

Ab initio расчет колебательных спектров AgInSe_2 и AgInTe_2

© А.В. Копытов, А.В. Кособуцкий

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: kosobutsky@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2008 г.)

Выполнен расчет из первых принципов методом линейного отклика фононных спектров и плотностей состояний полупроводниковых кристаллов AgInSe_2 и AgInTe_2 со структурой халькопирита. Вычисленные в центре зоны Бриллюэна частоты согласуются с экспериментальными данными, полученными методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. По величине атомных вкладов в колебательные моды в спектрах AgInSe_2 и AgInTe_2 выделяются три полосы: в области низких и средних частот колебания имеют смешанный характер с примерно равным вкладом от всех подрешеток, далее идут связки оптических фононов, обусловленные соответственно вкладами атомов Ag , C^{VI} и In , C^{VI} ($C^{\text{VI}} = \text{Se}, \text{Te}$). Расположение этих связок позволяет сделать вывод о более сильном взаимодействии $\text{In}-C^{\text{VI}}$ по сравнению со связью $\text{Ag}-C^{\text{VI}}$ в данных кристаллах.

Работа выполнена в рамках программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ 2009–2010 гг., регистрационный номер 2.1.1/1230.

PACS: 63.20.dk, 71.15.Mb, 71.15.Nc

1. Введение

Кристаллы AgInSe_2 и AgInTe_2 принадлежат большому классу соединений со структурой халькопирита $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, имеющих технологически привлекательные свойства для создания различного рода оптоэлектронных приборов. Ряд кристаллов из этой группы, такие как CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , AgGaSe_2 , AgGaTe_2 , являются коммерчески доступными и нашли применение в производстве приборов нелинейной оптики и солнечных элементов. В последнее время практический интерес привлекают и другие соединения данного семейства, в том числе AgInSe_2 и AgInTe_2 . Так, оптические спектры выращенных в виде тонких пленок AgInSe_2 и AgInTe_2 изучались в [1]. Согласно данным этой работы, прямая ширина запрещенной зоны AgInSe_2 и AgInTe_2 составляет 1.21 и 1.16 eV соответственно, что согласуется и с другими данными и характеризует их как подходящие материалы для устройств преобразования солнечной энергии. Этот общий вывод подтверждают прямые исследования фотопроводимости AgInSe_2 [2,3], которые показали наличие хороших фотодиодных характеристик и коэффициента поглощения. В [4,5] были получены оптические функции и спектры фотолюминесценции AgInSe_2 , а также была рассчитана методом эмпирического псевдопотенциала его зонная структура. В [6] проводились рентгеноструктурные исследования AgInTe_2 , а в [7–9] был определен набор его электрических и тепловых свойств.

С экспериментальной стороны колебательное строение AgInSe_2 и AgInTe_2 изучалось лишь в нескольких работах: [10,11] для AgInSe_2 и [10–12] в случае AgInTe_2 . В работе [10] оба рассматриваемых кристалла изучались методом инфракрасной (ИК) спектроскопии; авторы [11] сделали попытку определения неизвестных частот через известные, основываясь на связи колебательных мод

симметрии E , B_1 и B_2 с колебаниями решетки сфалерита; в [12] был измерен спектр комбинационного (КР) рассеяния света поликристаллического образца AgInTe_2 .

Помимо экспериментальных в литературе имеются два теоретических исследования динамики решетки данных соединений [13,14], которые выполнялись в рамках феноменологического подхода. В [13] впервые были рассчитаны фононные спектры и плотности состояний AgInSe_2 и AgInTe_2 в модели жестких ионов, в [14] выполнен расчет длинноволновых колебаний AgInSe_2 в модели короткодействующего силового поля. Цель настоящей работы состоит в исследовании фононных спектров AgInSe_2 и AgInTe_2 с использованием современных высокоэффективных расчетных методов, основанных на формализме теории функционала плотности.

2. Метод расчета

Выполненные нами вычисления фононных мод опираются на метод линейного отклика (DFPT [15]) и метод псевдопотенциала с использованием базиса плоских волн, численно реализованные в пакете PWscf [16]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках приближения локальной плотности.

Как известно, точность расчета электронных и динамических свойств зависит от точности представления одноэлектронных волновых функций. Такие элементы, как In , Se и Te , входящие в состав изучаемых соединений, в силу протяженного характера своих валентных орбиталей не требуют большого количества плоских волн для удовлетворительно точного разложения кристаллических орбиталей. Однако соединения семейства $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ характеризуются существенной гибридизацией d -состояний атомов первой группы (Ag или Cu) с p -состояниями аниона и поэтому требуют

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные структурные параметры AgInSe₂, AgInTe₂

Параметры решетки	AgInSe ₂				AgInTe ₂			
	Теория	Эксперимент			Теория	Эксперимент		
		[21]	[22]	[2]		[21]	[23]	[6]
a , Å	6.017	6.106	6.104	6.137	6.361	6.406	6.443	6.262
c , Å	11.752	11.717	11.719	11.816	12.567	12.56	12.636	12.897
u	0.250	—	0.258	—	0.242	—	0.259	—

явного учета сильно локализованных $4d$ -состояний Ag или $3d$ -состояний Cu. Как показано в [17,18] на примере CuInS₂, CuAlSe₂, при использовании сохраняющих норму псевдопотенциалов для получения хорошего уровня сходимости динамических параметров требуется увеличение энергии обрезки плоских волн E_c до 90 Ry. В этих работах частоты CuInS₂ и CuAlSe₂ были вычислены только в точке Γ — центре зоны Бриллюэна (ЗБ). Наши тестовые расчеты показали, что высокая симметрия точки Γ дает возможность с использованием величины $E_c = 90$ Ry проводить фононные расчеты в длинноволновом пределе с приемлемыми вычислительными затратами, однако полный расчет дисперсионной зависимости соединений типа $A^I B^III C^VI$ с применением сохраняющих норму псевдопотенциалов является довольно трудоемким.

С целью снижения требований к вычислительным ресурсам, а также благодаря возможности пакета PWscf проводить расчеты с псевдопотенциалами разного типа мы остановились на использовании ультрамягкого (не сохраняющего норму) псевдопотенциала для Ag и сохраняющих норму псевдопотенциалов для In, Se и Te, полученных по методу [19] с учетом поправок на нелинейность обменно-корреляционного потенциала [20] (NLCC). Такой выбор позволил резко уменьшить величину E_c при сохранении высокого уровня точности и ограничиться в разложении электронных волновых функций плоскими волнами с кинетической энергией до $E_c = 35$ Ry.

Помимо энергии обрезки точность вычисления фононных частот из первых принципов контролируется таким параметром, как число специальных точек, используемых для суммирования по ЗБ. В наших расчетах использовалась k -сетка $4 \times 4 \times 4$ (со сдвигом от начала координат), что соответствует 11 точкам в неприводимой части ЗБ. Метод Фурье-интерполяции [15] позволяет посредством расчета динамических матриц в некотором наборе точек ЗБ получить силовые постоянные в реальном пространстве и затем использовать их для расчета фононных мод в произвольных точках ЗБ. Качество полученной таким образом дисперсионной зависимости обусловлено только числом точек так называемой q -сетки. В настоящих расчетах, так же как и при интегрировании по ЗБ, использовалась высокоэффективная q -сетка $4 \times 4 \times 4$ (без сдвига от начала координат).

Как показали вычисления с энергией обрезки, доведенной до 100 Ry, описанные выше параметры обеспечивают весьма хорошую сходимость фононных частот в точке Γ в пределах 1 cm^{-1} для двух нижних и 0.3 cm^{-1} для всех остальных колебательных мод.

3. Обсуждение результатов

Как известно, тетрагональная объемноцентрированная решетка халькопирита характеризуется тремя параметрами: постоянными решетки a , c и безразмерным параметром смещения анионов u , который определяется с помощью выражения $u = 1/4 + (d_{I-VI}^2 - d_{III-VI}^2)/a^2$, где d_{I-VI} , d_{III-VI} — длины связей между атомами соответствующих групп. Для идеальной структуры выполняются равенства $\gamma = c/a = 2$ и $u = 1/4$. Перед расчетом колебательных мод AgInSe₂ и AgInTe₂ была проведена предварительная полная оптимизация структуры по атомным позициям и постоянным решетки. Полученные теоретические значения параметров решетки приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, среди экспериментальных результатов наблюдаются заметные различия, оптимизированные параметры наиболее близки к данным [21,22].

Элементарная ячейка халькопирита содержит восемь атомов; таким образом, в колебательном спектре имеется 24 ветви. Группа D_{2d} , описывающая точечную симметрию халькопирита, имеет пять неприводимых представлений: четыре однократных (A_1 , A_2 , B_1 , B_2) и одно двукратное E . Теоретико-групповой анализ дает следующий вид разложения колебательного представления по неприводимым представлениям группы D_{2d} в точке Γ : $\Gamma_{\text{tot}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$. С учетом того, что акустические колебания преобразуются по неприводимым представлениям B_2 и E , для одних оптических колебаний за вычетом акустических получаем разложение в виде $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$. В КР-спектрах активность проявляют все моды, кроме A_2 , тогда как в ИК-спектрах — лишь моды с симметрией B_2 и E .

В табл. 2 представлены рассчитанные в центре ЗБ при оптимизированных параметрах решетки фононные частоты с учетом расщепления полярных мод B_2 и E на продольные (LO) и поперечные (TO) компоненты. В этой таблице мы сравниваем наши результаты с результатами работы [10], в которой были измерены поляризованные ИК-спектры в области $10\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

Таблица 2. Частоты оптических фононов (cm^{-1}) в точке Г зоны Бриллюэна

Симметрия	AgInSe ₂		AgInTe ₂	
	Теория	Эксперимент [10]	Теория	Эксперимент [10]
A ₁	171		128	
A ₂	186		136	
	165		128	
B ₁	208		171	
	136		126	
	57		54	
B ₂ (LO/TO)	226/209	233/208	178/167	181/168
	174/165	161/149	152/147	136/131
	48/47	43/41	47/46	44/44
E (LO/TO)	221/209	231/215	178/169	181/173
	207/201	212/200	168/166	-/166
	176/172	162/153	151/149	138/130
	124/123	111/106	116/116	-/-
	62/62	62/60	53/53	43/42
	28/28	-/-	31/31	-/-

Сопоставление теоретических и экспериментальных частот показывает в целом удовлетворительное согласие между двумя наборами данных. Теоретические частоты наиболее близки к экспериментальным в нижней и верхней части спектра, тогда как для некоторых колебательных мод симметрии B₂ и E в средней части спектра наблюдается завышение до 19 cm^{-1} относительно результатов, полученных в [10]. Отметим, однако, что опытные данные могут демонстрировать довольно значительный разброс, что и наблюдается во многих соединениях группы A¹B^{III}C₂^{VI} [11]. Поэтому вопрос о степени близости полученных нами результатов к экспериментальным требует более тщательного анализа и сравнения с возможно большим их количеством.

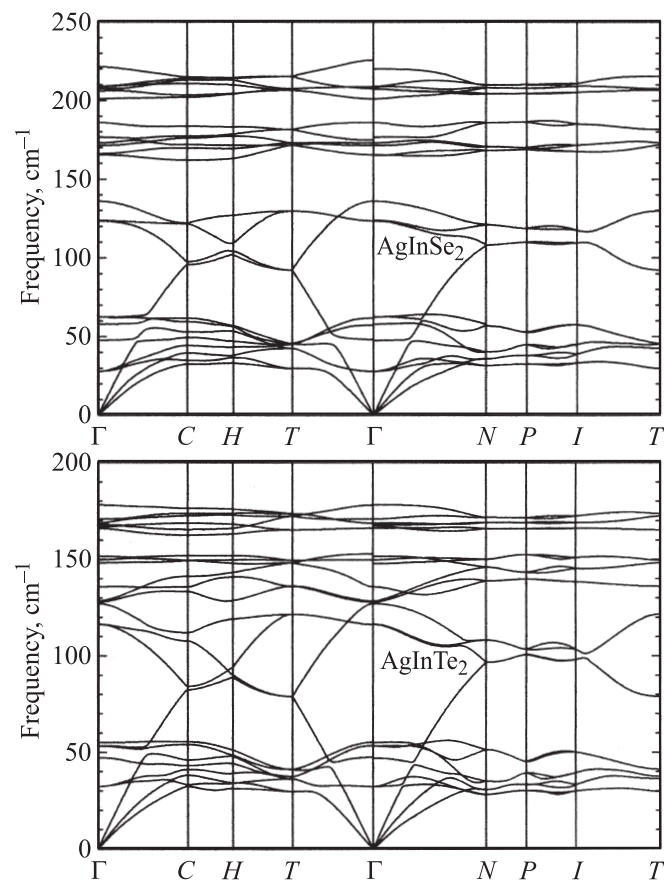
Тем не менее, систематическое завышение или занижение фононных частот при расчетах в рамках теории функционала плотности ранее уже отмечалось и является характерной особенностью расчетов из первых принципов. Как показано в [24], причиной завышения (занижения) фононных мод является использование приближения локальной плотности (обобщенного градиентного приближения) при описании обменно-корреляционного взаимодействия.

Насколько нам известно, кроме [10] некоторые экспериментальные данные по фононным частотам объемного AgInTe₂ имеются только в работе [12], где был получен неполяризованный КР-спектр поликристаллического AgInTe₂. Высокий пик при 122 cm^{-1} , как предполагается в [12], вызван рассеянием на полнометричных колебаниях A₁, что близко к рассчитанному нами значению 128 cm^{-1} . Пики при 181 и 168 cm^{-1} , очевидно, относятся к колебаниям симметрии B₂ или E (табл. 2). Интерес представляет происхождение пика

при 140 cm^{-1} , обнаруженного в КР-спектре [12]. Авторы [12] рассматривают две возможности и полагают, что он обусловлен колебаниями E или B₁. Действительно, в ИК-спектре [10] проявляют активность колебания симметрии E при 138 cm^{-1} , тогда как полученные теоретические частоты (табл. 2) мод B₁ довольно далеки от 140 cm^{-1} , поэтому последний вариант можно исключить из рассмотрения. В то же время из наших данных видно, что вычисленная частота верхней моды A₂ имеет близкое значение 136 cm^{-1} , поэтому помимо первого варианта мы можем также предположить связь этого пика с колебаниями типа A₂.

Заметим, что теоретико-групповой анализ запрещает появление колебаний симметрии A₂ в КР-спектрах идеальных кристаллов с решеткой халькопирита, но этот запрет может быть снят для дефектной структуры. В этом случае дополнительное рассеяние будет приводить к активации мод A₂ и обнаружению их в эксперименте, как было показано в [25,26] при анализе экспериментальных данных для ZnSnP₂ и CuGaTe₂ и в [27] при сравнении опытных данных и результатов точных *ab initio* расчетов для LiGaTe₂. Знание точного значения частот мод A₂ может помочь определить качество выращенного кристалла, что важно для практических приложений.

Перейдем к анализу дисперсионной зависимости $\omega(\mathbf{k})$ изучаемых соединений. На рис. 1, 2 представлены вычисленные вдоль симметричных линий фононные спектры

**Рис. 1.** Фононные спектры кристаллов AgInSe₂ и AgInTe₂.

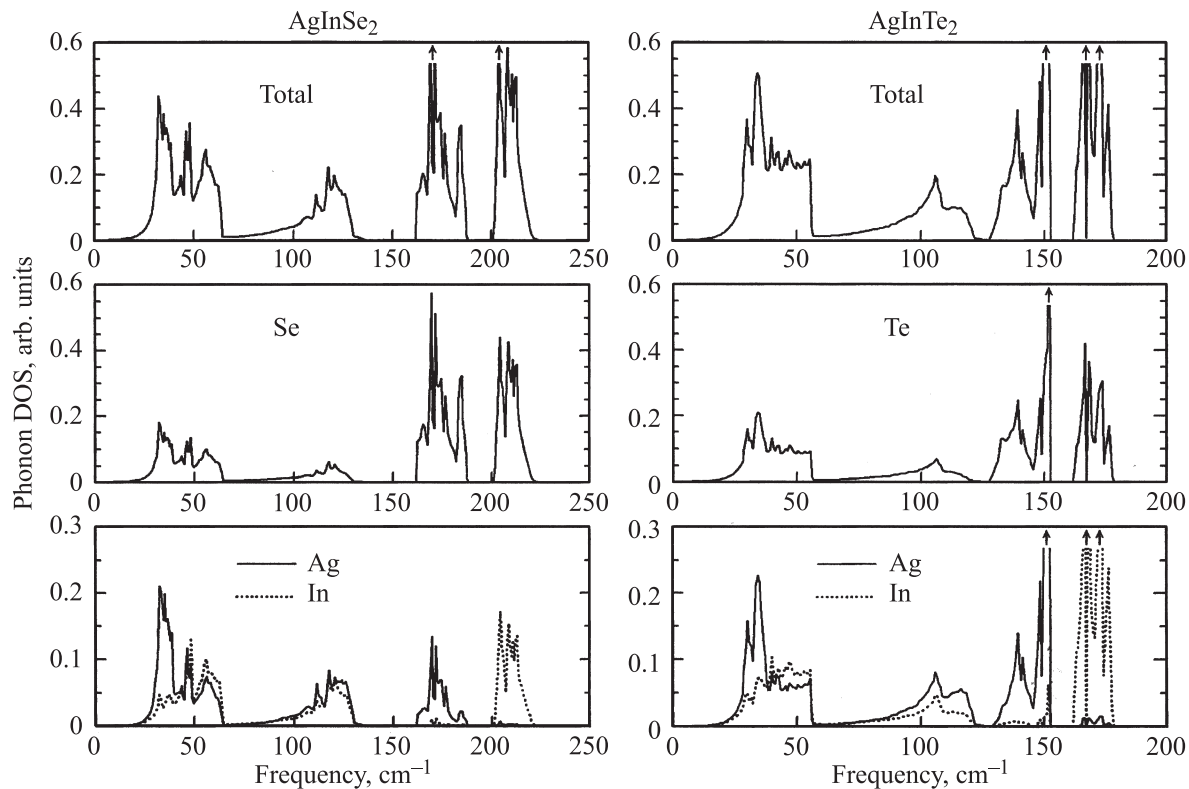


Рис. 2. Полные и парциальные плотности фоновых состояний AgInSe_2 и AgInTe_2 .

и плотности состояний. Из полученных результатов следует, что фоновый спектр AgInSe_2 состоит из трех полос. Нижние моды с частотами до 136 cm^{-1} имеют смешанный характер с приблизительно равным вкладом атомов Ag, In и Se. В следующих двух полосах такого равенства вкладов уже не наблюдается: моды диапазона $165\text{--}186 \text{ cm}^{-1}$ преимущественно обусловлены колебаниями атомов Ag и Se, тогда как в модах самого верхнего интервала $201\text{--}226 \text{ cm}^{-1}$ доминируют колебания атомов In и Se.

Для спектра AgInTe_2 характерно наличие двух разрешенных частотных интервалов: до 152 и $166\text{--}178 \text{ cm}^{-1}$. При этом, так же как и в случае AgInSe_2 , колебания с частотами до 126 cm^{-1} являются смешанными, тогда как моды интервалов $126\text{--}152$ и $166\text{--}178 \text{ cm}^{-1}$ обусловлены вкладами Ag, Te и In, Te соответственно. Как видно из непосредственного сравнения изображенных на рис. 1 спектров, наиболее близкий вид дисперсионная зависимость для двух кристаллов обнаруживает именно в области смешанных колебаний. Заметим, что в фоновом спектре кристалла LiInTe_2 , рассчитанном в [27], также имеется выделенный интервал мод, обусловленных колебаниями In–Te, причем как диапазон частот ($163\text{--}180 \text{ cm}^{-1}$), так и характер дисперсионной зависимости практически такие же, как и в случае AgInTe_2 , что подтверждает независимость от катиона группы I. Иначе обстоит ситуация с полосой колебаний Li–Te, которая в силу малой массы атома Li расположена гораздо выше полос Ag–Te и In–Te — в интервале

$329\text{--}351 \text{ cm}^{-1}$. В соединениях AgInSe_2 и AgInTe_2 массы катионов очень близки, поэтому из выполненного анализа атомных вкладов в колебания различных частотных диапазонов можно сделать общий вывод о более слабой связи Ag–Se (Ag–Te) по сравнению со связью In–Se (In–Te) в этих кристаллах.

Графики плотности фоновых состояний в обоих соединениях имеют качественно подобный вид (рис. 2). Общие особенности — наличие слабо меняющейся плотности состояний в областях $65\text{--}110 \text{ cm}^{-1}$ (AgInSe_2), $55\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ (AgInTe_2) и резкие пики при $\omega > 150 \text{ cm}^{-1}$ — определены строением колебательного спектра $\omega(\mathbf{k})$: большой величиной дисперсии в двух первых указанных интервалах и малой для верхних ветвей (рис. 1). Как видно из сравнения парциальных вкладов, при переходе от AgInSe_2 к AgInTe_2 значительно возрастает вклад Ag и In в верхних связках оптических фононов, это является естественным следствием увеличения амплитуд колебаний атомов при снижении их частот.

Выполненные нами расчеты для AgInSe_2 интересно сравнить с расчетами [28] в рамках так называемого „прямого метода“ для изоструктурного CuInSe_2 . Верхняя граница частот CuInSe_2 , согласно [28], находится при несколько более высоком значении 244 cm^{-1} , но оба спектра имеют качественное сходство в области низких частот, которое можно ожидать из близости кристаллохимического строения. Мы не обнаружили для AgInSe_2 никакого аномального поведения акустиче-

ских ветвей вблизи центра ЗБ, которое присутствует в спектре CuInSe_2 [28] и связано с недостаточным размером суперячейки, рассматривавшейся в этой работе. Высокая точность расчета дисперсионной зависимости в нашей работе обеспечена использованием при вычислении матриц силовых постоянных q -сетки $4 \times 4 \times 4$ в обратном пространстве, что соответствует учету в прямом пространстве взаимодействий атомов в суперячейке, имеющей объем в 64 раза больше, чем исходная элементарная ячейка, и содержащей, таким образом, 512 атомов.

Наибольшая разница имеется в верхней части спектра, где для CuInSe_2 не наблюдается такого, как в AgInSe_2 , разделения колебательных ветвей на две отдельные полосы, тем не менее все же прослеживаются разные величины вкладов атомов In и Cu: в верхних модах доминируют колебания In–Se, тогда как в модах, расположенных ниже, сильнее проявляются колебания Cu–Se. Как показывают наши расчеты, аналогичное поведение демонстрирует спектр AgInSe_2 . Очевидно, возникновение щели между полосами колебаний атомов групп III, VI и I, VI при переходе от CuInSe_2 к AgInSe_2 обусловлено большей массой атома Ag по сравнению с массой атома Cu, а также более слабым взаимодействием Ag–Se.

4. Заключение

В настоящей работе на основе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности выполнено моделирование колебательных спектров кристаллов AgInSe_2 и AgInTe_2 , кристаллизующихся в структуру халькопирита. Сравнение рассчитанных в центре зоны Бриллюэна частот с имеющимися экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласие. Наибольшая близость имеется для нижне- и верхнечастотных мод, тогда как в средней части спектра наблюдается отклонение наших результатов в большую сторону от экспериментальных данных. У этого отклонения могут быть две причины: неточность экспериментальных данных, обусловленная дефектами структуры, особенностями измерений и т.д., а также известный эффект от использованного нами в расчетах приближения локальной плотности.

Как следует из полученных дисперсионных кривых и графиков плотности состояний, фоновый спектр AgInSe_2 состоит из трех интервалов разрешенных частот. Две верхние связки оптических фононов, обусловленные колебаниями Ag–Se и In–Se соответственно, отделены друг от друга и от нижнего интервала колебательных мод смешанной природы запрещенными интервалами. Аналогичное по вкладам атомов разного типа строение имеет спектр AgInTe_2 . При переходе от Se-содержащего соединения к Te-содержащему происходит понижение верхних колебательных мод, при этом заметно меняется сам вид дисперсионных кривых, отвечающих колебаниям с преимущественными вкладами от Ag и аниона (Te). Это понижение связано

с увеличением массы аниона, а также с ослаблением химической связи в AgInTe_2 по сравнению с AgInSe_2 .

Список литературы

- [1] A. El-Korashy, M.A. Abdel-Rahim, H. El-Zahed. *Thin Solid Films* **338**, 207 (1999).
- [2] M.C. Santhosh Kumar, B. Pradeep. *Vacuum* **72**, 369 (2004).
- [3] H. Mustafa, D. Hunter, A.K. Pradhan, U.N. Roy, Y. Cui, A. Burger. *Thin Solid Films* **515**, 7001 (2007).
- [4] S. Ozaki, S. Adachi. *Phys. Status Solidi A* **203**, 2919 (2006).
- [5] K. Kishigui, K.Abe, G. Murakami, Y. Shim, K. Yoshino, K. Wakita. *Thin Solid Films* **517**, 1445 (2008).
- [6] M. Díaz, L.M. de Chalbaud, V. Sagredo, T. Tinoco, C. Pineda. *Phys. Status Solidi B*, **220**, 281 (2000).
- [7] C. Bellabarba. *Mater. Lett.* **36**, 299 (1998).
- [8] P. Kistaiah, K.S. Murthy. *J. Phys. D* **18**, 861 (1985).
- [9] C. Bellabarba, S.M. Wasim. *Phys. Status Solidi A* **66**, K 105 (1981).
- [10] G. Kanellis, K.Kampas. *Mater. Res. Bull.* **13**, 9 (1978).
- [11] F.W. Ohrendorf, H. Haeuseler. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 339 (1999).
- [12] A. Jagomägi, J. Krustok, J. Raudoja, M. Grossberg, I. Oja, M. Krunks, M. Danilson. *Thin Solid Films* **480/481**, 246 (2005).
- [13] А.В. Копытов, А.С. Поплавной. *Изв. вузов. Физика* **25**, 10, 124 (1982).
- [14] F.W. Ohrendorf, H. Haeuseler. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 351 (1999).
- [15] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [16] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. <http://www.pwscf.org/>.
- [17] R. Eryigit, C. Parlak, R. Eryigit. *Eur. Phys. J. B* **33**, 251 (2003).
- [18] T. Gürel, R. Eryigit. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 1413 (2006).
- [19] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [20] S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [21] J.L. Shay, J.N. Vernick. *Ternary Chalcopyrite semiconductors*. Pergamon Press, N.Y. (1975). 244 p.
- [22] P. Benoit, P. Charpin, R. Lesueur, C. Djega-Mariadassou. *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **19**, 3, 85 (1980).
- [23] A.M. Moustafa, E.A. El-Sayad, G.B. Sakr. *Cryst. Res. Technol.* **39**, 266 (2004).
- [24] F. Favot, A. Dal Corso. *Phys. Rev. B* **60**, 11 427 (1999).
- [25] A.M. Mintairov, N.A. Sadchikov, T. Sauncy, M. Holtz, G.A. Seryogin, S.A. Nikishin, H. Temkin. *Phys. Rev. B* **59**, 15 197 (1999).
- [26] C. Rincón, S.M. Wasim, G. Marín, E. Hernández, J. Galibert. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 847 (2001).
- [27] A.V. Kosobutsky, Yu.M. Basalaeв, A.S. Poplavnoi. *Phys. Status Solidi B* **246**, 364 (2009).
- [28] J. Łażewski, K. Parlinski, B. Hennion, R. Foubert. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 9665 (1999).