

03,10

## Уprungие постоянные и силовые константы межатомных связей соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$

© И.А. Мамедова<sup>1</sup>, З.А. Джахангирли<sup>1,2</sup>, Т.Г. Керимова<sup>1</sup>, Р.Г. Сеидов<sup>1</sup>, Н.А. Абдуллаев<sup>1,2,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Бакинский государственный университет,  
Баку, Азербайджан

¶ E-mail: abnadir@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 января 2022 г.

В окончательной редакции 27 января 2022 г.

Принята к публикации 6 февраля 2022 г.

С помощью теории функционала плотности (DFT) рассчитаны величины упругих постоянных  $c_{ij}$  тиогалатов  $CdGa_2S_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$ . Вычислены величины объемных модулей упругости  $B$ . Установлены закономерности в зависимостях величин частот оптических фононов от масс атомов в соединениях  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ . Определены силовые константы межатомных связей в соединениях  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$ .

**Ключевые слова:** упругие постоянные, силовые константы, фононы, рамановское рассеяние, тетрагональная сингония, приведенная масса, халькопириты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52386.283

### 1. Введение

Полупроводниковые соединения группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  ( $A$  — Zn, Cd;  $B$  — Ga;  $C$  — S, Se), являются тиогалатами и кристаллизуются в тетрагональную структуру с пространственной группой симметрии  $T_4^-$  (точечная группа  $S_4$ ) [1]. Этой группе тиогалатов характерно наличие упорядоченной катионной вакансии, отличающих их от кристаллохимических и изоэлектронных аналогов со структурой халькопирита и сфалерита, вследствие чего соединения этой группы называются еще дефектными халькопиритами (DC). Соединения  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  ( $A$  — Zn, Cd;  $B$  — In, Ga;  $C$  — S, Se, Te) перспективны в связи с возможностью использования их в полупроводниковом приборостроении [2]. Для этих соединений характерны дву-лучепреломление, значительные величины коэффициента нелинейной восприимчивости и яркая фотолюминесценция [3]. Наличие большой ширины запрещенной зоны (2–4.0 eV) и высокой фоточувствительности стимулирует создание детекторов ультрафиолетового излучения, уже использующихся в медицине, биологии, космической физике и других областях. Кристаллы группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ , и  $CdGa_2S_4$  в частности, являются перспективными материалами для создания перестраиваемых узкополосных светофильтров из-за наличия т.н. „изотропной точки“, в которой пересекаются кривые дисперсии обыкновенного и необыкновенного показателей преломления [4]. В последнее время кристаллы  $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$  позиционируются как материалы для солнечных батарей [5].

Если оптоэлектронные свойства соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  изучены относительно подробно, то необходимо отме-

тить недостаток информации о термодинамических и тепловых свойствах (теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность), тесно связанных с упругими свойствами этих соединений. Величины семи упругих постоянных  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$ ,  $c_{16}$ , присущих соединениям  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ ,  $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$ , вычисленные из первопринципов, приведены в работе [6]. Согласно [6], если в  $CdGa_2S_4$  упругая постоянная  $c_{11} = 61.77$  GPa больше  $c_{33} = 50.02$  GPa, то в  $CdGa_2Se_4$  величина  $c_{11} = 52.46$  GPa меньше  $c_{33} = 60.0$  GPa. Аналогичные расчеты из первопринципов для  $HgGa_2S_4$  [7] и  $HgGa_2Se_4$  [8] приводят к значительно меньшей анизотропии сил упругости:  $c_{11} = 65.6$  GPa,  $c_{33} = 63.4$  GPa для  $HgGa_2S_4$  [7] и  $c_{11} = 54.2$  GPa,  $c_{33} = 55.5$  GPa для  $HgGa_2Se_4$  [8]. Согласно [9], в дефектном халькопирите  $ZnGa_2Te_4$   $c_{11} = 45.4$  GPa,  $c_{33} = 48.47$  GPa.

Таким образом, несмотря на имеющиеся данные о величинах упругих постоянных соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ , наблюдается разброс в анизотропии упругих постоянных и отсутствие данных по отдельным соединениям  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ , что требует дополнительных исследований. В данной статье представлены результаты вычислений из первопринципов величин упругих постоянных  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$ ,  $c_{16}$   $CdGa_2S_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$ , определенные на их основе величины объемных модулей упругости  $B$ , которые сравнены с известными в литературе экспериментально измеренными и теоретически вычисленными величинами. Также проведены оценки величин силовых констант межатомных связей  $f_n$ , ответственных за частоты оптических фононов.

## 2. Упругие постоянные

Хорошо известно, что напряжения и деформации описываются тензорами второго ранга ( $\sigma_{ij}$  и  $\varepsilon_{kl}$ ) в трехмерном пространстве и имеют по 9 компонент. В рамках обобщенного закона Гука (1) они связаны тензором четвертого ранга  $c_{ijkl}$ , называемым тензором упругости и содержащим в общем случае 81 коэффициент (упругих постоянных):

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (1)$$

Требование симметричности тензоров напряжения и деформации (2) приводит к уменьшению числа независимых упругих постоянных до 36.

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} = c_{jilk}. \quad (2)$$

Принимая во внимание, что энергия упругой деформации  $W$ :

$$W = \frac{1}{2} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}. \quad (3)$$

Откуда следует, что  $c_{ijkl} = c_{klij}$  и число независимых упругих постоянных уменьшается до 21. Таким образом, в самом общем случае низкосимметричных кристаллов имеется 21 независимая компонента тензора упругости.

Далее, учет симметрии конкретной кристаллической решетки позволяет еще более существенно уменьшить число независимых упругих постоянных. Например, более высокосимметричные кристаллы с тетрагональной симметрией и структурой дефектных халькопиритов описываются семью упругими постоянными. Согласно нотации В. Фойгта (W. Voigt) элементы тензора упругости  $c_{ijkl}$  могут быть записаны, используя следующую замену индексов  $11 \rightarrow 1$ ,  $22 \rightarrow 2$ ,  $33 \rightarrow 3$ ,  $23, 32 \rightarrow 4$ ,  $12, 21 \rightarrow 6$ , в виде матрицы  $6 \times 6$ :

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & c_{16} \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & -c_{16} \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & c_{44} & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & c_{44} \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & c_{66} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Необходимо отметить, что для кристаллов тетрагональной симметрии существуют два класса Лауэ (Laue group) — TI и TII [8]. Для класса Лауэ TII, к которым принадлежат дефектные халькопириты, присуще семь упругих постоянных, а для TI — шесть упругих постоянных  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$ . Формулы для расчета модулей упругости с использованием констант упругости группы Лауэ TII не могут быть получены аналитически в связи с наличием недиагональной постоянной упругости сдвига  $c_{16}$ , которая обычно не равна нулю. Однако возможно преобразовать семь компонент  $c_{ij}$  тензора упругости кристалла TII на шесть компонент тензора упругости  $c_{ij}$  кристалла TI [8]. С этой целью необходимо

провести преобразование с вращением вокруг тетрагональной оси на угол

$$\varphi_{\kappa, \gamma} = \frac{1}{4} \arctan \left( \frac{4c_{16}}{c_{11} - c_{12} - 2c_{66}} \right), \quad (5)$$

здесь  $0 < \varphi_{\kappa} < |\pi/2|$ ,  $\varphi_{\gamma} = \varphi_{\kappa} + \pi/4$ . В работе [8] показано, что при таком преобразовании величины шести упругих постоянных  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{66}$  дефектных халькопиритов практически не меняются.

В кристаллах между упругими постоянными необходимо выполнение определенных соотношений, вытекаемых из условия равновесия кристаллической решетки, главным требованием которого является минимальность плотности энергии. Эти соотношения, называемые критериями стабильности Борна–Куна (Born–Huang stability criteria), исходят из необходимости выполнения критерия устойчивости кристаллической решетки [10]. Для того, чтобы решетка была устойчивой, плотность энергии должна быть положительно определенной квадратичной формой так, чтобы энергия возрастала при любой малой деформации. Если расположить коэффициенты квадратичной формы в виде матрицы (4), без упругой постоянной  $c_{16}$ , то согласно хорошо известной теореме алгебры, эта квадратичная форма является положительно определенной, если положительные детерминанты всех матриц последовательных рангов (главные миноры). Т.е. должны быть положительными  $c_{66}$ ,  $c_{44}c_{66}$ ,  $c_{44}^2c_{66}$ ,  $c_{33}c_{44}^2c_{66}$ ,  $(c_{11}c_{33} - c_{13}^2)c_{44}^2c_{66}$ ,  $(c_{11} - c_{12})(c_{11}c_{33} + c_{12}c_{33} - 2c_{13}^2)$ . Таким образом, должны выполняться условия

$$\begin{aligned} c_{11} > 0; \quad c_{44} > 0; \quad c_{66} > 0; \quad c_{11} - c_{12} > 0, \\ c_{11}c_{33} - c_{13}^2 > 0, \\ c_{11}c_{33} + c_{12}c_{33} - 2c_{13}^2 > 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Аналогичные соотношения для кристаллов гексагональной симметрии приведены в работе [11].

## 3. Метод расчета упругих постоянных

*Ab initio* расчеты упругих постоянных соединений  $CdGa_2S_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$  проводились с помощью теории функционала плотности DFT (Density Functional Theory) [12–14] с использованием метода псевдопотенциала на основе плоских волн, реализованного в коде ABINIT [15]. В качестве псевдопотенциала и обменно-корреляционного взаимодействия использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Hartwigsen–Goedecker–Hutter [16] и обобщенное градиентное приближение (GGA) [17]. В разложении волновых функций были учтены плоские волны с энергией до 80 Ry, что обеспечивает хорошую сходимость полной энергии. Суммирование по зоне Бриллюэна проводились на сетке  $4 \times 4 \times 4$  Монкхорста–Пака [18]. Параметры решетки и равновесные положения атомов в

**Таблица 1.** Величины упругих постоянных  $c_{ij}$  дефектных халькопиритов в GPa (в квадратных скобках ссылка на работу, откуда взяты данные)

Compounds	Elastic constants $c_{ij}$ , GPa						
	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{16}$	$c_{66}$
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> This work	66.1	31.4	37.2	68.9	35.7	-1.9	34.3
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> This work	71.1	29.7	40.6	74.5	39	-0.78	31.7
CdGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> This work	57	22.9	29.4	55.9	28.8	-0.083	25.1
ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> This work	87.2	41.1	42.5	90.1	49.5	-0.61	50.7
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ref. [6]	61.8	24.7	35.7	50.0	33.9	-2.7	27.0
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> Ref. [6]	52.5	20.4	38.8	60.0	31.6	-1.9	16.0
HgGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ref. [7]	65.6	32.5	38	63.4	35.6	-2.0	31.6
HgGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> Ref. [8]	54.2	24.3	31.2	55.5	29.9	-0.3	26.2
ZnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> Ref. [9]	45.4	19.8	26.2	48.5	25.7	-	26.5

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.

В табл. 1 приведены вычисленные нами из первопринципов величины упругих постоянных соединений CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, а также известные в литературе данные о величинах упругих постоянных  $c_{ij}$  и других дефектных халькопиритов.

#### 4. Объемные модули упругости

На практике наряду с упругими постоянными широко используются объемные модули упругости  $B$ . Например, при вычислении параметров Грюнайтзена [19], коэффициентов объемного теплового расширения и других ангармонических эффектов [20]. По определению объемные модули упругости определяются из соотношения

$$W = \frac{1}{2} B \xi^2. \quad (7)$$

Здесь объемная деформация связана с диагональными компонентами тензора  $\varepsilon_{ii}$  деформации соотношением

$$\frac{\xi}{3} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}. \quad (8)$$

Из (3) и (7) с учетом (8) легко получить связь объемного модуля упругости с упругими постоянными для кристаллов тетрагональной симметрии

$$B = \frac{1}{9} (2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{13}). \quad (9)$$

Выражение, аналогичное (9), для объемного модуля упругости  $B$  кристаллов тетрагональной симметрии, использовалось в работах [21,22]. В случае кристаллов кубической симметрии при  $c_{11} = c_{33}$  и  $c_{12} = c_{13}$  выражение (9) переходит в связь объемного модуля упругости с упругими постоянными для кристаллов кубической симметрии

$$B = \frac{1}{3} (c_{11} + 2c_{12}). \quad (10)$$

Величины объемного модуля упругости, возможно также определить экспериментально из известного уравнения состояния Берча–Мурнагана (Birch–Murnaghan equation of state) [23,24]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 (x^{7/3} - x^{5/3}) \left[ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4)(x^{2/3} - 1) \right]. \quad (11)$$

Здесь  $x = V_0/V$ ,  $P$  — всестороннее (гидростатическое) давление,  $V_0$  — первоначальный объем,  $B_0$  — объемный модуль упругости,  $B_0'$  — первая производная по объему объемного модуля упругости.

В табл. 2 приведены величины объемного модуля упругости  $B$ , определенные теоретически и из экспериментальных исследований.

**Таблица 2.** Величины объемного модуля упругости  $B$ , определенные теоретически и из экспериментальных исследований. В каждой ячейке приведены величины  $B$ , метод определения (теоретически или экспериментально) и ссылка на работу (в квадратных скобках)

Compounds	Bulk modulus $B$ , GPa			
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	45.8 theor This work	58.4 theor Ref. [6]	46 theor Ref. [23]	64 exp Ref. [24]
CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	48.7 theor This work	36.1 theor Ref. [6]	41 theor Ref. [23]	41.5 exp Ref. [26]
CdGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	37 theor This work	—	—	—
ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	57.4 theor This work	52 theor Ref. [25]	—	—
ZnGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	30 theor Ref. [9]	31.3 exp Ref. [9]	40 exp Ref. [27]	39 theor Ref. [25]

Таблица 3. Частоты мод  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  в соединениях группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ 

Modes	CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [30]	ZnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [28]	HgGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [31]	CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [32]	ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [32]	HgGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [33]
$A_1$	219	230	220	140	143	139
$A_2$	310	320	300	185	180	183
$A_3$	359	367	358	207	209	206

## 5. Оптические фононы в соединениях $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$

Как известно, в элементарной ячейке дефектных халькопиритов группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  имеется 7 атомов. Поэтому колебательный спектр состоит из 21 моды и описывается в центре зоны Бриллюэна (при  $q = 0$ ), следующими неприводимыми представлениями [28]:

$$\Gamma = 3A + 6B + 6E. \quad (12)$$

Все моды симметрии  $E$  дважды вырождены, одна мода  $B$  и одна мода  $E$  являются акустическими. Все оптические моды ( $3A$ ,  $5B$  и  $5E$ ) являются активными в спектрах комбинационного рассеяния света (RS). В спектрах инфракрасного поглощения (IR) активны 5 мод симметрии  $B$ , разрешенные в поляризации параллельно тетрагональной оси  $C$ , и 5 дважды вырожденных мод симметрии  $E$ . Моды  $B$  и  $E$  являются полярными, а моды —  $A$  неполярные. Полносимметричные колебания типа  $A$  связаны со смещениями атомов анионной подрешетки вдоль кристаллографических осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , при этом атомы катионной подрешетки не принимают участия в колебаниях. Колебания типа  $B$  связаны со смещениями атомов катионной подрешетки относительно анионной подрешетки вдоль тетрагональной оси  $c$  (вдоль оси  $z$ ). Двукратно-вырожденные моды  $E_x$  и  $E_y$  связаны со смещениями атомов катионной подрешетки вдоль кристаллографических осей  $x$  и  $y$ , соответственно [29].

Поскольку колебания трех мод симметрии  $A$  (12) связаны только со смещениями атомов анионов S, Se и Te, то следует ожидать, что в соединениях дефектных халькопиритов группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ , содержащих одинаковые атомы анионов (например, CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> или CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, HgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>), соответствующие частоты мод  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  будут мало отличаться. Действительно, как видно из табл. 3, частоты мод  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  в соединениях CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и в соединениях CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, HgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> очень близки по величине.

Уже в ранних работах по исследованию частот КР-активных мод в дефектных халькопиритах [28,34] было отмечено, что частоты полярных ( $E$ ,  $B$ ) и неполярных ( $A$ ) мод могут быть аппроксимированы следующим простым соотношением

$$\omega^2 = \frac{f}{M}. \quad (13)$$

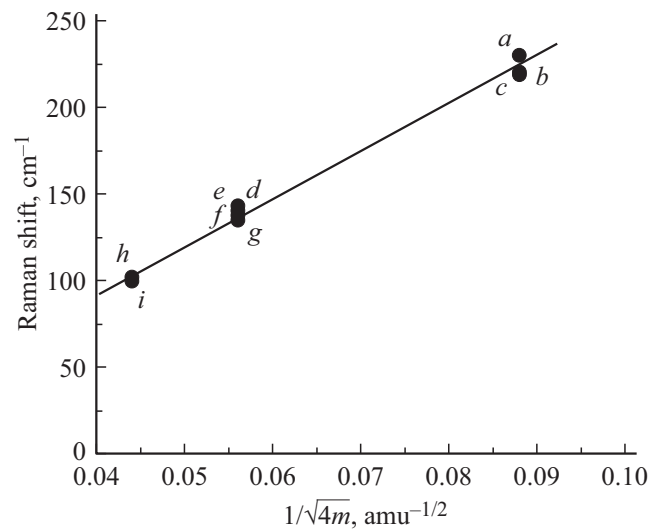


Рис. 1. Зависимость экспериментально определенных частот моды  $A_1$  кристаллов ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (a), HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (b), CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (c), ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (d), CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (e), HgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (f), ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (g), CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (h), CdIn<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (i) от величины  $(4m)^{-1/2}$ .

Здесь  $f$  — силовые константы межатомного взаимодействия,  $M$  — массы атомов. Это соотношение имеет сильно упрощенный вид, но правильно отображает характерные закономерности частот для изоструктурных кристаллов, например соединений группы  $A_2^{II}B_3^{VI}$  [20]. Если считать, что наиболее низкочастотная мода  $A_1$  в дефектных халькопиритах обусловлена синфазными смещениями атомов анионов, то в соотношении (13) можно принять массу  $M = 4m$ , где  $m$  — масса аниона. На рис. 1 приведена зависимость экспериментально определенных частот моды  $A_1$  соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  от величины  $(4m)^{-1/2}$ . Как видно из рисунка, наблюдается удовлетворительная линейная зависимость (13) частот моды  $A_1$  от величин  $(M)^{-1/2}$ .

Аналогичные выводы можно сделать и для полярных мод  $E$  и  $B$ . В соединениях  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  самые низкочастотные моды  $E$ , по всей видимости, обусловлены синфазными смещениями атомов катионов  $A$  (Zn, Cd, Hg) и анионов  $C$  (S, Se, Te). В этом случае в (13) в приближении линейной цепочки можно считать  $M = m_A + m_C$ , где  $m_A$  — масса катиона,  $m_C$  — масса аниона, как это сделано в работе [34].

**Таблица 4.** Частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ) самых низкочастотных поперечных мод  $E_{TO}$  и величины  $(m_A + m_C)^{-1/2}$  (в  $\text{amu}^{-1/2}$ ) соединений группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ 

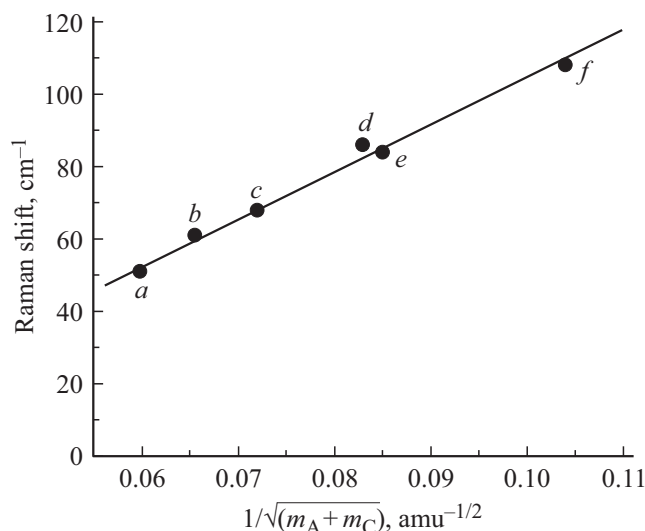
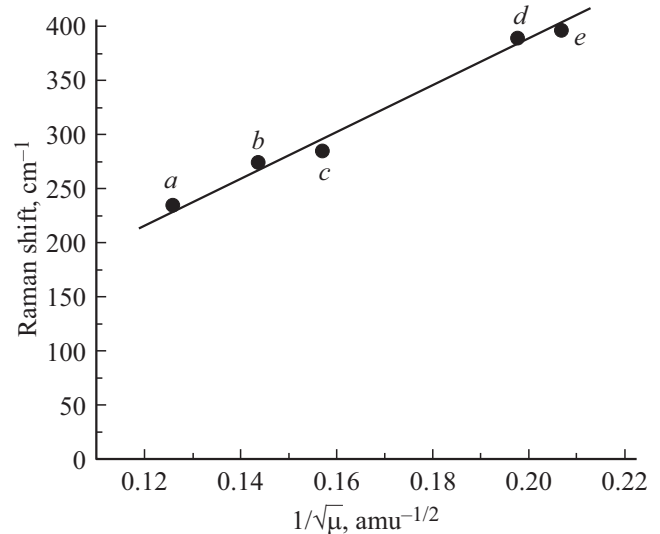
	HgGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [33]	HgGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [31]	CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [28]	ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [34]	CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [28]	ZnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [28]
Frequencies	51	61	68	84	86	108
$(m_A + m_C)^{-1/2}$	0.060	0.066	0.072	0.085	0.083	0.104

**Таблица 5.** Частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ) самых высокочастотных продольных мод  $B_{LO}$  и величины  $\mu^{-1/2}$  (в  $\text{amu}^{-1/2}$ ) соединений группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ 

	CdGa <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> ref. [30]	CdGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [30]	ZnGa <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ref. [32]	CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [30]	ZnGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ref. [32]
Freq.	234	275	285	389	396
$\mu^{-1/2}$	0.126	0.144	0.157	0.198	0.207

В табл. 4 приведены значения экспериментально определенных частот самых низкочастотных поперечных мод  $E_{TO}$  соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  вместе с соответствующими ссылками на эти экспериментальные работы.

На рис. 2 приведена зависимость экспериментально определенных частот самых низкочастотных поперечных мод  $E_{TO}$  соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  от величины  $(m_A + m_C)^{-1/2}$ . Как видно из рисунка, в этом случае также хорошо наблюдается линейная зависимость (13) частот самых низкочастотных поперечных мод  $E_{TO}$  от величин  $(M)^{-1/2}$ .

**Рис. 2.** Зависимость экспериментально определенных частот самых низкочастотных поперечных мод  $E_{TO}$  кристаллов HgGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (a), HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (b), CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (c), ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (d), CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (e), ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (f) от величины  $(m_A + m_C)^{-1/2}$ .**Рис. 3.** Зависимость экспериментально определенных частот самых высокочастотных продольных мод  $B_{LO}$  кристаллов CdGa<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (a), CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (b), ZnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (c), CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (d), ZnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (e), от величины  $\mu^{-1/2}$ .

В соединениях  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  самые высокочастотные продольные моды  $B_{LO}$  вероятно обусловлены противофазными смещениями атомов катионов А (Zn, Cd, Hg) и анионов С (S, Se, Te). В этом случае используется приведенная масса  $\mu$ . В [28] для вычисления приведенной массы  $\mu$  высокочастотных мод симметрии  $E$  и  $B$  дефектных халькопиритов  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  предлагается использовать соотношение:

$$\frac{4}{\mu} = \frac{2}{m_A} + \frac{1}{m_B} + \frac{4}{m_C}. \quad (14)$$

Экспериментально определенные частоты самых высокочастотных продольных мод  $B_{LO}$  соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  и ссылки на соответствующие работы представлены в табл. 5.

На рис. 3 приведена зависимость экспериментально определенных частот самых высокочастотных продольных мод  $B_{LO}$  соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  от величины приведенной массы  $\mu$ , вычисленной согласно (14). Наблюдаемая зависимость частоты от приведенной массы удовлетворительно описывается линейной зависимостью (13).

**Таблица 6.** Значения силовых констант межатомных связей в  $CdGa_2Te_4$ ,  $ZnGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2S_4$ , в ед.  $10^4$  dyn/cm

Силовые константы межатомных связей, $f_n$	$CdGa_2Te_4$ (This work)	$ZnGa_2Se_4$ (This work)	$CdGa_2Se_4$ ref. [38]	$CdGa_2S_4$ ref. [38]
$f_1 (A^{II}-C^{VI})$	13.71	9.23	13.9	14.28
$f_2 (B_1^{III}-C^{VI})$	7.89	4.05	6.38	6.28
$f_3 (B_2^{III}-C^{VI})$	5.61	4.01	6.87	7.89
$f_4 (A^{II}-B_1^{III})$	-1.68	-0.08	-10.6	-0.6
$f_5 (A^{II}-B_2^{III})$	2.99	0.38	1.68	3.0
$f_6 (B_1^{III}-B_2^{III})$	1.87	3.92	1.03	3.0
$f_7 (C^{VI}-C^{VI})$	1.77	1.29	1.37	0.74

## 6. Силовые константы межатомных связей в соединениях $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$

Впервые динамика решетки соединений  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  ( $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$ ) была рассчитана в [35]. Для расчета была выбрана модель Киттинга [36]. При расчете учитывая кристаллохимическую близость соединений со структурой халькопирита ( $A^I B_2^{III} C_4^{VI}$  —  $AgGaS_2$ ,  $AgGaSe_2$ ) и тиогаллата ( $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$  —  $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$ ) силовые константы межатомных связей  $B^{III}-C^{VI}$  были взяты такими же как в  $AgGaS_2$ ,  $AgGaSe_2$ , а силовые константы  $A^{II}-C^{VI}$ ,  $V-C^{VI}$  ( $V$  — вакансия) определялись методом наименьших квадратов подгонкой под экспериментальные частоты. Для подгонки было использовано незначительное количество частот (одна мода симметрии  $A$ , две моды симметрии  $B$  и две моды симметрии  $E$ ). Учитывая вышеизложенное, для расчета динамики решетки  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$  была использована модель силовых постоянных [37]. Ранее подобная модель была использована нами для расчета динамики решетки  $CdGa_2S_4$  и  $CdGa_2Se_4$  [38].

При составлении элементов динамической матрицы были введены семь силовых констант ( $f_n$ ,  $n = 1-7$ ), учитывающих взаимодействие как между атомами ближайших соседей  $f_1 (A^{II}-C^{VI})$ ,  $f_2 (B_1^{III}-C^{VI})$ ,  $f_3 (B_2^{III}-C^{VI})$ , так и между атомами катионной  $f_4 (A^{II}-B_1^{III})$ ,  $f_5 (A^{II}-B_2^{III})$ ,  $f_6 (B_1^{III}-B_2^{III})$ , и анионной  $f_7 (C-C)$  подрешеток. В данном случае  $B_1$  и  $B_2$  — атомы галлия Ga, занимающие различные положения в элементарной ячейке. Силовые константы находились как значения переменных, соответствующих минимуму функции  $F = \sum (\omega_i^{exp} - \omega_i(f_n))^2$ . Поиск минимума осуществлялся с помощью стандартной программы минимизации функции многих переменных методом наименьших квадратов. Массы атомов  $M$  в соотношении (13) для расчетов выбиралось в соответствии с подходами, описанными в предыдущем параграфе 5. Силовые константы межатомных связей  $f_n$  соединений  $CdGa_2S_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Te_4$ ,  $ZnGa_2Se_4$  приведены в табл. 6.

Из данных табл. 6 следует, что:

а) в соединениях  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  значения силовых констант  $f_1 (A^{II}-C^{VI})$  значительно превышают значения силовых констант межатомной связи  $f_2 (B^{III}-C^{VI})$ . Это свидетельствует о том, что природа химической связи в кадмиевых тетраэдрах более ковалентная, чем в галлиевых;

б) связи катион-анионы  $f_1 (A^{II}-C^{VI})$  значительно сильнее связей катион-катионы  $f_5 (A^{II}-B_2^{III})$  и  $f_6 (B_1^{III}-B_2^{III})$ ,  $f_3 (B_2^{III}-C^{VI})$ ;

в) знак связей катион-катион  $f_4 (A^{II}-B_1^{III})$  отрицательный, но это не означает отрицательность величины  $f$  в соотношении (13), поскольку значение  $f$  является сложной комбинацией величин  $f_n$  [38], каждый атом в этих соединениях имеет несколько связей с соседними атомами;

г) связи катион-анионы  $f_1 (A^{II}-C^{VI})$ ,  $f_2 (B_1^{III}-C^{VI})$ ,  $f_3 (B_2^{III}-C^{VI})$  значительно сильнее связей анион-анионы  $f_7 (C^{VI}-C^{VI})$ .

## 7. Заключение

В настоящей работе представлены данные вычислений из первопринципов величин семи упругих постоянных  $c_{ij}$  соединений  $CdGa_2S_4$ ,  $CdGa_2Se_4$ ,  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$ . Приведены критерии стабильности кристаллической решетки дефектных халькопиритов. Используя вычисленные величины упругих постоянных определены значения объемных модулей упругости  $B$ . На основе имеющихся данных собственных исследований и данных в литературе о частотах оптических фононов, установлены закономерности в зависимостях величин частот КР-активных фононов от масс атомов в соединениях группы  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ . Методом наименьших квадратов, подгонкой под экспериментальные частоты, были вычислены силовые константы межатомных связей соединений  $CdGa_2Te_4$  и  $ZnGa_2Se_4$ . Полученные данные о силовых константах свидетельствуют о том, что природа химиче-

ской связи в кадмиевых тетраэдрах более ковалентная, чем в галлиевых.

### Благодарности

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А.С. Бондякову (ОИЯИ, Россия) и Д.А. Кулиеву (Институт Физики НАН Азербайджана), а также всему коллективу Дата-центра Института физики НАН Азербайджана, за предоставленные ресурсы и техническую поддержку теоретических расчетов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] H. Hahn, G. Frank, W. Kligler, A.D. Storer. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 (1955).
- [2] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТП* **19**, 2, 193 (1985).
- [3] H. Park, Y.-S. Kim, S.-C. Hyun, C.-D. Kim, M.-S. Jin, D.-T. Kim, K. Jang, H.-G. Kim, W.-T. Kim. *Phys. Status Solidi C* **3**, 8, 2915 (2006).
- [4] В.В. Бадиков, И.Н. Матвеев, С.М. Пшеничников, О.В. Рычик, Н.К. Троценко, Н.Д. Устинов. *Квантовая электрон.* **8**, 4, 910 (1981) [*Sov. J. Quantum Electron.* **11**, 4, 548 (1981)].
- [5] P. Kumar, J. Sahariya, A. Soni, K.C. Bhamu. *Mater. Sci. Forum* **90**, 69 (2017).
- [6] S.-H. Ma, Z.-Y. Jiao, X.-Z. Zhang. *J. Mater. Sci.* **47**, 8, 3849 (2012).
- [7] O. Gomis, D. Santamaría-Pérez, R. Vilaplana, R. Luna, J.A. Sans, F.J. Manjón, D. Errandonea, E. Pérez-González, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki. *J. Alloys Comp.* **583**, 70 (2014).
- [8] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjón, D. Santamaria-Perez, D. Errandonea, E. Perez-Gonzalez, J. Lopez-Solano, P. Rodriguez-Hernandez, A. Muñoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki. *J. Appl. Phys.* **113**, 073510 (2013).
- [9] Rishikanta Mayengbam, S.K. Tripathy, G. Palai, S.S. Dhar. *J. Phys. Chem. Solids* **119**, 193 (2018).
- [10] М. Борн, Х. Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток*. ИЛ, М. (1958), 488 с.
- [11] Н.А. Абдуллаев. *ФТП* **48**, 4, 623 (2006). [N.A. Abdullayev. *Phys. Solid State* **48**, 4, 663 (2006)].
- [12] P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni. *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [13] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Gianozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [14] X. Gonze. *Phys. Rev. B* **55**, 10337 (1997).
- [15] 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).
- [16] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys.Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [17] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [18] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [19] Н.А. Абдуллаев. *ФТП* **43**, 4, 697 (2001). [N.A. Abdullayev. *Phys. Solid State* **43**, 4, 727 (2001)].
- [20] З.И. Бадалова, Н.А. Абдуллаев, Г.Х. Аждаров, Х.В. Алигулиева, С.Ш. Кахраманов, С.А. Немов, Н.Т. Мамедов. *ФТП* **53**, 3, 309 (2019). [Z.I. Badalova, N.A. Abdullayev, G.H. Azhdarov, Kh.V. Aliguliyeva, S.Sh. Gahramanov, S.A. Nemov, N.T. Mamedov. *Semiconductors* **53**, 3, 291 (2019)].
- [21] H. Zhai, X. Li, J. Du. *Mater. Transact.* **53**, 7, 1247 (2012).
- [22] S. Wu, S.S. Naghavi, G.H. Fecher, C. Felser. *J. Mod. Phys.* **9**, 4, 775 (2018).
- [23] M. Fuentes-Cabrera. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 10117 (2001).
- [24] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjón, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu. *J. Appl. Phys.* **104**, 063524 (2008).
- [25] J. Xiao-Shu, Y. Ying-Ce, Y. Shi-Min, M. Shu, N. Zhen-Guo, L. Jiu-Qing. *Chin. Phys. B* **19**, 10, 107104 (2010).
- [26] A. Grzechnik, V.V. Ursaki, K. Syassen, I. Loa, I.M. Tiginyanu, M. Hanfland. *J. Solid State Chem.* **160**, 205 (2001).
- [27] D. Errandonea, R.S. Kumar, O. Gomis, F.J. Manjón, V.V. Ursaki I.M. Tiginyanu. *J. Appl. Phys.* **114**, 233507 (2013).
- [28] P.P. Lottici, C. Razzetti. *J. Phys. C* **16**, 3449 (1983).
- [29] З.А. Джахангирли, Т.Г. Керимова, Н.А. Абдуллаев, И.А. Мамедова, Н.Т. Мамедов. *ФТП* **51**, 5, 585 (2017). [Z.A. Jahangirli, T.G. Kerimova, N.A. Abdullayev, I.A. Mamedova, N.T. Mamedov. *Semiconductors* **51**, 5, 556 (2017)].
- [30] З.А. Джахангирли, Т.Г. Керимова, И.А. Мамедова, С.А. Набиева, Н.А. Абдуллаев. *ФТП* **62**, 8, 1270 (2020). [Z.A. Jahangirli, T.G. Kerimova, I.A. Mamedova, S.A. Nabieva, N.A. Abdullayev. *Phys. Solid State* **62**, 8, 1426 (2020)].
- [31] R. Vilaplana, M. Robledillo, O. Gomis, J.A. Sans, F.J. Manjón E. Perez-Gonzalez, J. Lopez-Solano, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki. *J. Appl. Phys.* **113**, 093512 (2013).
- [32] V.V. Ursaki, I.I. Burlakov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, A. Anedda. *Phys. Rev. B* **59**, 1, 257 (1999).
- [33] R. Vilaplana, O. Gomis, F.J. Manjón, H.M. Ortiz, E. Pérez-González, J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, D. Errandonea, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15773 (2013).
- [34] P.P. Lottici, C. Razzetti. *Solid State Commun.* **46**, 9, 681 (1983).
- [35] В.Г. Тютерева, С.И. Скачков, Л.А. Брыснева. *ФТП* **21**, 8, 2236 (1982).
- [36] P.N. Keating. *Phys. Rev. B* **145**, 2, 637 (1966).
- [37] Е. Вильсон, Д. Дешуис, П. Лросс. *Теория колебательных спектров молекул*. Мир, М. (1960), 327 с.
- [38] Т.Г. Керимова, А.Ш. Хидиров, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер. *ФТП* **27**, 5, 1570 (1985).

Редактор Т.Н. Василевская