

Расчеты из первых принципов дисперсии фононов в CdGa₂Se₄

© З.А. Джахангирли^{1,2}, Т.Г. Керимова¹, Н.А. Абдуллаев¹, И.А. Мамедова¹, Н.Т. Мамедов¹

¹ Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет, AZ-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: taira-kerimova@mail.ru; sahanzakir@yahoo.com

(Получена 20 октября 2016 г. Принята к печати 28 октября 2016 г.)

Методом функционала плотности рассчитана плотность фононных состояний и дисперсия фононов в зоне Бриллюэна. Построены смещения атомов в элементарной ячейке для колебаний *A*, *B* и *E* симметрий. Рассчитанные частоты оптических фононов согласуются с экспериментально определенными частотами из спектров ИК поглощения и КРС. В плоскости *xу* наблюдается пересечение низкочастотных оптических фононов с акустическими фононами.

DOI: 10.21883/FTP.2017.05.44410.8345

1. Введение

Соединения $A^2B_2C_4^6$ (*A* — Zn, Cd; *B* — In, Ga; *C* — S, Se, Te), кристаллизующиеся в пространственной группе S_4^2 , являются кристаллохимическими аналогами соединений, кристаллизующихся в структуре сфалерита и халькопирита. Для этих соединений характерны оптическая анизотропия, двулучепреломление, значительные величины коэффициентов нелинейной восприимчивости, высокая фоточувствительность, яркая люминесценция. Наличие указанных свойств в сочетании со значительными величинами ширины запрещенной зоны выдвигают эти соединения в ряд перспективных материалов для использования в полупроводниковом приборостроении [1,2]. Поэтому исследования физических свойств этих соединений являются 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 точке Γ зоны и фонон-электронном, фонон-фононном взаимодействиях и др.

Оптические фононы в CdGa₂Se₄ исследованы в работах [3–5] методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света.

В настоящей работе представлены результаты расчета из первых принципов плотности фононных состояний и дисперсии фононов в высокосимметричных точках и линиях зоны Бриллюэна CdGa₂Se₄.

2. Кристаллическая структура CdGa₂Se₄ и метод расчета

CdGa₂Se₄ является кристаллохимическим аналогом соединений, кристаллизующихся в структурах сфалери-

та (*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, определенные рентгенографически, и длины межатомных связей, вычисленные по [6] в CdGa₂Se₄, приведены в табл. 1. Длина межатомной связи $d(A-C)$ превышает значение длины $d(B-C)$. Последнее свидетельствует о ионно-ковалентном характере химической связи [7].

В элементарной ячейке в CdGa₂Se₄ имеется 7 атомов. Координаты атомов следующие: Cd(0, 0, 0), Ga₁(1/2, 1/2, 0)*a*, Ga₂(0, 1/2, $\eta/2$)*a*, Se₁(*x*, *u*, $z\eta$)*a*, Se₂(1 – *x*, 1 – *y*, $z\eta$)*a*, Se₃(1/2 + *x*, 1/2 – *y*, (1/2 – *z*) η)*a*, Se₄(1/2 – *x*, 1/2 + *y*, (1/2 – *z*) η)*a*.

Вычисления проводились методом функционала плотности в приближении линейного отклика с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам с помощью пакета программ ABINIT [8]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности по схеме [9]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Хартвигсена–Гоэддекера–Хаттера (HGH) [10]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с энергией до 80 Ry, которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Интегрирование по 3В осуществлено разбиением 4 × 4 × 4 согласно схеме Монкхорста–Пака [11]. Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находились из условия минимизации сил Геллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Процесс минимизации осу-

Таблица 1. Значения параметров решетки и длин межатомных связей в CdGa₂Se₄

<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>d</i> (<i>A</i> – <i>C</i>), Å	<i>d</i> (<i>B</i> – <i>C</i>), Å
5.573	10.756	1.873	2.492	2.282

шестьдесят до тех пор, пока модули сил не оказывались меньше 10^{-7} Хартри/Бор.

Динамика решетки рассчитана по DFPT (Density Functional Perturbation Theory) [12–14].

3. Дисперсия и плотность фононных состояний в CdGa_2Se_4

Как отмечалось выше, в элементарной ячейке исследуемых соединений имеется 7 атомов, соответственно колебательный спектр состоит из 21 решеточной моды и описывается следующими неприводимыми представлениями:

$$\Gamma = 3A(\text{КР}) + 6B(\text{ИК, КР}) + 6E(\text{ИК, КР}). \quad (1)$$

В спектрах комбинационного рассеяния разрешены 3 моды симметрии A , а 5 мод симметрии B и 5 мод симметрии E разрешены как в спектрах инфракрасного поглощения, так и спектрах комбинационного рассеяния света. Одна мода симметрии B и одна двукратно-вырожденная мода E являются акустическими. На рис. 1 представлены рассчитанные смещения атомов в элементарной ячейке для колебаний A , B и E симметрии. Как видно из рис. 1, a , полностью симметричные колебания типа A связаны со смещениями атомов анионной подрешетки вдоль кристаллографических осей x , y , z . Атомы катионной подрешетки не принимают участия в колебаниях. Колебания типа B (рис. 1, b) связаны со смещениями атомов катионной подрешетки относительно анионной подрешетки вдоль тетрагональной оси c . Двукратно-

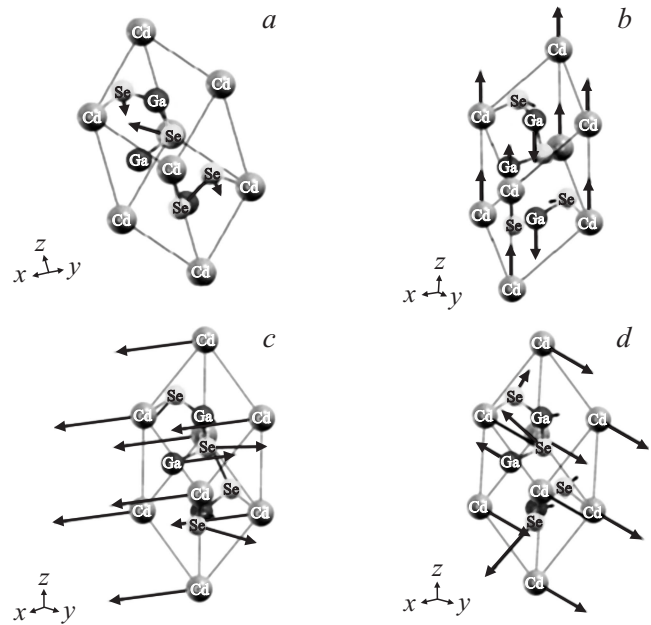


Рис. 1. Рассчитанные смещения атомов в элементарной ячейке для колебаний A , B и E симметрий в CdGa_2Se_4 .

Таблица 2. Экспериментально определенные и вычисленные частоты оптических фононов в CdGa_2Se_4

Симметрия	Расчет	ω , cm^{-1} ИК [4]	ω , cm^{-1} КРС [5]	ω , cm^{-1} [3]
$B_1(\text{LO})$	257.98	275	275	286
$B_2(\text{LO})$	210.41	225	247	237
$B_3(\text{LO})$	197.49	198	225	202
$B_4(\text{LO})$	123.29	125	125/127	127
$B_5(\text{LO})$	76.03	122	75	78
$E_{1x}(\text{LO})$	266.45	274	278	262
$E_{1y}(\text{LO})$	246			
$E_{2x}(\text{LO})$	239	242	242	241
$E_{2y}(\text{LO})$	232			
$E_{3x}(\text{LO})$	184.35	180	181	178
$E_{3y}(\text{LO})$	179			
$E_{4x}(\text{LO})$	103.08		104.4	107
$E_{4y}(\text{LO})$	102			
$E_{5x}(\text{LO})$	68		67.6	70
$E_{5y}(\text{LO})$	66			
A_1	199.8		266	210
A_2	184		189.9	188
A_3	138		140	141

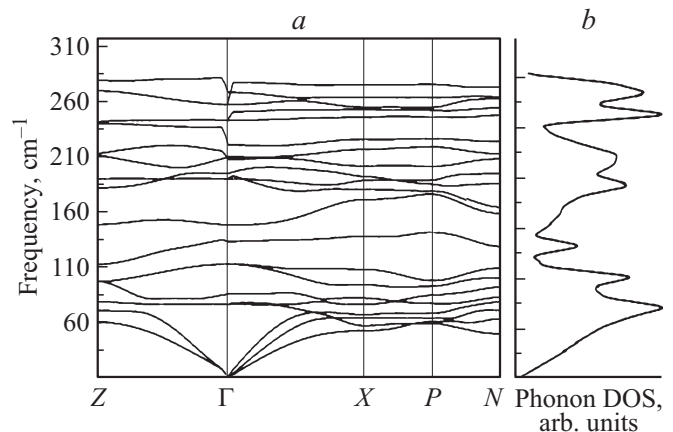


Рис. 2. Дисперсия фононов (a) и фононная плотность состояний (b) в CdGa_2Se_4 .

вырожденные моды E_x и E_y связаны со смещениями атомов катионной подрешетки вдоль кристаллографических осей x и y соответственно — это моды E_{1x} , E_{2x} ... (рис. 1, c и d). В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные частоты симметрии A , B и E . Видно, что наблюдается хорошее согласие между вычисленными и экспериментально определенными частотами. Исключение составляют моды симметрии B_1 и E_{1x} симметрии. Различия между рассчитанными и экспериментальными частотами незначительно (5–6%).

На рис. 2 представлены дисперсия фононов в зоне Бриллюэна (a) и спектр плотности фононных состояний (b) в CdGa_2Se_4 . Из рис. 2, b видно, что спектр фононных состояний состоит из трех областей:

50–125, 180–280 см^{-1} с высокой плотностью состояний и 120–180 см^{-1} с малой плотностью состояний в CdGa_2Se_4 . 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 тетрагональной оси c .

Однако 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 в плоскости $xу$. Следует отметить, что этот результат подтвержден экспериментально в работе [15].

Таким образом, из вышеизложенного следует, что в плоскости $xу$ фонон-фононное взаимодействие более значительно, чем вдоль тетрагональной оси c . Экспериментально наблюдаемые частоты в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света и вычисленные частоты оптических фононов хорошо согласуются (табл. 2).

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 постоянной. В CdGa_2Se_4 эти расщепления в точке Γ проявляются как разрывы фононных мод, которые хорошо видны на рис. 2, *a*.

4. Заключение

Методом функционала плотности в приближении линейного отклика псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам с помощью пакета программ ABINIT рассчитана плотность и дисперсия оптических фононов в зоне Бриллюэна CdGa_2Se_4 . Построены смещения атомов в кристаллической решетке для колебаний типа A , B и E симметрий. Рассчитанные значения фононов удовлетворительно согласуются с экспериментально определенными значениями частот из спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света.

Из анализа спектров дисперсии фононов установлено, что вдоль тетрагональной оси фонон-фононное взаимодействие практически отсутствует. Однако в направлении $\Gamma-X-P-N$ имеет место пересечение низкочастотных оптических фононов с акустическими ветвями фононов. Следовательно, в плоскости $xу$ имеет место значительное фонон-фононное взаимодействие.

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

Список литературы

- [1] A.N. Gevorgiani, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu. *Semiconductors*, **19**, 193 (1985).
- [2] I.S. Yahia, M. Fadel, G.B. Sakr, F.Y. Hanoglu, S.S. Shenouda, W.A. Faroog. *J. Alloys Compd.*, **509**, 4414 (2011).
- [3] R. Bacewicz, Y.P. Lottici, R. Rozetti. *J. Phys. C*, **12**, 3603 (1979).
- [4] T.G. Kerimova, R.X. Nani, E.Yu. Salaev, V.Ya. Shteinshriber. *Semiconductors*, **21**, 1961 (1979).
- [5] Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Н.Г. Дервишов, А.Ш. Хидиров, Ш.Н. Эфендиев. *ФТТ*, **23**, 638 (1981).
- [6] S.C. Abrahams, U.I. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **55**, 796 (1974).
- [7] Г.Г. Гусейнов, Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани, Э.Ю. Салаев. *Изв. АН АзССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук*, **4**, 59 (1980).
- [8] 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).
- [9] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [10] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B*, **58**, 3641 (1998).
- [11] H. Monkhorst, J. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [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] T.G. Kerimova, N.A. Abdullayev, L.Y. Kengerlinski, I.A. Mamedova, N.I. Ibragimov. *Physica Status Solidi C*, **12**, 789 (2015).

Редактор Г.А. Оганесян

Ab initio calculations of photon dispersion in CdGa_2Se_4

Z.A. Dzhakhangirli^{1,2}, T.G. Kerimova¹,
N.A. Abdullayev¹, I.A. Mamedova¹, N.T. Mamedov¹

¹ Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan
² Azerbaijan Technical University,
Az-1073 Baku, Azerbaijan

Abstract By the method of density function the phonon states density and phonons dispersion in Brillouin zone is calculated. For A , B and E symmetry vibrations the moving of atoms in the unit of cell is constructed. Optical phonons frequencies in the centre of Brillouin zone are in good agreement with experimentally obtained values from IR absorption and combinational scattering of light spectra. In a ab plane the crossing of dispersion curves of low-frequency optical phonons with the acoustic ones is observed.