1} . Детектором рассеянного излучения являлась охлаждаемая (термоэлектрическим способом до -100°C) CCD камера (1024 на 128 пикселя), работающая в режиме счета фотонов. Измерения спектров КРС проводились в геометрии обратного рассеяния в неполяризованном свете.

Все вычисления были выполнены *ab initio*, основанных на DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [15–17] с использованием метода псевдопотенциала на основе плоских волн, реализованного в коде ABINIT [18]. В этой работе были использованы сохраняющие нормы псевдопотенциалы Hartwigsen-Goedecker-Hutter [19]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в обобщенном градиентном приближении (GGA), как указано в [20]. В разложении волновых функций были учтены плоские волны с энергией до 80 Ry, что обеспечивает хорошую сходимость полной энергии. Суммирование по зоне Бриллюэна выполнялись на сетке $4 \times 4 \times 4$ Монхорста–Пака [21]. Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке определялись минимизацией сил Геллмана–Фейнмана. Равновесные положения атомов в элементарной ячейке были найдены методом BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) с использованием экспериментальных данных в качестве начальных значений. Процесс минимизации продолжался до тех пор, пока силовые модули не оказывались меньше 10^{-8} Ry/Bohr . При расчете плотности фоннных состояний была использована сетка $40 \times 40 \times 40$ точек в ЗБ. После оптимизации кристаллической структуры были рассчитаны фоннный спектр и плотность фоннных состояний CdGa₂S₄. Динамика решетки определялась с использованием DFPT, где статический линейный отклик на фоннные искажения определяется электронными свойствами основного состояния. DFPT позволяет получить динамические матрицы для любой точки ЗБ.

Вначале была проверена зависимость сходимости полной энергии и сил Геллмана–Фейнмана от сетки

Монхорста–Пака и от максимальной энергии плоских волн с учетом оптимального употребляемого машинного времени для вычислений. Расчеты показали, что сетка $4 \times 4 \times 4$ и максимальная энергия плоских волн 80 Ry в разложении волновых функций дают достаточно хорошие результаты для спектров комбинационного рассеяния и других динамических свойств CdGa₂S₄.

3. Обсуждение полученных результатов

Элементарная ячейка содержит 7 атомов и соответственно, фоннный спектр состоит из 21 решеточной моды. Нормальные моды в центре ЗБ CdGa₂S₄ описываются неприводимыми представлениями пространственной группы S_4^2 ,

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

Нормальные моды A , B и E симметрии активны в комбинационном рассеянии (RS). Поскольку, в CdGa₂S₄ отсутствует центр инверсии, снимается правило альтернативного запрета, в КР могут проявляться ИК-активные моды. Моды B и E симметрии активны также в спектрах инфракрасного поглощения (IR) в поляризации $E \parallel c$ и $E \perp c$, соответственно. Одна мода симметрии B и одна двукратно вырожденная мода E являются акустическими.

На рис. 1 представлен спектр КРС в CdGa₂S₄. Как видно, в спектре наблюдаются 11 мод, значения которых приведены в табл. 2.

Из анализа вектора смещения атомов для моды A симметрии можно сделать вывод, что полносимметричные колебания типа A связаны со смещениями атомов анионной подрешетки вдоль кристаллографических осей x , y , z . В колебаниях B симметрии атомы катионной подрешетки смещаются относительно анионной подрешетки вдоль тетрагональной оси c . Колебания симметрии E_x и E_y связаны со смещениями атомов катионной подрешетки вдоль кристаллографических осей x и y , соответственно.

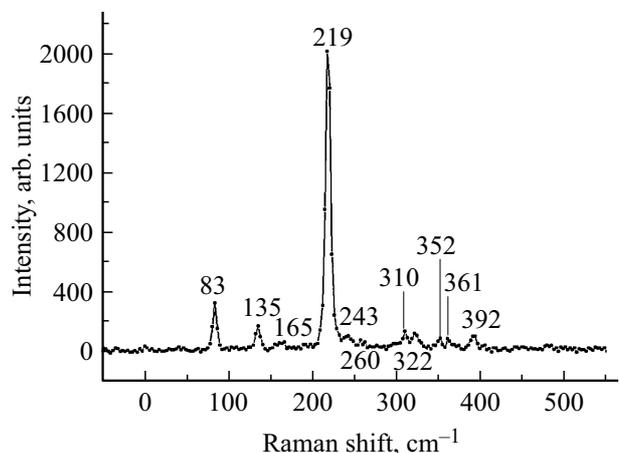
**Рис. 1.** Спектр КРС CdGa₂S₄.

Таблица 2. Экспериментально определенные и вычисленные с учетом макроскопического электрического поля в направлении волнового вектора [100] (в декартовых координатах) частоты оптических фононов в $CdGa_2S_4$

Симметрия	$\omega_{\text{theo}}, \text{cm}^{-1}$ наст. раб.	$\omega_{\text{exp}}, \text{cm}^{-1}$			
		IR [12] (TO/LO)	RS [6] (TO/LO)	RS [7] (TO/LO)	RS дан. раб. (TO/LO)
A_1	221.67		220	218	219
A_2	311.54		313.5	308	310
A_3	352.88		367	359	352
B_1	87.85	162/168	166/170	–	165
B_2	165.66	238/245	242/244	165	–
B_3	260.62	262/269	256/266	257	260
B_4	316.54	330/343	326/342	291	322
B_5	369.01	367/393	364/394	371/389	361/392
$E_1\text{LO}$	88.75	–	88	86	83
$E_2\text{LO}$	138.03	144	136	136	135
$E_3\text{LO}$	253.48	253	244	237	243
$E_4\text{LO}$	349.77	346	348	320	
$E_5\text{LO}$	377.64	385	392	382	
$E_1\text{TO}$	85.78	86	82		
$E_2\text{TO}$	137.33	136	120		
$E_3\text{TO}$	249.36	238	240		
$E_4\text{TO}$	321.92	318	332		
$E_5\text{TO}$	355.57	360	364	365	

На рис. 2 представлен рассчитанный фононный спектр вдоль основных направлений ЗБ для $CdGa_2S_4$. Как видно из рисунка, дисперсия оптических фононов в направлении Γ – Z вдоль тетрагональной оси c незначительна, что указывает на слабое фонон-фононное взаимодействие. Дисперсия оптических фононов в направлении Γ – X – P – N значительна, что указывает на сильное межатомное взаимодействие. Кроме того, фононные спектры обнаруживают анизотропию во всех направлениях в ЗБ за счет ковалентной связи Cd – S и Ga – S . Из расчетов максимальная частота фононов получается равной 390 cm^{-1} . Динамический дипольный момент, связанный с инфракрасно активными продольными оптическими B и E модами, вызывает LO – TO

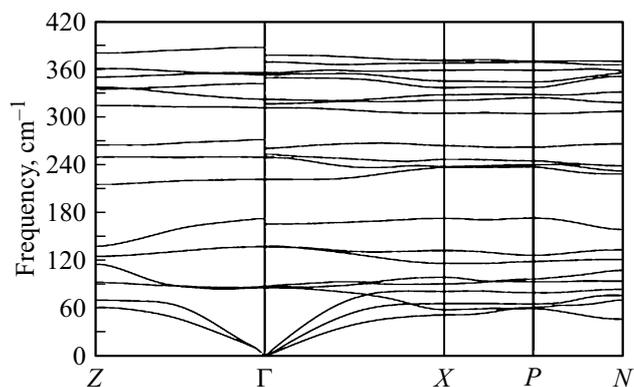


Рис. 2. Дисперсия фононов в $CdGa_2S_4$.

расщепление. Эти расщепления в центре ЗБ появляются как разрывы в фононных спектрах, которые хорошо видны на рис. 2. Основные максимумы фононной плотности состояний находятся в $75, 82, 94, 131, 167, 246, 266, 349, 359$ и 365 cm^{-1} . Кроме того, фононный DOS охватывает диапазон частот от 0 до 380 cm^{-1} и состоит из трех областей, разделенных широким энергетическим зазором от 175 до 215 cm^{-1} и от 271 до 303 cm^{-1} . Эти широкие энергетические щели являются результатом большой разности масс между атомами Cd, Ga и S , что приводит к расщеплению катионных и анионных колебаний.

На рис. 3 приведены проектированные на атомы плотности фононных состояний (DOS) $CdGa_2S_4$. Анализ проектированного на атомы фононный DOS показывает, что в первой области от 0 до 83 cm^{-1} с максимумом при 82 cm^{-1} преобладают движения Cd и включают акустические и низкочастотные оптические ветви с B и E модами, в то время как верхняя часть первой области от 83 до 175 cm^{-1} с основным максимумом при 94 cm^{-1} является следствием связанных движений Ga и S в элементарной ячейке. Вторая область обусловлена смещением атомов S , но с небольшим вкладом атомов Ga и Cd . Высокочастотная третья область, в основном, связана с движением атомов серы, что сопровождается изменениями длины валентной связи. Можно считать, что в этой области атомы Cd остаются на своих местах и не участвуют в колебаниях. Фононные моды A симметрии являются высокочастотными и начинаются с 220 cm^{-1} .

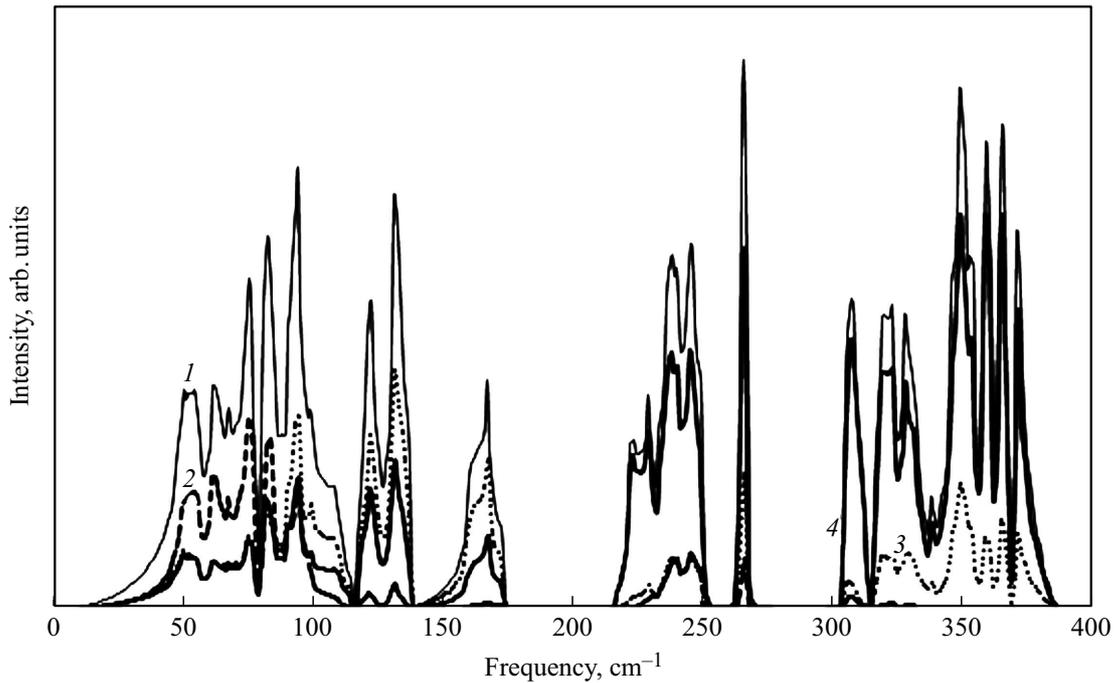


Рис. 3. Проектированный на атомы фоннный DOS в CdGa₂S₄: 1 — полный фоннный DOS, 2 — проектированный на атомы Cd фоннный DOS, 3 — проектированный на атомы Ga фоннный DOS, 4 — проектированный на атомы S фоннный DOS.

В табл. 2 представлены рассчитанные при оптимизированных параметрах решетки с учетом макроскопического электрического поля в направлении волнового вектора [100] (в декартовых координатах) фоннные частоты вместе с результатами, полученными из ИК-и КР-спектров CdGa₂S₄. Как видно из таблицы, теоретические и экспериментальные частоты находятся в удовлетворительном согласии.

4. Теплоемкость

Зная плотность фоннных состояний $g(\omega)$, 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 $n_B(\omega_{qj}) = [e^{\hbar\omega_{qj}/k_B T} - 1]$, k_B — постоянная Больцмана, ω_m — наивысшая частота в $g(\omega)$, определяющая верхний предел интегрирования, а также теплоемкость при постоянном объеме $C_V(T)$

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

На рис. 4 приведены теоретически рассчитанные величины теплоемкости при постоянном объеме C_V вплоть до 400 К (сплошная линия) и экспериментально измеренные авторами [22] до 300 К (черные точки) значения теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ для CdGa₂S₄. Как видно из рис. 4, в величинах C_p и C_V наблюдается некоторое малое различие.

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

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

Соотношение (4) можно записать как

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

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

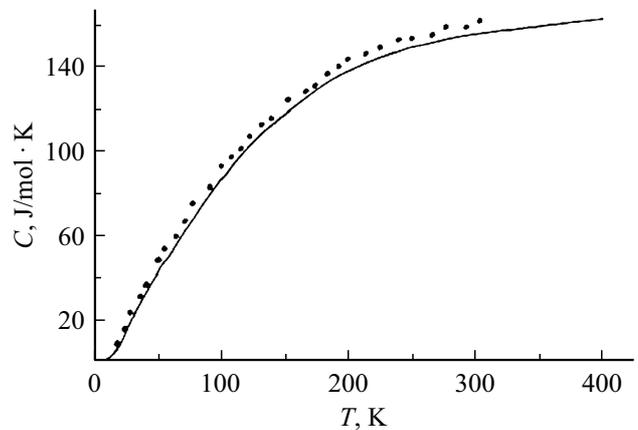


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости CdGa₂S₄ (сплошная линия — расчет, точки — эксперимент [22]).

Учитывая, что молярный объем $V = M/\rho$, где молярная масса $M \approx 380 \text{ g/mol}$, а плотность $\rho = 4.03 \text{ g/cm}^3$ [23], находим $V \approx 94.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Из [24] коэффициент теплового расширения для CdGa_2S_4 $\alpha = 2\alpha_a + \alpha_c \approx 23.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а из [25] изотермическая сжимаемость $1/\beta = B \approx 58.4 \text{ GPa}$, где B — изотермический объемный модуль упругости.

Таким образом, оценки согласно (5) дают значение $C_p(300 \text{ K}) - C_v(300 \text{ K}) \sim 0.91 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, что согласуется с данными представленными на рис. 4. Малая величина разности $C_p(T) - C_v(T)$ свидетельствует о слабом ангармонизме сил взаимодействия атомов внутри кристаллической решетки.

5. Заключение

На основе расчетов *ab initio* в рамках теории функционала плотности исследована дисперсия и плотность фононных состояний монокристаллов CdGa_2S_4 . Анализ, спроектированный на атомы, плотности фононных состояний показывает, что плотность состояний CdGa_2S_4 состоит из трех областей. В первой части, охватывающая область от 0 до 175 cm^{-1} , в основном, участвуют низкочастотные оптические и акустические фононы и частично атомы анионов. Вторая область, от 175 до 215 cm^{-1} обусловлена смещением атомов S и с небольшим вкладом Ga, Cd. Третья, высокочастотная область, от 271 до 380 cm^{-1} , в основном, связана с движением атомов S, что сопровождается с изменением длины валентной связи.

Также исследована температурная зависимость теплоемкости в интервале 5–400 К. Незначительное различие в значениях $C_p(T)$ и $C_v(T)$ свидетельствует о слабом ангармонизме сил взаимодействия атомов внутри кристаллической решетки.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А. Бондякову (ОИЯИ, Дубна, Россия), а также всему коллективу дата-центра AZGRID, Институту Физики НАН Азербайджана, за предоставленные ресурсы и техническую поддержку теоретических расчетов.

Список литературы

- [1] A.N. Georgobiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu. *Semiconductors* **19**, 193 (1985).
- [2] I.S. Yahia, M. Fadel, G.B. Sakr, F. YakubHanoglu, S.S. Shepouda, W.A. Faroog. *J. Alloys Compd.* **509**, 4414 (2011).
- [3] Т.Г. Керимова. Докл. АН Азерб. ССР, **XXXV**, 30 (1979).
- [4] В.Ю. Сливка, Е.Ю. Переш, Л.М. Сусликов, В.С. Герасименко, М.Ю. Риган. *УФЖ* **22**, 1951(1977).
- [5] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайвер. *ФТТ* **21**, 2791 (1979).
- [6] Т.Г. Керимова, А.Ш. Хидыров, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайвер. *ФТТ* **27**, 1570 (1985).
- [7] P.P. Lottici, C. Razzetti. *IL Nuovo Cimento* **2D** **6**, 2050 (1983).
- [8] C. Razzetti, P.P. Lottici, L. Zanotti, M. Curti. *Phys. Status Solidi B* **118**, 743 (1983).
- [9] P.P. Lottici. *Phys. Status Solidi B* **154**, K 117 (1989).
- [10] V.V. Ursaki, I.I. Burlakov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, A. Aneda. *Phys. Rev. B* **59**, 257 (1999).
- [11] T. Mitani, S. Onari, K. Allakhverdiev, F. Gashimzade, T. Kerimova. *Phys. Status Solidi B* **223**, 287 (2001).
- [12] N.N. Syrbu, L.L. Nemerenco, O. Cojocar. *Cryst. Res. Technol.* **37**, 101 (2002).
- [13] M. Fuentes-Cabrera. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10117 (2001).
- [14] Г.Г. Гусейнов, Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани. *Изв. АН ССР* **4**, 59 (1980).
- [15] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [16] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [17] X. Gonze. *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
- [18] 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).
- [19] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [20] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [21] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] Р.К. Велиев, К.К. Мамедов, Г.Г. Гусейнов, Ф.М. Сеидов. *Неорган. материалы* **25**, 1449 (1989).
- [23] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A.D. Storger, G. Storger, Z. Anorg. Allg. Chem. **279**, 241 (1955).
- [24] G.F. Mocharnyuk, T.I. Babyuk, L.S. Lazarenko, M.M. Markus, S.I. Radautsan. *Book Fizicheskaya elektronika, Lvov, Виша шк.*, **15**, 64 (1977).
- [25] S.-H. Ma, Z.-Y. Jiao, X.-Z. Zhang. *J. Mater. Sci.* **47**, 3849 (2012).

Редактор Д.В. Жуманов