

03,10

Ab initio расчет колебательных спектров орторомбических слоистых кристаллов типа A^4B^6

© Ф.М. Гашимзаде¹, Д.А. Гусейнова¹, З.А. Джахангирли^{1,2}, М.А. Низаметдинова³

¹ Институт физики АН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет,
Баку, Азербайджан

³ Азербайджанский архитектурно-строительный университет,
Баку, Азербайджан

E-mail: cahanzakir@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 22 января 2013 г.)

Выполнены расчеты из первых принципов методом линейного отклика фононных мод полупроводниковых кристаллов типа A^4B^6 с орторомбической структурой кристаллической решетки. Проведено сравнение с результатами имеющихся в литературе теоретических расчетов для некоторых из них и экспериментальными данными, полученными методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Для всех кристаллов получены равновесные параметры решетки и фононные спектры.

1. Введение

В последние годы большие усилия направлены на создание фотовольтаических приборов из малотоксичных материалов низкой стоимости с простой технологией получения. В этом отношении весьма перспективными оказались полупроводниковые соединения группы A^4B^6 . Так, например, SnS используется в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии [1–4], а также в качестве фотопроводников [5], полупроводниковых датчиков [6], микробатарей [7].

В настоящей работе с помощью теории возмущений функционала плотности (DFPT) изучается динамика решетки полупроводниковых соединений GeS, GeSe, SnS, SnSe типа A^4B^6 с орторомбической структурой. Электронные спектры этих соединений в результате активных экспериментальных и теоретических исследований достаточно хорошо изучены, в то время как колебательные состояния, играющие важную роль в формировании термодинамических характеристик материала, кинетических свойств носителей заряда и оптических свойств кристаллов в инфракрасной (ИК) области исследованы мало. Фононные спектры четырех рассматриваемых соединений изучены экспериментально [8–21], теоретически колебательное строение изучалось лишь в работах [18,19] для соединений GeS и GeSe. Поэтому все еще остаются актуальными теоретические исследования динамики решетки этих кристаллов, что и послужило мотивацией настоящей работы. Целью работы является исследование фононных спектров данных соединений с использованием современных расчетных методов из первых принципов, основанных на формализме теории функционала плотности.

2. Кристаллическая структура и метод расчета

Как известно, рассматриваемые соединения группы A^4B^6 (GeS, GeSe, SnS, SnSe) обладают орторомбической структурой кристаллической решетки, близко связанной со структурой черного фосфора. При атмосферном давлении кристаллическая структура слоистая. Эти соединения проявляют промежуточные между двумерными системами слоистого типа и трехмерными кристаллами свойства, кристаллизуясь в искаженную структуру поваренной соли с сильным внутрислоевым и слабым (ван-дер-ваальсовского типа) межслоевым взаимодействием. Пространственная группа симметрии $Pcmm$ 62 (D_{2h}^{16}) [18]. Элементарная ячейка кристалла содержит восемь атомов, расположенных в двух слоях, каждый из которых состоит из четырех атомных плоскостей в последовательности катион–анион–анион–катион.

В настоящее время для исследования колебательной структуры различных соединений широко применяются метод „frozen phonons“ и теория возмущений функционала плотности. Метод „frozen phonons“ позволяет определить частоты фононов только в некоторых наиболее симметричных точках и требует проведения расчетов для суперъячеек. В то же время в рамках метода DFPT матрицы силовых постоянных могут быть рассчитаны непосредственно в любой точке зоны Бриллюэна (ЗБ).

В настоящей работе для проведения структурной оптимизации и расчета колебательных спектров был применен метод, основанный на теории DFPT, с использованием программного пакета ABINIT [22]. В этом методе сначала вычисляются волновые функции основного состояния с очень высокой степенью точности. Потом задаются такие малые смещения атомов, чтобы выполнялся обобщенный закон Гука (гармоническое

Таблица 1. Оптимизированные и экспериментальные (данные работы [18,19,26–31]) параметры решетки орторомбических кристаллов типа A^4B^6

Параметры решетки	GeS		GeSe		SnS		SnSe	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
$a, \text{Å}$	4.167	4.299 [26] 4.30 [30] 4.305 [18] 4.30 [28]	4.305	4.388 [26] 4.38 [31] 4.38 [19] 4.414 [29]	4.167	4.334 [26] 4.34 [30]	4.405	4.445 [26] 4.46 [27]
$b, \text{Å}$	3.577	3.646 [26] 3.65 [30] 3.64 [18] 3.643 [28]	3.76	3.833 [26] 3.82 [31] 3.834 [19] 3.862 [29]	3.577	3.987 [26] 3.99 [30]	4.099	4.153 [26] 4.19 [27]
$c, \text{Å}$	10.18	10.481 [26] 10.44 [30] 10.495 [18] 10.47 [28]	10.568	10.825 [26] 10.79 [31] 10.847 [19] 10.862 [29]	10.181	11.20 [26] 11.20 [30]	11.264	11.501 [26] 11.57 [27]
x_A	0.1237	0.1277 [26] 0.106 [30] 0.119 [18] 0.127 [28]	0.1109	0.1115 [26] 0.106 [31] 0.110 [19]	0.1155	0.1198 [26] 0.115 [30]	0.1124	0.1035 [26] 0.103 [27]
z_A	0.1187	0.1221 [26] 0.121 [30] 0.123 [18] 0.122 [28]	0.1173	0.1211 [26] 0.121 [31] 0.124 [19]	0.1175	0.1194 [26] 0.118 [30]	0.1158	0.1185 [26] 0.118 [27]
x_B	0.4938	0.5023 [26] 0.503 [30] 0.499 [18] 0.499 [28]	0.4942	0.5020 [26] 0.503 [31] 0.504 [19]	0.4745	0.4793 [26] 0.478 [30]	0.4776	0.4819 [26] 0.479 [27]
z_B	0.8522	0.8495 [26] 0.852 [30] 0.835 [18] 0.849 [28]	0.8550	0.8534 [26] 0.852 [31] 0.844 [19]	0.8535	0.8508 [26] 0.850 [30]	0.8566	0.8548 [26] 0.855 [27]

приближение) и чтобы можно было применить теорию возмущений. В конце вычисляются вторые производные полной энергии по малым смещениям и определяются фоновые частоты.

В наших расчетах обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA) по схеме [23]. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Хартвигсена–Гоэдеккера–Хатгера [24]. В разложении волновой функции были учтены плоские волны с максимальной кинетической энергией до 80 Ry, которые обеспечивают хорошую сходимость полной энергии. Интегрирование по ЗБ осуществлено с помощью разбиения $4 \times 4 \times 4$ со сдвигом от начала координат согласно схеме Монкхорста–Пака [25].

Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находились из условия минимизации сил Геллмана–Фейнмана, действующих на атомы. Процесс минимизации осуществлялся до тех пор, пока

модули сил не оказывались меньше 10^{-7} Ry/Bohr. Потом с использованием программы ANADDB из пакета программ ABINIT путем Фурье-преобразования были определены межатомные силовые постоянные в конфигурационном пространстве. Полученные таким образом силовые константы были затем использованы для вычисления фоновых мод в произвольных точках ЗБ.

Элементарная ячейка данных соединений содержит восемь атомов, и поэтому в колебательном спектре имеется 24 ветви. Теоретико-групповой анализ приводит к следующему виду разложения колебательного представления по неприводимым представлениям группы D_{2h}^{16} в точке Γ :

$$\Gamma_{\text{tot}} = 4A_g + 2A_u + 2B_{1g} + 4B_{1u} + 4B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 4B_{3u}.$$

Акустические колебания преобразуются по неприводимым представлениям B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} . Теоретико-групповой

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные частоты (cm^{-1}) ИК-активных мод орторомбических кристаллов типа A^4B^6

Симметрия	GeS		GeSe		SnS		SnSe	
	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
$B_{1u}(1)$	117.5 [2]	123.5	88 [11]	91.5	97 [14]	105	80 [12]	85
	112 [8]	123			99 [12]	107	80 [13]	83
	112.4 [*]	118	81 [*]	82.7	96.8 [*]	101.4	77.3 [*]	80.1
$B_{1u}(2)$	—	—	175 [11]	178	180 [14]	215	123 [12]	149
	—	—			178 [12]	215	126 [13]	146
	232.5 [*]	233	173.7 [*]	175.8	183.9 [*]	214.7	134.6 [*]	142.2
$B_{1u}(3)$	257.5 [2]	325	186 [11]	224	217 [14]	285	160 [12]	180
	257 [8]	325			222 [12]	277	148 [13]	173
	262.7 [*]	326.1	186.9 [*]	227.5	224.7 [*]	272.5	142.9 [*]	161.4
B_{2u}	201 [2]	298	150 [11]	210.5	192? [14]	290	96 [12]	172
	201 [8]	298			145 [12]	265	103 [13]	173
	208.9 [*]	294.6	153.7 [*]	206.3	148.4 [*]	254.2	110.8 [*]	170.1
$B_{3u}(1)$	105 [2]	107	83 [11]	86	80? [14]	—	56 [12]	57
	105 [2]	107			69 [12]	71	—	—
	102.4 [*]	105.4	78.9 [*]	81.7	67.7 [*]	68.2	54.4 [*]	55.7
$B_{3u}(2)$	237 [2]	(275)	172 [11]	194	200 [14]	—	130 [12]	141
	237 [8]	275			188 [12]	192	127 [13]	152
	217.9 [*]	277.5	163.5 [*]	194.6	178.2 [*]	214.7	122.4 [*]	148.2
$B_{3u}(3)$	280 [2]	(320)	198 [11]	221.5	229 [14]	—	142 [12]	191
	280 [8]	320			220 [12]	289	154 [13]	188
	285.7 [*]	309.7	198.6 [*]	215.6	219 [*]	224.7	150.8 [*]	171.5

Примечание. [*] — данные настоящей работы.

анализ предсказывает наличие двенадцати КР-активных мод (КР — комбинационное рассеяние) и семи ИК-активных мод. В КР-спектрах активность проявляют моды A_g , B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} , тогда как в ИК-спектрах проявляются моды с симметрией B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} .

Для корректного расчета колебательных спектров кристаллов необходимо исходить из равновесных значений постоянной решетки и координат атомов в ней, поэтому нужно выполнить релаксацию и оптимизацию геометрии атомной структуры. Полученные теоретические значения параметров решетки приведены в табл. 1. С учетом того, что обычно использование приближения LDA приводит к небольшому занижению параметров решетки, оптимизированные и экспериментальные [26–28] значения параметров решетки хорошо согласуются друг с другом.

3. Обсуждение результатов

В табл. 2 представлены рассчитанные при оптимизированных параметрах решетки фоновые частоты вместе с результатами, полученными из ИК-спектров изученных соединений. В табл. 3 приведены рассчитанные фоновые частоты вместе с результатами, полученными из КР-спектров данных соединений. Сопоставление теоретических и экспериментальных частот

показывает в целом удовлетворительное согласие между этими данными, за исключением нескольких мод симметрии B_{2u} , B_{3u} и B_{2g} в SnS. Отметим, однако, что опытные данные сами демонстрируют некоторый разброс для этого соединения. Теоретические частоты наиболее близки к данным экспериментов, проведенных при низких температурах, что неудивительно, так как наши расчеты соответствуют нулевой (0 К) температуре. Отметим, что наши результаты вычисления фоновых спектров для GeS и GeSe очень близки к результатам аналогичных расчетов [18,19].

Рассчитанные фоновые дисперсионные кривые вдоль основных направлений ЗБ показаны на рис. 1–4. Характер фоновых спектров для всех соединений в значительной степени подобен, что можно было ожидать исходя из близости кристаллохимического строения. Как видно из рисунков, фоновые спектры всех исследуемых соединений состоят из двух областей, разделенных широкой энергетической щелью. Низкоэнергетическая область включает в себя акустические, низкочастотную оптические ветви A_g , B_{2g} и B_{3g} , тогда как верхняя область связана с высокочастотными оптическими колебаниями (12 ветвей). Дисперсия оптических фононов в направлении ГЗ перпендикулярно слоям незначительна, что указывает на слабость межслоевого взаимодействия. В то же время частоты в направлении, параллель-

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные частоты (cm^{-1}) КР-активных мод орторомбических кристаллов типа A^4B^6

Симметрия	GeS	GeSe	SnS	SnSe
$A_g(1)$	49 [1,4] 48 [2,3,5,6] 51.5 [4a], 52 [6a] 52.3 [6c], 52.6 [*]	40 [7,16], 39 [11] 43 [7a,16a] 43.5 [7c], 42.1 [*]	40 [12] 41.3 [*]	33 [12], 37 [16a] 35.3 [*]
$A_g(2)$	112 [1,4,6] 111 [2,5], 138 [3] 115.5 [4a], 116 [6a] 110.2 [6c], 107.7 [*]	82 [7,16], 83 [11] 84 [7a,16a] 74.9 [7c], 76.5 [*]	95 [12] 93.7 [*]	71 [12], 74 [16a] 62.9 [*]
$A_g(3)$	238 [1,2,5,6] 231 [3], 239 [4] 245 [4a], 244 [6a] 241.4 [6c], 242.5 [*]	175 [7,16] 174 [11] 181 [7a,16a] 173.1 [7c], 174 [*]	192 [12] 197.2 [*]	130 [12] 142 [16a] 143.7 [*]
$A_g(4)$	268 [1], 269 [2,4,5,6] 259 [3], 278 [4a] 276 [6a], 280.7 [6c] 275.1 [*]	189 [16] 188 [7,11] 196 [7a], 197 [16a] 193.8 [7c], 191.3 [*]	218 [12] 223.4 [*]	151 [12] 156 [16a] 149.9 [*]
$B_{1g}(1)$	93 [1], 96 [2,5] 94 [4], 106 [3] 97 [4a], 94.5 [6c] 92.7 [*]	78 [16], 77 [11] 80 [7a,16a] 72.5 [7c], 73.9 [*]	70 [12] 69 [*]	57 [12] 53.7 [*]
$B_{1g}(2)$	215 [2,5], 208 [3] 245 [4], 251 [4a] 249.8 [6c], 246.3 [*]	166 [16], 164 [11] 171 [7a,16a] 166.8 [7c], 164.8 [*]	208 [12] 206.7 [*]	133 [12] 138.8 [*]
$B_{2g}(1)$	76 [2,5], 83 [3] 75 [4], 76.5 [4a] 77.5 [6c], 81.6 [*]	70 [16], 49 [11] 72 [7a,16a] 70.7 [7c], 73 [*]	70 [12] 69 [*]	64.7 [*]
$B_{2g}(2)$	114 [2], 104 [3] 130 [4], 132 [5] 133.5 [4a], 133.1 [6c] 129.7 [*]	102 [11,16] 105 [7a,16a] 102 [7c], 102 [*]	85 [12] 83.6 [*]	71.6 [*]
$B_{2g}(3)$	132 [2], 239 [3] 281 [4], 242 [5] 290 [4a], 287.7 [16c] 285.6 [*]	199 [16], 178 [11] 203 [7a,16a] 198 [7c], 193.7 [*]	160? [12] 227.7 [*]	153.9 [*]
$B_{2g}(4)$	242 [2], 267 [3] 329 [4], 318.6 [6c] 316.9 [*]	226 [16], 225 [11] 231 [7a,16a] 218 [7c], 218.1 [*]	290 [12] 278 [*]	181.6 [*]
$B_{3g}(1)$	55 [1,2,5] 52 [3], 56 [4,6] 58.5 [4a], 64 [6c] 58.8 [*]	39 [16,11], 40 [7] 42 [7a,16a] 39 [7c], 40 [*]	49 [12] 50.9 [*]	37 [12], 41 [16a] 43 [*]
$B_{3g}(2)$	211 [1], 212 [2,5,6] 214 [3], 213 [4] 219.5 [4a], 219 [16a] 222.6 [6c], 218.1 [*]	151 [16,11,7] 159 [7a,16a] 162 [7c], 155.4 [*]	164 [12] 167.7 [*]	108 [12] 118 [16a] 119.7 [*]

Примечание. Буквой „а“ после ссылки помечаются значения частот при низких температурах, буквой „с“ — расчет [18,19], [*] — данные настоящей работы.

ном слоям, проявляют существенную зависимость от волнового вектора. Попарное расположение фоновых ветвей параллельно слоям является следствием слоисто-

сти кристалла и того обстоятельства, что элементарная ячейка кристалла содержит два слоя. Из-за слоистой структуры кристалла происходит формирование низко-

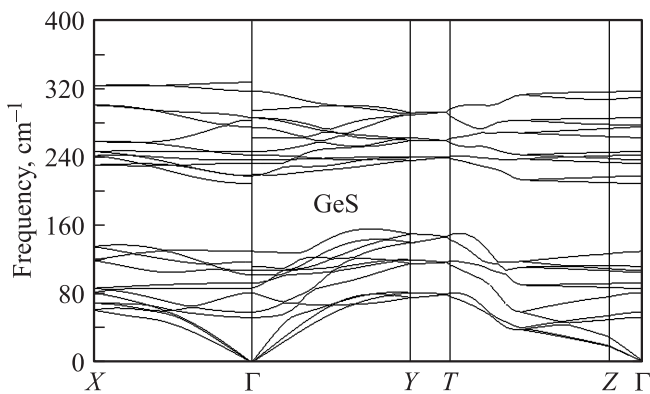


Рис. 1. Дисперсия фононов в GeS.

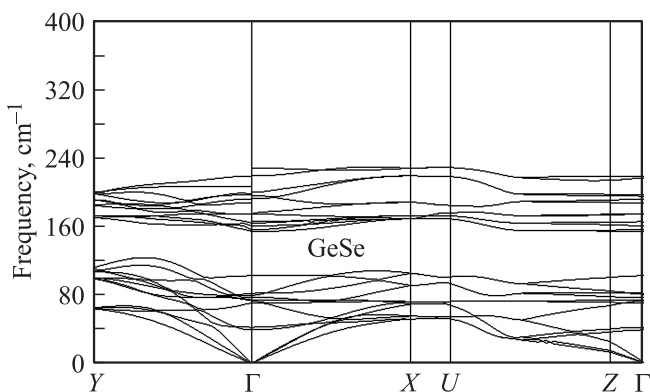


Рис. 2. Дисперсия фононов в GeSe.

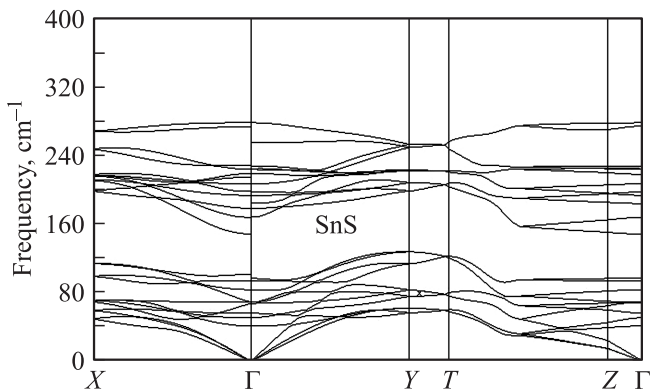


Рис. 3. Дисперсия фононов в SnS.

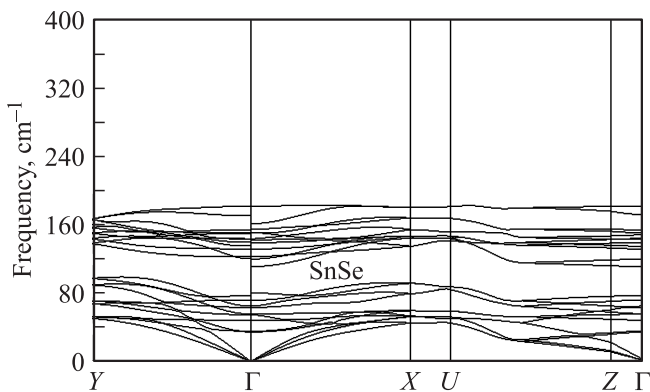


Рис. 4. Дисперсия фононов в SnSe.

частотных оптических мод, соответствующих колебаниям слоев как целого относительно друг друга. Остальные оптические моды в нижней группе появляются в результате колебаний атомов $A-B$ (A — анион, B — катион) с изгибом (с изменениями углов связи) валентных связей. Верхняя группа оптических мод, состоящая из 12 ветвей частот, отвечает в основном колебаниям атомов $A-B$, сопровождающимся изменениями длин валентных связей. При переходе от S-содержащего соединения к Se-содержащему происходит понижение частот верхних колебательных мод, что связано с увеличением массы аниона. При этом вид дисперсионных кривых меняется незначительно. Минимальная щель реализуется между точками Γ и максимумом в направлении ΓY . Полоса запрещенных частот убывает в последовательности GeS, GeSe, SnS, SnSe с ростом массы катиона и аниона. Низкочастотные оптические моды, связанные с колебаниями слоев как целого относительно друг друга, почти одинаковые, что подтверждает близость сил взаимодействия между слоями для этих соединений.

Внутри примитивной ячейки длинноволновые оптические фононы создают однородное смещение заряженных атомов. Относительное смещение противоположно заряженных атомов приводит к возникновению макроскопического электрического поля. Дальнейшее электрическое поле вызывает расщепление дипольных оптических колебаний на поперечные (TO) и продольные (LO) оптические моды. По величине LO–TO-расщепления можно определить ионные заряды. В наших вычислениях дальнейшее макроскопическое поле, вызывающее LO–TO-расщепление, учитывается в динамической матрице с помощью борновского эффективного заряда и высокочастотной диэлектрической постоянной. Эти расщепления в точке Γ проявляются как разрывы фононных ветвей, которые хорошо видны на рис. 1–4.

4. Заключение

В настоящей работе на основе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности выполнен расчет колебательных спектров кристаллов типа A^4B^6 с орторомбической структурой кристаллической решетки: GeS, GeSe, SnS и SnSe. Сравнение рассчитанных в центре зоны Бриллюэна частот с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласие. Вычисленные дисперсионные кривые показывают, что фононные спектры состоят из двух интервалов разрешенных частот. Верхняя группа оптических фононов соответствует колебаниям атомов $A-B$, сопровождающимся изменениями длин валентных связей. Низкочастотные оптические моды отвечают колебаниям слоев как целого относительно друг друга. Остальные оптические моды в нижней группе появляются в результате колебаний с изгибом ковалентных связей $A-B$. При переходе от S-содержащего соединения к Se-содержащему происхо-

дит понижение частот верхних колебательных мод, что связано с увеличением массы аниона. При этом вид дисперсионных кривых меняется незначительно.

Список литературы

- [1] С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов. ФТП **45**, 765 (2011).
- [2] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles. Solar Energy Mater. Solar Cells **90**, 3041 (2006).
- [3] M. Sharon, K. Basavaswaran. Solar Cells **25**, 97 (1988).
- [4] M. Gunasekaran, M. Ichimura, Solar Energy Mater. Solar Cells **91**, 774 (2007).
- [5] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Thin Solid Films **515**, 5771 (2007).
- [6] J.B. Johnson, H. Jones, B.S. Latham, J.D. Parker, R.D. Engelken, C. Barber. Semicond. Sci. Technol. **14**, 501 (1999).
- [7] T. Jiang, G.A. Ozin, A. Verma, R.L. Bedard. J. Mater. Chem. **8**, 1649 (1998).
- [8] J.D. Wiley, W.J. Buckel, R.L. Schmidt. Phys. Rev. B **13**, 2489 (1976).
- [9] P. Mihajlović, P.M. Nikolić, O.H. Hughes. J. Phys. **9**, L599, (1976).
- [10] H.R. Chandrasekhar, U. Zwick. Solid State Commun. **18**, 1509 (1976).
- [11] J.M. Chamberlain, P.M. Nikolic, M. Merdan, P. Mihailovic. J. Phys. C **9**, L637 (1976).
- [12] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona. Phys. Rev. B **15**, 2177 (1977).
- [13] Ю.А. Митягин, И.В. Кучеренко, Л.К. Водопьянов, В.И. Штанов. ФГТ **20**, 2074 (1978).
- [14] I. Gregora, W. Stetter. Phys. Status Solidi B **71**, K187 (1975).
- [15] W. Kress, A. Frey, B. Dorner, W. Kaiser. Proc. of the Conf. on neutron scattering. Catlinburg–Springfield (1976). Pt 1. P. 216.
- [16] V. Vorlíček, I. Gregora, D. Chvostová. Phys. Status Solidi B **116**, 639 (1983).
- [17] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, M. Cardona. Phys. Rev. B **16**, 2981 (1977).
- [18] H.C. Hsueh, M.C. Warren, H. Vass, G.J. Ackland, S.J. Clark, J. Crain. Phys. Rev. B **53**, 14806 (1996).
- [19] H.C. Hsueh, J. Crain. Phys. Status Solidi B **211**, 365 (1999).
- [20] T. Fukunaga, S. Sugai, T. Kinoshita, K. Murase. Solid State Commun. **18**, 1049 (1981).
- [21] H.C. Hsueh, H. Vass, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain. Phys. Rev. B **51**, 16750 (1995).
- [22] 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).
- [23] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter. Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
- [24] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [25] H. Monkhorst. J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [26] H. Wiedemeier, H.G. von Schnering. Z. Kristallogr. **148**, 295 (1978).
- [27] A. Okazaki, I. Ueda. J. Phys. Soc. Jpn. **11**, 470 (1956).
- [28] T. Grandke, L. Ley. Phys. Rev. B **16**, 832 (1977).
- [29] L. Makinistian, E.A. Albanesi. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 186211 (2007).
- [30] R.W.G. Wyckoff. Crystal structures. 2nd ed. Wiley & Sons (1963). V. 1.
- [31] A. Okazaki. J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 1151 (1958).