

02

## Динамика решетки и электронные свойства нелинейного кристалла $BaGa_2GeS_6$ : комбинационное рассеяние, ИК отражение и расчет *ab initio*

© С.А. Климин<sup>1</sup>, Б.Н. Маврин<sup>1,¶</sup>, И.В. Будкин<sup>1</sup>, В.В. Бадиков<sup>2</sup>, Д.В. Бадиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН,  
108840 Троицк, Москва, Россия

<sup>2</sup> Кубанский государственный университет, Лаборатория высоких технологий,  
350040 Краснодар, Россия

¶ e-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

В окончательной редакции 25.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Получены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света и ИК отражения кристалла  $BaGa_2GeS_6$  с разупорядочением атомов Ga и Ge, занимающих одну и ту же кристаллографическую позицию. Спектры ИК отражения обрабатывались методом дисперсионного анализа. Вычислены дисперсия фононов, плотность фононных состояний, электронная зонная структура и парциальные плотности электронных состояний в приближении DFT, используя метод алхимического потенциала для разупорядоченных атомов Ga и Ge. Найдено, что в колебательных спектрах валентные колебания отделены от деформационных мод щелью около  $100\text{ cm}^{-1}$ , а в зонной структуре кристалла имеется непрямая энергетическая щель.

**Ключевые слова:** нелинейные кристаллы, динамика решетки, комбинационное рассеяние, ИК отражение.

DOI: 10.21883/OS.2019.07.47925.66-19

### Введение

Разработка эффективных лазерных источников света в ИК области спектра требует синтеза новых нелинейных материалов, работающих в этой области [1]. Особое место в этом ряду занимают халькогениды в силу того, что при обладании хорошими нелинейными характеристиками они имеют короткий фонный спектр и соответственно более широкий спектральный интервал прозрачности для длинных световых волн [2]. В частности, большое внимание привлекают барийсодержащие сульфиды и селениды [3–5]. Кристаллы  $BaGa_2GeS_6$  (BGGs), выращенные совсем недавно [6], обладают прекрасными нелинейными характеристиками [7,8], сравнимыми с коммерческими кристаллами (например,  $AgGaS_2$ ), в то же время они более стабильны химически, имеют большую энергетическую щель и, таким образом, являются перспективными для спектроскопических применений в видимой, ближней ИК и ИК областях спектра ( $0.38\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ ) [8].

Исследование колебательных и электронных свойств кристаллов BGGs осложнено его структурными особенностями. Кристалл принадлежит тригональной системе, пространственная группа  $R3(C_3^4)$ , параметры решетки  $a = 9.602\text{ }\text{Å}$ ,  $c = 8.6889\text{ }\text{Å}$ , одна формульная единица в ячейке [6–8]. Особенностью структуры является тот факт, что галлий и германий делят одну и ту же структурную позицию в соотношении 2:1. Разупорядочение в галлий-германиевой подрешетке приводит к трудностям как интерпретации спектров из-за возможного наруше-

ния правил отбора, так и их теоретического анализа. Ранее [6] расчет зонной структуры BGGs проводился путем усреднения трех упорядоченных структур с положением атома Ge в одной из трех позиций. Однако при этом симметрия кристалла понижалась до триклинной сингонии.

В настоящей работе впервые представлены поляризованные спектры КРС и ИК отражения кристалла BGGs, а также проведены первопринципные вычисления колебательных спектров и электронной структуры кристалла в гексагональной сингонии, применив метод среднего алхимического псевдопотенциала для галлий-германиевой подрешетки.

### Методы эксперимента и расчета

#### Синтез и выращивание монокристаллов

Для синтеза BGGs использовались чистые химические элементы: Ba (99.9%), Ga (99.999%), Ge (99.999%) и S (99.999%). При синтезе BGGs из элементарных элементов Ba, Ga, Ge и S в результате неконтролируемой бурной реакции между элементами происходит выделение огромного количества тепла, повышение парциального давления серы и взрыв ампулы. Для уменьшения тепловыделения при реакции элементов в кварцевую ампулу загружались предварительно синтезированные бинарные соединения  $BaS$ ,  $Ga_2S_3$  и  $GeS_2$  в мольном соотношении 1:1:1. Кювета откачивалась на вакуумном посту до  $10^{-6}\text{ mbar}$  и отпаивалась с помощью

газовой горелки. Ампула нагревалась до  $1000^\circ\text{C}$ . Расплав выдерживался при этой температуре в течение 16 h и перемешивался до полной гомогенности. Затем ампула устанавливалась в печь для выращивания кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера. Скорость выращивания кристалла составляла 6 mm/day при градиенте температуры в печи  $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ . Температура плавления BGGs составляет  $983^\circ\text{C}$  [7]. Ориентация кристалла по кристаллографическим осям проводилась на рентгеновском дифрактометре. Исследуемые образцы представляли собой ориентированные пластинки размера  $\sim 10 \times 10 \times 2$  mm.

### Колебательные спектры

Спектры КРС возбуждались линией  $5145 \text{ \AA}$  аргонового лазера и регистрировались на многоканальном спектрометре охлаждаемой CCD-камерой с разрешением  $3 \text{ cm}^{-1}$  [9]. Спектры исследовались в геометрии „под  $180^\circ$ “, используя анализатор поляризации рассеянного света.

Спектры ИК отражения были зарегистрированы на фурье-спектрометре BRUKER IFS66. Для определения параметров поперечных ТО-фононов применялся дисперсионный анализ. Частотная зависимость диэлектрической функции  $\epsilon(\omega)$  представлялась в виде суммы

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{S_i^2}{\omega_{\text{TO}i}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i},$$

где  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость,  $S_i$ ,  $\omega_{\text{TO}i}$  и  $\gamma_i$  — сила осциллятора, частота ТО-фонона и его затухание для  $i$ -го фонона соответственно. Расчетный спектр сравнивался с экспериментальным спектром отражения  $R(\omega) = [(n(\omega) - 1)/(n(\omega) + 1)]^2$  для каждой из поляризаций.

### Вычисления *ab initio*

Первопринципные вычисления проводились в псевдопотенциальном приближении в базе плоских волн, основываясь на теорию функционала плотности (DFT), реализованной в коде ABINIT [10]. Обменно-корреляционное взаимодействие между электронами учитывалось в обобщенном градиентном приближении, а взаимодействие между электронами и ионами описывалось псевдопотенциалом PBE, сохраняющим норму [11]. Частичная заселенность одной и той же позиции атомами Ga и Ge учитывалась путем построения алхимического потенциала [12] в коде ABINIT из PBE-псевдопотенциалов [13] атомов Ga и Ge в пропорции 2:1. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка волновых векторов  $4 \times 4 \times 4$  [14]. Кинетическая энергия плоских волн ограничивалась в 50 Ha, а минимальные силы при релаксации ячейки составляли не более  $0.01 \text{ eV/\AA}$ .

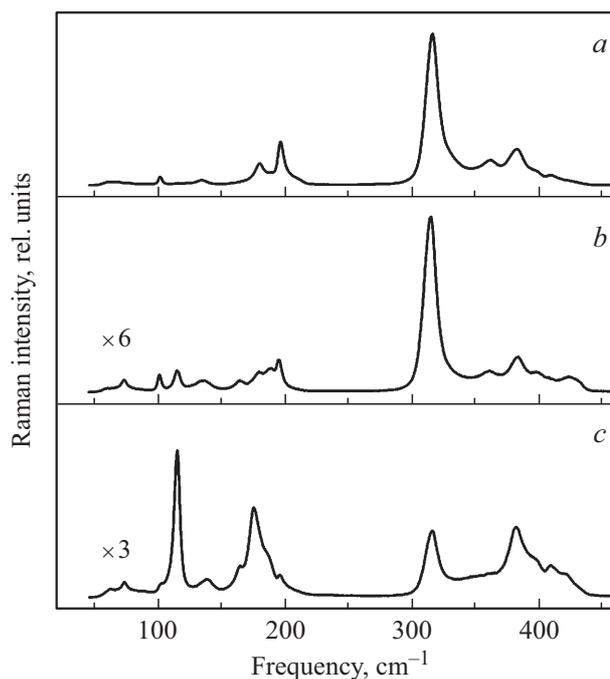


Рис. 1. Спектры КРС в кристалле  $BaGa_2GeS_6$  в различных поляризационных конфигурациях:  $a$  —  $y(zz)\bar{y}$ ,  $b$  —  $y(xx)\bar{y}$ ,  $c$  —  $y(xz)\bar{y}$ .

## Результаты исследований

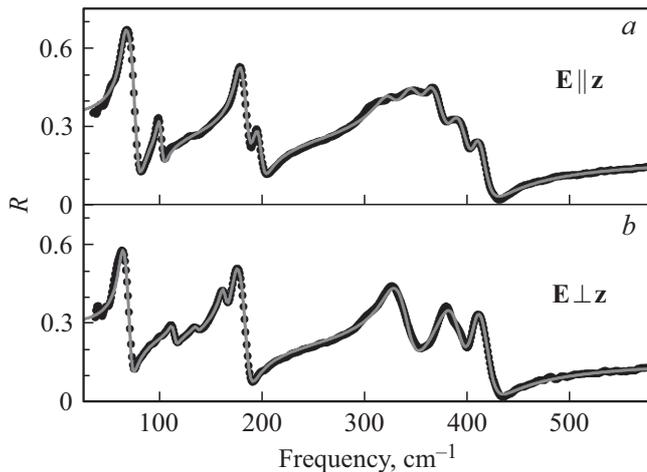
### Эксперимент

Теоретико-групповой анализ показывает, что оптические колебательные моды BGGs классифицируются следующим образом:

$$\Gamma^{\text{opt}} = 9A(z) + 9E(x, y).$$

В скобках указаны поляризации мод в ИК спектрах. Все оптические моды активны в спектрах ИК и КРС. В КРС  $A$ -моды активны в параллельных поляризациях возбуждающего и рассеянного света ( $xx, y, zz$ ), тогда как  $E$ -моды могут появиться как в параллельных ( $xx, yy$ ), так и в скрещенных ( $xy, zx, zy$ ) поляризациях. Отметим, что удобно работать в двух конфигурациях,  $zz$  и  $zx$ , в которых  $E$ - и  $A$ -моды разделяются.

В спектрах КРС (рис. 1) наблюдаемые полосы разделяются на две группы: ниже  $200 \text{ cm}^{-1}$  и выше  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Можно предположить, что полосы выше  $300 \text{ cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи  $Ga(Ge)-S$ , в то время как ниже  $200 \text{ cm}^{-1}$  — к деформационным колебаниям связи  $Ga(Ge)-S$  и трансляционным колебаниям тяжелых атомов Ba. Ширина полос в спектрах достигает более  $10 \text{ cm}^{-1}$ , и поляризация полос разделяется не полностью, по-видимому, из-за разупорядочения в галлий-германиевой подрешетке. Предположительное отнесение полос по типам колебаний приведено в табл. 1 и сопоставлено с расчетом. Как видно, практически



**Рис. 2.** Спектры ИК отражения в кристалле  $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$ : *a* —  $E \parallel z$  и *b* —  $E \perp z$ . Точки — экспериментальные кривые, сплошные линии — расчетные кривые с оптимальными параметрами.

**Таблица 1.** Экспериментальные и вычисленные частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ) в центре зоны Бриллюэна

Эксперимент		Расчет 1		Расчет 2		Симметрия мод
КРС	ИК	ТО	ЛО	ТО	ЛО	
60	63	63	65	54	56	<i>E</i>
73	65	69	78	60	69	<i>A</i>
100	100	93	93	95	95	<i>A</i>
114	114	105	106	107	108	<i>E</i>
133	123	125	125	123	123	<i>A</i>
137	136	127	128	126	126	<i>E</i>
163	163	157	159	153	156	<i>E</i>
174	173	162	163	163	165	<i>E</i>
178	177	171	178	168	175	<i>A</i>
195	195	186	189	184	187	<i>A</i>
315	315	315	315	296	296	<i>A</i>
314	328	338	340	314	315	<i>E</i>
—	345	348	359	315	327	<i>A</i>
358	377	362	367	335	340	<i>E</i>
360	362	381	383	347	349	<i>A</i>
380	391	388	390	352	352	<i>E</i>
380	387	388	399	352	365	<i>A</i>
397	407	396	424	365	382	<i>E</i>

*Примечание.* Расчет 1 — релаксация только положений атомов (параметры ячейки фиксированы на экспериментальных значениях). Расчет 2 — релаксация параметров ячейки и положений атомов.

всем ожидаемым модам можно найти в спектрах соответствующие полосы. Обсуждение сравнения с расчетом более подробно дано ниже.

В спектрах ИК отражения (рис. 2) также наблюдается энергетическая щель в интервале  $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ . Кроме этого, наблюдается и нарушение правил отбора. Так, в спектре  $E \parallel z$  (рис. 2, *a*) наблюдается более 9 фононов, что, по-видимому, является следствием обсуждаемого

структурного разупорядочения. Дисперсионный анализ позволил определить частоты ИК активных колебаний (табл. 2).

## Расчет *ab initio*

### Структурные параметры

Релаксация BGGs производилась двумя способами: а) оптимизировались координаты атомов при фиксированных экспериментальных параметрах ячейки и б) оптимизировались и параметры ячейки, и координаты атомов. Как будет показано ниже, параметры первого способа релаксации позволили получить частоты валентных колебаний связи  $\text{Ga}(\text{Ge})\text{--S}$  ближе к экспериментальным значениям. Второй способ релаксации приводил к увеличенным значениям параметров ячейки и межатомных расстояний на  $1\text{--}3\%$  (табл. 2). Отметим, что длина связи  $\text{Ga}(\text{Ge})\text{--S}$  меньше суммы ковалентных радиусов атомов  $\text{Ga}(\text{Ge})$  и  $\text{S}$  [15]. Ионы  $[\text{Ga}(\text{Ge})_3\text{S}_6]^{-2}$  кристалла с алхимическим псевдопотенциалом образовывали трехмерную сетку тетраэдров  $\text{Ga}(\text{Ge})\text{S}_4$ , связанных вершинами друг с другом.

### Колебательные частоты в центре зоны Бриллюэна

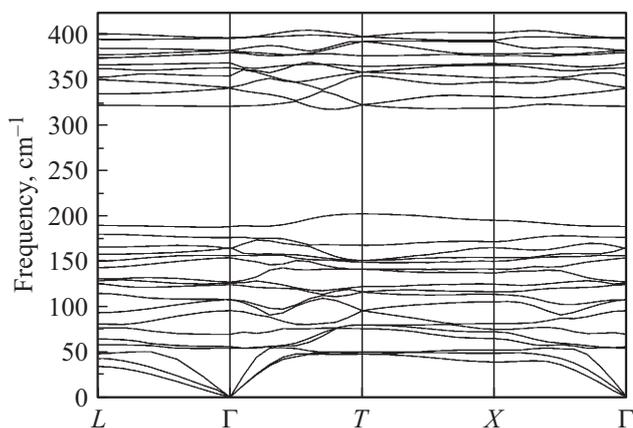
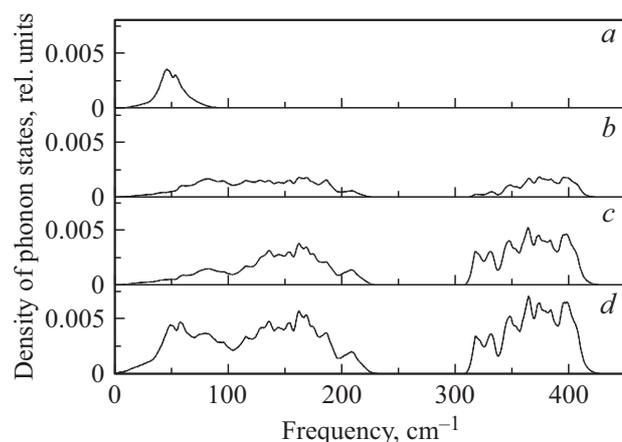
Поскольку в спектрах ИК и КРС проявляются частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна (волновой вектор  $\mathbf{k}$  фононов, участвующих в процессе ИК и КРС, мал по сравнению с размерами зоны Бриллюэна), мы сначала вычислили частоты оптических фононов с  $\mathbf{k} = 0$  для параметров кристалла BGGs, найденных двумя способами. В табл. 1 приведены результаты двух расчетов. Поскольку все оптические фононы дипольно-активные, они расщепляются на поперечную (ТО) и продольную (ЛО) компоненты. Для деформационных колебаний (ниже  $200\text{ cm}^{-1}$ ) ЛО–ТО-расщепление мало и только заметно для частот выше  $300\text{ cm}^{-1}$ . Сопоставление расчетных и экспериментальных (КРС) частот показывает удовлетворительное согласие. В спектрах КРС видны слабые полосы выше  $400\text{ cm}^{-1}$ , не приведенные в табл. 1. Можно предположить, что они относятся к ЛО-модам высокочастотных валентных колебаний.

### Дисперсия фононов и плотность фононных состояний

Дисперсия фононов вычислялась вдоль симметричных направлений  $L\text{--}\Gamma\text{--}T\text{--}X\text{--}\Gamma$  зоны Бриллюэна ромбоэдрической ячейки BGGs. Координаты точек зоны Бриллюэна [16]:  $L$  —  $(0.0, 0.5, 0.0)$ ,  $\Gamma$  —  $(0.0, 0.0, 0.0)$ ,  $T$  —  $(0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $X$  —  $(0.0, 0.5, 0.5)$ . На рис. 3 приведена дисперсия оптических мод для ТО-фононов. Частоты фононов положительны во всей зоне Бриллюэна, что свидетельствует о статической и динамической стабильности

Таблица 2. Параметры ячейки и средние межатомные расстояния (в Å)

	$a$	$c$	Ga(Ge)–S	Ga(Ge)–Ga(Ge)	Ga(Ge)–Ba	Ba–S
Расчет 1	9.602	8.6889	2.274	3.577	4.200	3.527
Расчет 2	9.806	8.796	2.286	3.634	4.296	3.607

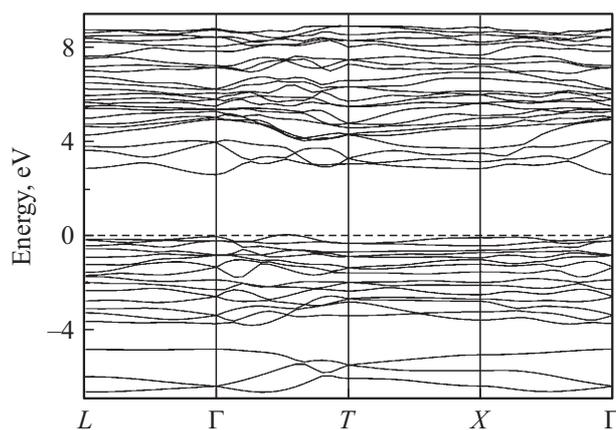
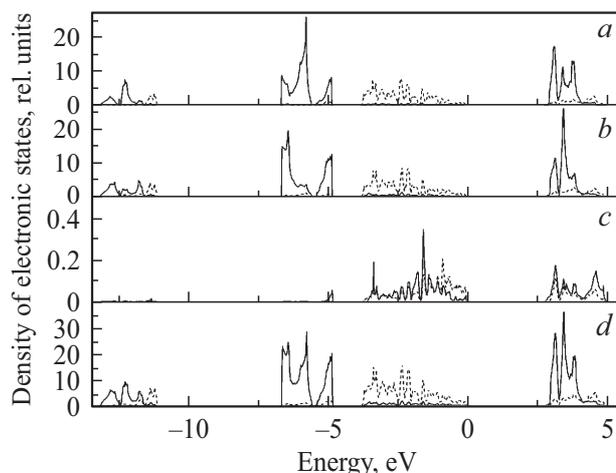
Рис. 3. Дисперсия фононов в кристалле  $BaGa_2GeS_6$ .Рис. 4. Плотность фононных состояний в кристалле  $BaGa_2GeS_6$ :  $a$  — парциальная плотность атомов Ba,  $b$  — атомов Ga(Ge),  $c$  — атомов S,  $d$  — суммарная плотность.

кристалла. В дисперсии видна щель более  $100\text{ cm}^{-1}$  в области  $200\text{--}310\text{ cm}^{-1}$ , разделяющая валентные моды от деформационных во всей зоне Бриллюэна.

Плотность фононных состояний была вычислена методом малых смещений [17] при помощи программы PHON [18]. На рис. 4 приведены суммарная плотность и парциальные вклады отдельных атомов. Атомы Ba вносят основной вклад лишь на низких частотах вблизи  $50\text{ cm}^{-1}$ , а атомы Ga(Ge) и S, участвующие в деформационных и валентных колебаниях связи Ga(Ge)–S, дают заметный вклад в плотность фононных состояний как ниже  $200\text{ cm}^{-1}$ , так и выше  $300\text{ cm}^{-1}$ .

### Электронная структура и плотность электронных состояний

Зонная структура BGS вдоль симметричных направлений L-Γ-T-X-Γ зоны Бриллюэна ромбоэдрической ячейки [16] представлена на рис. 5. Максимум валентной зоны (VBM) находится посередине направления Γ-T, в то время как минимум зоны проводимости (CBM) — в точке Γ. Таким образом, в отличие от расчетов усредненных упорядоченных структур с триклинной симметрией [6] вычисления с алхимическим псевдопо-

Рис. 5. Дисперсия электронных зон в кристалле  $BaGa_2GeS_6$ .Рис. 6. Плотность электронных состояний в кристалле  $BaGa_2GeS_6$ :  $a$  — парциальная плотность атомов Ba,  $b$  — атомов Ga(Ge),  $c$  — атомов S,  $d$  — суммарная плотность. Сплошные линии — вклад  $s$ -состояний, пунктир — вклад  $p$ -состояний.

тенциалом демонстрируют непрямую энергетическую щель в BGGS. Ее величина 2.60 eV несколько больше, чем получено в [6] (2.49 eV), что, скорее всего, связано с использованием нами обобщенных градиентных псевдопотенциалов. Однако она меньше экспериментального значения (3.23 eV [6]), что обусловлено известными недостатками DFT.

Некоторые особенности видны в парциальных плотностях электронных состояний атомов Ва, Ga(Ge) и S (рис. 6). Вблизи VBM основной вклад вносят  $p$ -состояния всех атомов. Вклад  $s$ -состояний атомов Ва и Ga(Ge) преимущественно находится ниже  $-5$  eV, в то время как вклад  $s$ -состояний атомов S сосредоточен вблизи VBM (область  $-4-0$  eV). Вблизи CBM плотность в основном определяется вкладом  $s$ -состояний всех атомов. Вклад  $d$ -состояний атомов Ga(Ge) находится в глубине валентной зоны и на рис. 6 не показан. Перекрытие парциальных плотностей атомов S и Ga(Ge) вблизи VBM и короткая длина связи Ga(Ge)–S (табл. 2) предполагают образование относительно сильной ковалентной связи Ga(Ge)–S.

## Выводы

Разупорядочение атомов Ga и Ge, занимающих одну и ту же позицию в кристалле  $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$ , привело к уширению полос и к их некоторой деполяризации в спектрах КРС и ИК отражения из-за частичного нарушения правил отбора. Сопоставление экспериментальных и расчетных частот в центре зоны Бриллюэна выявило их удовлетворительное согласие. Наблюдаемые полосы в спектрах отнесены по типам симметрии колебаний, используя также расчеты *ab initio*. Из расчета следует малое LO–TO-расщепление деформационных мод, но в области валентных колебаний оно может превышать  $10 \text{ cm}^{-1}$ . В отличие от опубликованных расчетов усредненных упорядоченных структур вычисления с алхимическим псевдопотенциалом для разупорядоченных атомов Ga и Ge, сохраняющим тригональную структуру кристалла, показали непрямую энергетическую щель кристалла. Из перекрытия парциальных электронных плотностей атомов S и Ga(Ge) предположено образование относительно сильной ковалентной связи Ga(Ge)–S.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-00588).

## Список литературы

- [1] Petrov V. // Prog. Quantum Electron. 2015. V. 42. P. 1.
- [2] Isaenko L.I., Yelissev A.P. // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 123001.
- [3] Kato K., Miyata K., Badikov V., Petrov V. // Appl. Opt. 2018. V. 57. P. 7440.

- [4] Ionin A.A., Badikov D., Badikov V., Kinyaevskiy I.O., Klimachev Yu., Kotkov A., Kozlov A., Sagitova A., Sinityn D. // Opt. Lett. 2018. V. 43. P. 4358.
- [5] Boyko A., Kostyukova N., Badikov V., Badikov D., Panyutin V., Shevyrdyaeva G., Pasiskevicius V., Zukauskas A., Marchev G., Kolker D., Petrov V. // Appl. Opt. 2017. V. 56. P. 2783.
- [6] Yin W., Feng K., He R., Mei D., Lin Z., Yao J., Wu Y. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 5653.
- [7] Badikov V.V., Badikov D.V., Laptev V.B., Mitin K.V., Shevyrdyaeva G.S., Shchebetova N.I., Petrov V. // Opt. Mat. Express. 2016. V. 6. P. 2933.
- [8] Lin X., Guo Y., Ye N. // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 172.
- [9] Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б. // ЖЭТФ 1987. Т. 92. С. 1855.
- [10] www.abinit.org.
- [11] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
- [12] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://docs.abinit.org/variables/gstate/#mixalch>
- [13] Garriety K.E., Bennett J.W., Rabe K.M., Vanderbilt D. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.physics.rutgers.edu>.
- [14] Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
- [15] Электронный ресурс. Режим доступ: <http://periodictable.com/Properties/A/CovalentRadius.v.html>
- [16] Gonze X., Michenaud J.-P., Vigneron J.-P. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11827.
- [17] Parlinski K., Li Z.Q., Kawazoe Y. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4063.
- [18] Alfè D., Price G.D., Gillan M.J. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 045123.