

CdGa₂Se₄ KRİSTALININ DİNAMİK XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

L.R. BABAZADƏ¹, Z.A. CAHANGİRLİ^{1*}

¹Bakı Dövlət Universiteti

23 Akademik Zahid Xəlilov küçəsi

^{1*}Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu

Hüseyn Cavid pr. 131 Bakı, Azərbaycan

babazadeleman2@gmail.com

Sıxlıq Funksionalı Metodundan istifadə etməklə fonon energetik hallar sıxlığı və Brilluen zonasında fononların dispersiyası hesablanmışdır. A, B və E simmetriyaları üçün elementar qəfəsdə atomların yerdəyişmələri təyin olunmuşdur. Optik fononların hesablanmış tezlikləri infraqırmızı udma və Raman spektrlərindən eksperimental olaraq müəyyən edilmiş tezliklərə yaxşı uyğunluq təşkil edir. xy müstəvisində aşağı tezlikli optik fononların akustik fononlarla kəsişməsi müşahidə olunur.

Açar sözlər: CdGa₂Se₄, DFT, fonon spektri, Fonon hal sıxlığı, optik fononlar.

PACS: 71.23An, 71.55Ht

1. Giriş

S_4^2 ($\bar{1}\bar{4}$) fəza qrupunda kristallaşan $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A - Zn, Cd; B - In, Ga; C - S, Se, Te) birləşmələri sfalerit və xalkopirit strukturunda kristallaşan birləşmələrin kristal kimyəvi analoqlarıdır. Bu birləşmələr optik anizotropiya, ikiqat şüasınma, yüksək qeyri-xətti qavrayıcılıq əmsalları, yüksək fotonəzəslilik və parlaq lüminessensiya ilə xarakterizə olunur. Bu xassələr və böyük energetik qadağan zolağının olması bu birləşmələri yarımkeçirici cihazlarda istifadə üçün perspektivli materiallara çevirir [1, 2].

Yuxarıda deyilənlərə görə bu birləşmələrin fiziki xassələrinin öyrənilməsi mühüm fiziki məsələlərdəndir. Göstərilən maddələrin praktiki tətbiqi üçün onların elektron və fonon energetik hallarının həm eksperimental, həm də nəzəri cəhətdən öyrənilməsi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Fonon spektrləri, onların temperaturdan, təzyiqdən və digər xarici amillərdən asılılığını bilmək istilik tutumunun, istilik genişlənməsinin, istilik keçiriciliyinin, səsin udulmasının və s. mexanizmlərini izah etmək üçün vacibdir. Fonon spektrlərinin və qəfəs dinamikasının birgə nəzəri və təcrübi tədqiqatları Brilluen zonasının mərkəzində (Γ nöqtəsində) fonon tezlikləri, fonon-elektron, fonon-fonon qarşılıqlı təsirləri və s. haqqında məlumat əldə etməyə imkan verir.

CdGa₂Se₄ kristalının optik fononları infraqırmızı spektroskopiyaya və Raman səpilməsi ilə [3–5] işində tədqiq edilmişdir.

Bu məqalədə CdGa₂Se₄ kristalının Brillouin zonasının yüksək simmetrik nöqtələrində və xətlərində təməl prinsiplərdən hesablanmış fonon spektri və fonon hallarının sıxlığı təqdim olunur.

2. CdGa₂Se₄ birləşməsinin kristal quruluşu və hesablama metodu.

CdGa₂Se₄ sfalerit (T_d) və xalkopirit (D_{2d}^{12}) strukturlarında kristallaşan birləşmələrin kristal kimyəvi analoqudur. Kristal qəfəsdə hər bir kation

atomu dörd anion atomu ilə əhatə olunmuşdur. Kristal qəfəsin parametrləri rentgen tədqiqatlarından müəyyən edilmişdir. CdGa₂Se₄ kristalının rentgen şüalarının difraksiyası ilə təyin olunmuş kristal qəfəs parametrləri və atom koordinatları [6] Cədvəl 1-də verilmişdir. Bu verilənlərə uyğun olaraq hesablanmış $d(A-C)$ atomlararası rabitənin uzunluğu $d(B-C)$ rabitəsinin uzunluğundan daha böyükdür. Bu iş birləşmədə kimyəvi əlaqənin ion-kovalemtəbiətli olduğunu göstərir [7].

Cədvəl 1.

CdGa₂Se₄ kristalı üçün hesablanmış və eksperimental təyin olunmuş qəfəs və xalkogen parametrləri.

Qəfəs və halkogen parametrləri	CdGa ₂ Se ₄	
	Theory	Exper. [6]
a , Å	5.573	5.317
c , Å	10.756	10.286
x	0.2886	0.294
y	0.2311	0.229
z	0.1493	0.145

CdGa₂Se₄ kristalının elementar qəfəsində 7 atom var. Elementar qəfəsdə atomların kristalloqrafik koordinatları və Vayskof vəziyyətləri (Wyckoff) aşağıdakı kimidir [6]:

Cd (2a)	0	0	0
Ga1 (2b)	0	0	0.5
Ga2 (2c)	0	0.5	0.25
Se (8g)	0.2936	0.229	0.1448

Hesablamalar ABINIT proqram paketindən istifadə etməklə psevdopotensial metodu ilə xətti cavab yaxınlaşmasında Sıxlıq Funksionalı Metodu vasitəsilə aparılmışdır [8]. Hesablamalarda dalğa funksiyaları müstəvi dalğalar üzrə sıraya ayrılmışdır. Mübadilə-korrelyasiya qarşılıqlı təsiri [9] sxeminə uyğun olaraq Local Sıxlıq Yaxınlaşmasında (LDA) təsvir edilmişdir və normanı qoruyan Troullier-Martins (TM) [10] psevdopotensiallarından istifadə edilmişdir. Dalğa

funksiyalarının ayrılışında enerjisi 80 Ry -ə qədər olan müstəvi dalğalardan istifadə olunmuşdur ki, bu enerjinin kifayət dərəcədə yığılmasını təmin edir. Brilluen zonası üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxeminə [11] uyğun olaraq $4 \times 4 \times 4$ bölgüsü ilə həyata keçirilmişdir. Elementar qəfəs parametrləri və atomların tarazlıq vəziyyətləri atomlara təsir edən Hellman-Feynman qüvvələrinin minimuma endirilməsi şərtindən tapılmışdır. Minimizasiya prosesi güvvə modulları 10^{-7} Hartree/Bohr-dan kiçik olana qədər davam etdirilmişdir. Qəfəs dinamikası Sıxlıq Funksionalı Həyəcanlaşma Nəzəriyyəsi (DFPT - Density Functional Perturbation Theory) [12-14] istifadə edərək hesablanmışdır.

3. CdGa₂Se₄ kristalında fonon spektri və energetik hallar sıxlığı.

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, tədqiq olunan birləşmənin elementar qəfəsində 7 atom var; müvafiq olaraq, vibrasiya spektri 21 fonon modundan ibarətdir və aşağıdakı gətirilməyən təsvirlərlə ifadə olunur:

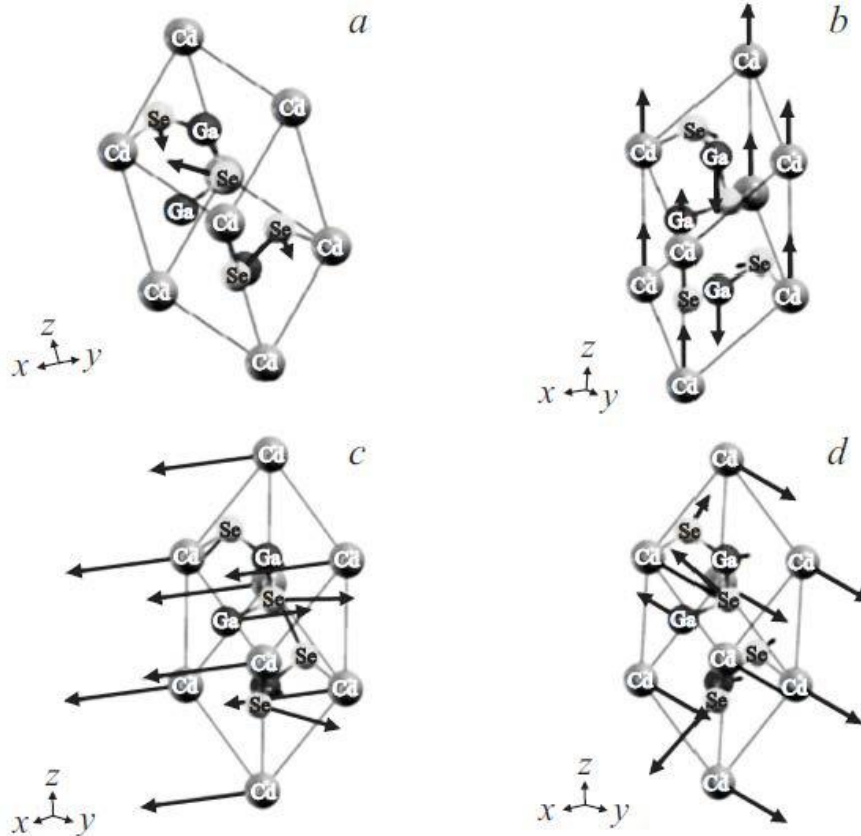
$$\Gamma = 3A(R) + 6B(\dot{I}Q,R) + 6E(\dot{I}Q,R) \quad (1)$$

3 A simmetriyalı mod Raman spektrlərində icazəlidir. 5 B və 5 E simmetriyalı modlar isə həm infraqırmızı udma spektrlərində, həm də Raman səpilmə spektrlərində icazəlidir. Bir B və bir E simmetriyalı modlar akustik modlardır. Şəkil 1-də A, B və E simmetriyalı modlarda elementar qəfəsdə atomların

rəqsi göstərilmişdir. Şəkil 1a –dan göründüyü kimi tam simmetriyalı A tip rəqslər x, y və z kristalloqrafik oxlar boyunca anion alt qəfəs atomlarının yerdəyişmələri ilə əlaqədardır. Kation alt qəfəsin atomları vibrasiyalarda iştirak etmir. B tipli rəqslər (Şəkil. 1b) kation alt qəfəsi atomlarının anion alt qəfəse nəzərən tetraqonal ox c boyunca yerdəyişmələri ilə əlaqədardır. İkiqat cırılmış E_x və E_y modları kation alt qəfəs atomlarının uyğun olaraq kristalloqrafik x və y oxları boyunca yerdəyişmələri ilə əlaqələndirilir (Şəkil 1c və d).

Cədvəl. 2 –də eksperimental və nəzəri hesablanmış A, B və E simmetriyalı modların tezlikləri verilmişdir. Hesablanmış və eksperimental olaraq müəyyən edilmiş tezliklər arasında yaxşı uyğunluq olduğunu görmək olar. B₁ və E_{1x} simmetriyalı modlar istisna təşkil edirlər. Hesablanmış və eksperimental tezliklər arasında fərq kiçikdir (5-6%).

Şəkil 2. və Şəkil 3.-də uyğun olaraq Brilluen zonasında CdGa₂Se₄-də fonon dispersiyası və fonon hallarının sıxlığı göstərilmişdir. Şəkil 2-dən göründüyü kimi fonon spektri üç oblastdan ibarətdir: CdGa₂Se₄ kristalında 51–130 sm⁻¹, 179–281 sm⁻¹ tezlik intervalında energetik halların yüksək sıxlığı, 120–180 sm⁻¹ tezlik intervalında isə energetik halların aşağı sıxlığı müşahidə olunur. Şəkil 2.-dən həmçinin görünür ki, Brilluen zonasının $\Gamma - Z$ istiqamətində (tetraqonal c oxu boyunca) optik fononlar zəif dispersiyaya malikdir, bu da tetraqonal ox boyunca fonon-fonon qarşılıqlı təsirinin zəif olduğunu göstərir.



Şəkil 1. CdGa₂Se₄ kristalında A, B və E simmetriyalı modlarda elementar qəfəsdə atomların rəqsi.

CdGa₂Se₄ KRİSTALININ DİNAMİK XASSƏLƏRİNİN TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN TƏDQIQI

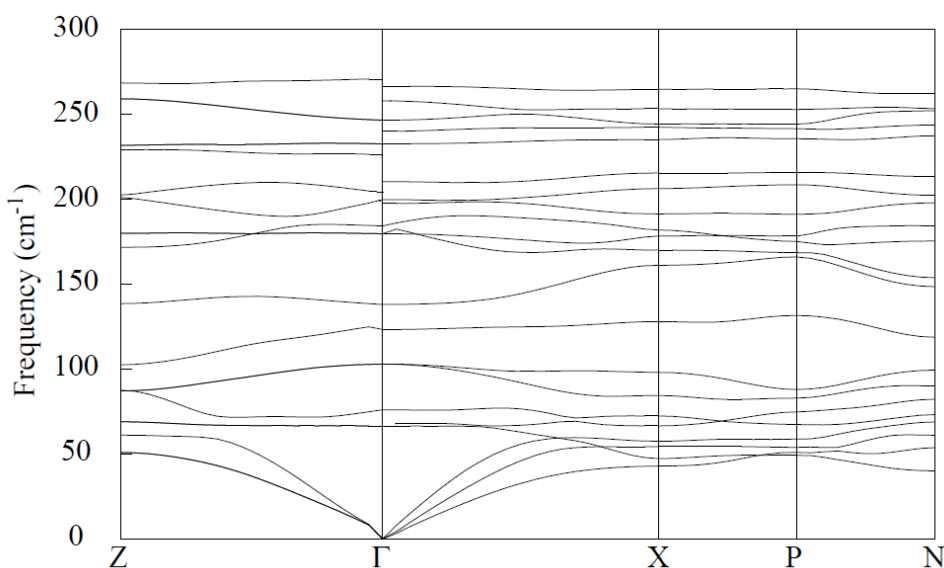
Bununla yanaşı, X–P–N istiqamətində fərqli bir mənzərə müşahidə olunur. Bu istiqamətdə akustik budaqlar aşağı tezlikli optik modlarla kəsişir. Sonuncu xy müstəvisində əhəmiyyətli fonon-fonon qarşılıqlı əlaqəsinin göstəricisidir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu nəticə [15]-də eksperimental olaraq təsdiq edilmişdir. Beləliklə, yuxarıda deyilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, xy müstəvisində fonon-fonon qarşılıqlı təsiri c tetraqonal oxu boyunca olan qarşılıqlı təsirdən daha böyükdür. İşığın infraqırmızı udma və Raman səpilmə spektrlərində eksperimental olaraq müşahidə edilən tezliklər və optik fononların hesablanmış tezlikləri

yaxşı uyğunlaşır (Cədvəl 2). Məlumdur ki, polyar kristallarda uzağa təsir edən elektrik sahəsi dipol optik rəqslərini eninə (TO) və uzununa (LO) optik modlara parçalanmasına səbəb olur. Hesablamalarımızda LO–TO parçalanmasına səbəb olan uzağa təsir edən makroskopik sahələr dinamik matrisada Born effektiv yükü və yüksək tezlikli dielektrik sabitinin köməyi ilə nəzərə alınır. CdGa₂Se₄ kristalında Γ nöqtəsindəki bu parçalanmalar Şəkil 2. –dən göründüyü kimi fonon modlarında kəsilmələr və sıçrayışlar kimi özünü göstərir. Şəkil 3.-də CdGa₂Se₄ kristalında fonon hal sıxlığı verilmişdir.

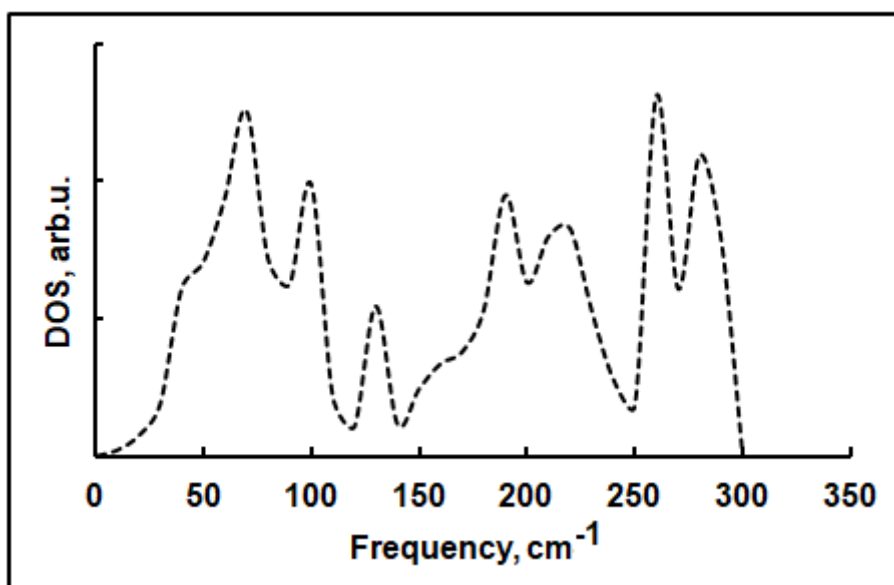
Cədvəl 2.

CdGa₂Se₄ kristalında nəzəri hesablanmış və eksperimental təyin olunmuş optik fononların tezlikləri (cm⁻¹ vahidində).

Simmetriya	Nəzəri	[3]	İG [4]	R [5]
A	137.5 183.2 200	141 188 210		140 189.9 266
B	76.8 124 198 210.5 256.8	78 127 202 237 286	122 125 198 225 275	75 127/127 225 247 275
E	65.6 68.2 101.3 103 178.5 185 233 240 245.5 267	70 107 178 241 262	 180 242 274	67.6 104.4 181 242 278



Şəkil 2. CdGa₂Se₄ kristalında fonon dispersiyası.

Şəkil 3. CdGa₂Se₄ kristalında fonon hal sıxlığı.

4. Nəticə

CdGa₂Se₄ kristalında Brilluen zonasın simmetrik nöqtələri, simmetrik xətləri üzrə fonon dispersiyası və fonon hal sıxlığı xətti cavab reaksiyası metodu ilə, dalğa funksiyalarını müstəvi dalğalar üzrə ayıraraq ABINIT proqram paketindən istifadə etməklə hesablanmışdır. Kristallik qəfəsdə A, B və E simmetriyaları üçün atomların yerdəyişmələri təyin olunmuşdur. Nəzəri hesablanmış fonon tezliklərinin qiymətləri infraqırmızı udma və Raman spektrlərindən

eksperimental olaraq müəyyən edilmiş tezliklərlə qənaətbəxş şəkildə uyğun gəlir. Fonon dispersiya spektrlərinin təhlilindən alınır ki, tetraqonal ox boyunca fonon-fonon qarşılıqlı təsiri praktiki olaraq yoxdur. Bununla belə, Γ -X-P-N istiqamətində aşağı tezlikli optik fononlar akustik fonon budaqları ilə kəşifir. Nəticədə, xy müstəvisində əhəmiyyətli fonon-fonon qarşılıqlı əlaqəsi baş verir. Bu səbəbdən akustik fononların optik fononlardan səpilməsi ehtimalı yüksəlir və istilikkeçirmənin azalmasına səbəb olur.

- [1] A.N. Georgobiani, 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. Baciewicz, 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] T.G. Керимова, P.X. Нани, Н.Г. Дервишов, А.Ш. Хидиров, Ш.Н. Эфендиев. ФТТ, 23, 638 (1981).
- [6] A. Grzechnik, V. V. Ursaki, K. Syassen, I. Loa, I. M. Tiginyanu, and M. Hanfland. Journal of Solid State Chemistry 2001, 160, 205.
- [7] Г.Г. Гусейнов, Т.Г. Керимова, P.X. 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] N. Troullier and J. Martins. Efficient pseudopotentials for plane - wave calculations. Phys. Rev. B, 1991, v.43, p.1993-2006.
- [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).

Qəbul olunma tarixi: 18.03.2024