

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ И $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$

Б.В. Габрельян¹, А.А. Лаврентьев¹, О.Ю. Хижун²

¹Донской Государственный Технический Университет,
пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону 344010 Russia,
E-mail: boris.gabrelian@gmail.com;

²Институт Проблем Материаловедения, Национальная Академия Наук Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142 Украина;

ELECTRON ENERGY STRUCTURE OF $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ AND $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$

B.V. Gabrelian¹, A.A. Lavrentyev¹, O.Yu. Khizhun²

¹Don State Technical University,
1 Gagarina Square, Rostov-on-Don, 344010 Russia,
E-mail: boris.gabrelian@gmail.com;

²Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,
3 Krzhyzhanivskogo street, Kyiv, 03142 Ukraine.

Проведены расчеты электронной энергетической структуры $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ в кристаллографической модификации с пространственной группой $\text{Pmn}2_1$. Расчеты выполнены с использованием комбинированного обменно-корреляционного потенциала GGA+U+mBJ. Рассчитаны парциальные состояния, формирующие валентные полосы и дно полос проводимости, проведено сравнение рассчитанных полных плотностей состояний с экспериментальными рентгеноэлектронными спектрами соединений, рассчитаны также оптические коэффициенты соединений. Для $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ построены еще две конфигурации с подрешетками серебра и галлия, в каждой из которых половину позиций упорядоченно занимают атомы Ag и половину позиций атомы Ga. Рассчитана электронная структура этих конфигураций.

The electron energy structure of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ and $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ is calculated in crystallographic structure with space group $\text{Pmn}2_1$. The calculations are made using combined GGA+U+mBJ exchange-correlation potential. The partial states that form valence bands and the bottom part of conduction bands of the compounds are specified, and the comparison of the calculated total densities of states with the experimental XPS-spectra of the compounds was made, the optical coefficients of the compounds are calculated also. For $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ additional two configurations were made where in each sublattice one half positions are orderly filled by Ag and one half by Ga atoms. The electron energy structure of these configurations is calculated.

Введение.

$\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ являются материалами, перспективными для применения в оптоэлектронике и устройствах нелинейной оптики [1]. Оба соединения - полупроводники n-типа со значениями ширины запрещенных полос E_g равными 2.15 [2] и 1.7 eV [3] при температуре 300K соответственно. Электронная энергетическая структура $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ изучалась как экспериментально, методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии [1], так и с помощью первопринципных расчетов на основе теории функционала плотности [1, 4]. В работе [5] рассчитаны также оптические коэффициенты соединения. В этих расчетах использовались обменно-корреляционные потенциалы, не учитывающие сильную локализацию d-состояний Ag, Cd и Ga, что позволило авторам получить качественное соответствие, но, в некоторых случаях, привело к заметному количественному несоответствию

между расчетными и экспериментальными данными. Для $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ известны только экспериментальные исследования [1].

Кристаллическая структура.

Как $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ так и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ кристаллизуются в орторомбической структуре (пространственная группа $\text{Pmn}2_1$), производной от структуры вюрцита [6-8]. При этом, согласно экспериментальным данным, в $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ атомы серебра и галлия образуют отдельные подрешетки (Рис.1а), а в $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ они распределены по этим подрешеткам случайным образом [8-10]. В настоящей работе мы моделируем элементарную ячейку $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ тремя конфигурациями: 1) $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1 с таким же размещением атомов Ag и Ga, как и в соединении $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ (Рис.1а), 2) $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -2 (Рис.1б), 3) $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -3 (Рис.1с). Вторая и третья конфигурации получены за счет перестановок двух атомов Ag и Ga в элементарной ячейке. Так как в ячейке всего два атома серебра и два атома галлия то, с учетом симметрии решетки, можно получить только две уникальные конфигурации, в которых подрешетки Ag и Ga заполнены на 50% атомами серебра и на 50% атомами галлия.

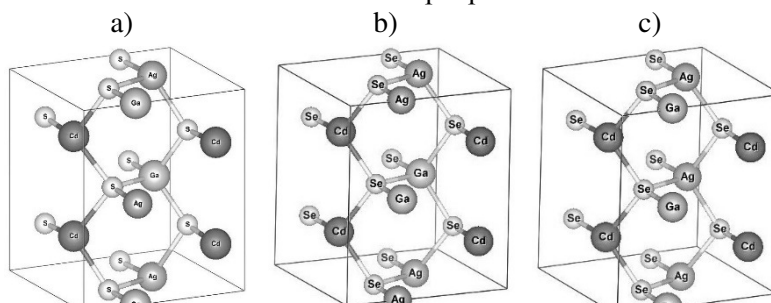


Рис.1 - Структура $\text{Pmn}2_1$ на примере $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ а), модельные структуры $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -2 б) и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -3 в)

Метод расчета.

Расчеты электронной структуры выполнены в рамках теории функционала плотности модифицированным методом присоединенных плоских волн (APW+lo), реализованным в программном пакете WIEN2k [11]. Ввиду того, что локальные (LDA) и полулокальные (GGA) обменно-корреляционные потенциалы, такие, как PBE [12], не учитывают сильную локализацию d-электронов атомов серебра, кадмия и галлия, для этих состояний использовался потенциал GGA+U [13], и, кроме того, для получения более корректного значения рассчитанной ширины запрещенной зоны применялся потенциал ТВ-mBJ [14], то есть использовался комбинированный обменно-корреляционный потенциал GGA+U+mBJ. Значение U для d-состояний атомов Ag, Cd и Ga задавалось равным 0.7 Ry. В пакете WIEN2k используется самосогласованная полноэлектронная схема расчета, в которой на каждой итерации в расчетах участвуют все электроны, как валентные, так и остовные.

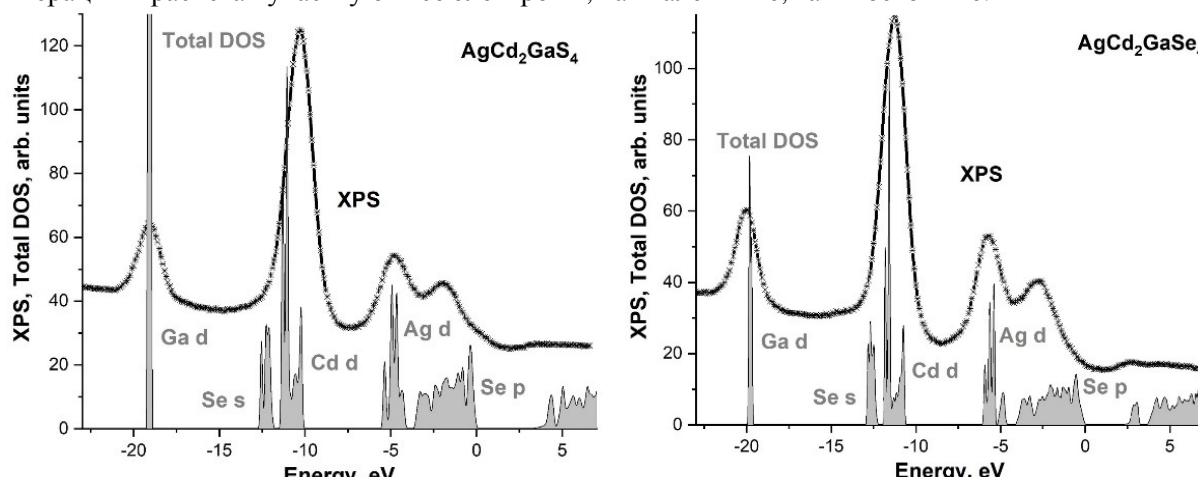


Рис.2 - Экспериментальный рентгеноэлектронный спектр в сравнении с рассчитанными полными плотностями состояний соединения $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ а) и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1 б)

Результаты и их обсуждение.

Для соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ рассчитаны локальные парциальные и полные плотности электронных состояний. На Рис.2а представлен экспериментальный рентгеноэлектронный спектр $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ в сравнении с рассчитанными полными плотностями состояний. Здесь показаны также локальные парциальные плотности состояний, дающие основной вклад в заданном энергетическом диапазоне. Аналогичные данные по $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1, то есть для модификации, в которой атомы катионов и анионов размещены в такой же структуре, как и у $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, приведены на Рис.2б. Ноль на шкале энергий соответствует положению вершины валентной полосы. Соответствия в энергетических положениях основных максимумов на кривых рассчитанных полных плотностей состояний максимумов на кривых экспериментальных рентгеноэлектронных спектров удалось достичь за счет применения потенциала GGA+U, в расчетах [1, 4] для $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, отсутствие поправки U привело к существенному уменьшению энергии связи d-полос Ga и Cd. Из рисунков видно, что качественно электронные структуры соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1 подобны, так же, как и у двух других изученных модификаций $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -2 и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -3. Вершина валентной полосы образована в основном гибридными p-состояниями серы/селена и d-состояниями серебра. Максимумы d-полосы Ag в районе 5/5.5 eV. s-полосы галлия размещаются в районе 5 eV ниже вершины валентной полосы. Полосы d-состояний кадмия лежат на 11 eV, s-состояния серы/селена на 12.5 eV, а узкие полосы d-состояний галлия на 19 eV ниже вершины валентной полосы. Рассчитанные значения ширины запрещенных полос E_g равны 3.236 eV для $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и 2.081 eV для $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1. На Рис.3 приведены

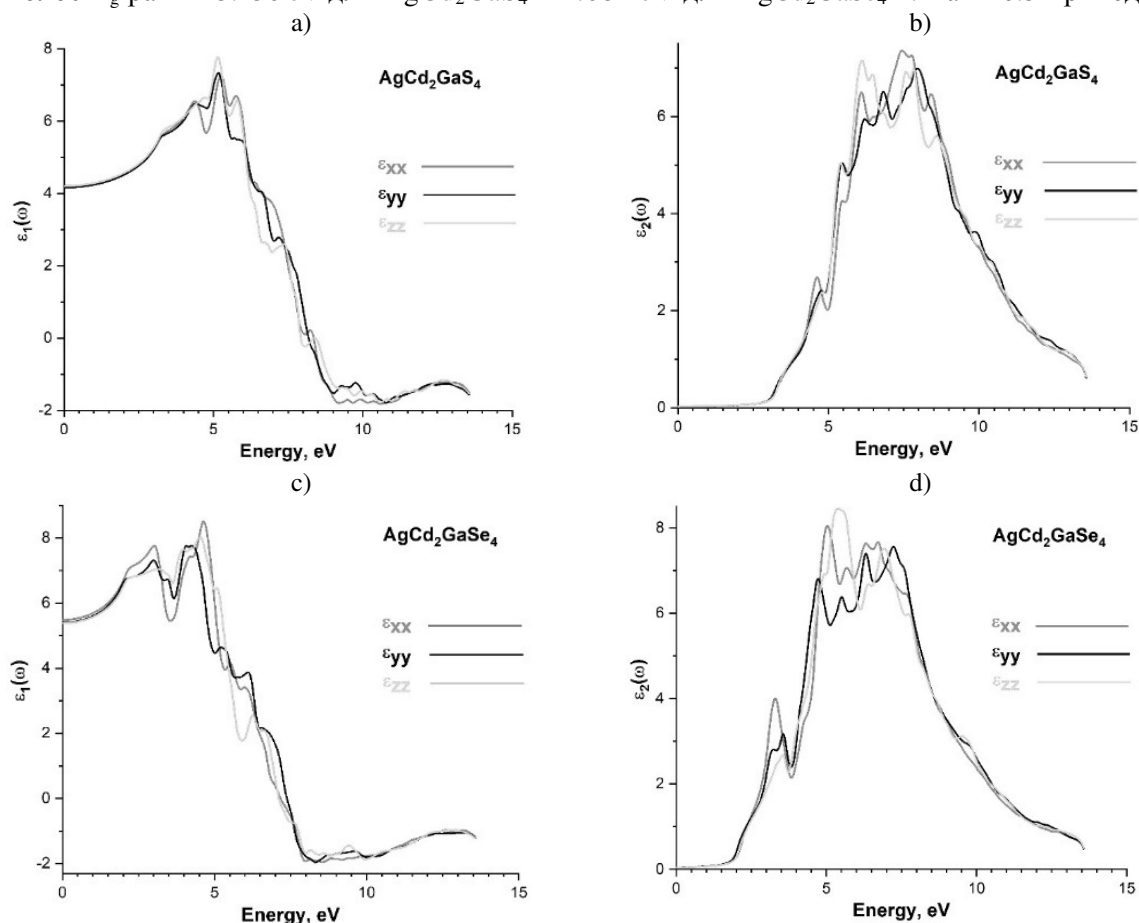


Рис.3 - Энергетическая зависимость действительной а) и мнимой б) части тензора диэлектрической проницаемости $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$, действительной с) и мнимой d) части тензора диэлектрической проницаемости $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1

рассчитанные значения действительной $\epsilon_1(\omega)$ (Рис.3а, 3с) и мнимой частей диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$ (Рис.3б, 3д) $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1 соответственно. Результаты получены с учетом прямых зонных переходов электронов с валентных на свободные состояния. Показаны значения компонент ϵ_{xx} , ϵ_{yy} и ϵ_{zz} . Недиagonальные элементы имеют очень маленькие значения (порядка 10^{-16}).

В настоящей работе изучены три модельные модификации элементарной ячейки соединения $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$. Они отличаются порядком расположения атомов Ag и Ga в их подрешетках (Рис.1). На Рис.4 представлены рассчитанные полные плотности электронных состояний для всех трех модификаций. Видно, что при общем качественном подобии электронных структур меняются как энергетическое положение, так и формы полос, образованных различными электронными состояниями. Это в частности приводит к существенному изменению значения ширины запрещенной полосы. В Таблице 1 представлены разности полных энергий, приходящихся на элементарную ячейку в eV и рассчитанные ширины запрещенных полос в eV. Наименьшую энергию и, одновременно, наибольшее значение ширины запрещенной полосы дает конфигурация $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1. Самой энергетически невыгодной и дающей очень маленькое значение ширины запрещенной полосы, не соответствующее экспериментальным данным, оказалась конфигурация $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -3.

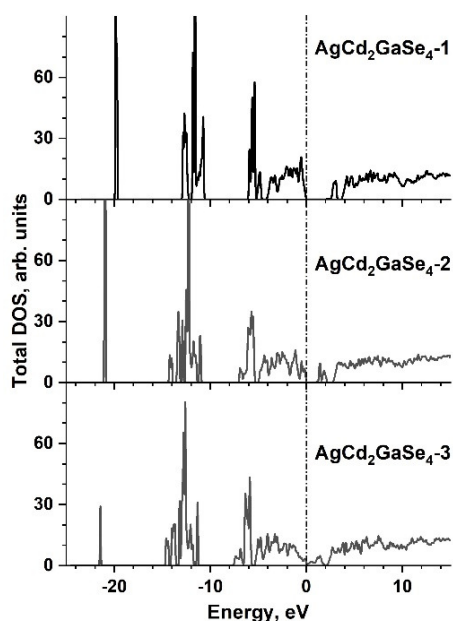


Рис.4 - Полные плотности состояний трех смоделированных структур $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$

Таблица 1:

Разница значений полных энергий (на элементарную ячейку) ΔE_{tot} и ширины запрещенных полос E_g , для рассмотренных модификаций $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$.

Модификация	ΔE_{tot} , eV	E_g , eV
$\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -1	0	2.081
$\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -2	0.7	0.95
$\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ -3	1.1	0.031

Выводы.

Рассчитанная электронная структура соединений $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ и $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ соответствует экспериментальным данным. Используемые для представления разупорядочения в расположении атомов Ag и Ga в соединении $\text{AgCd}_2\text{GaSe}_4$ модели, оказались энергетически менее выгодными, чем модель с упорядоченным размещением в решетке этих атомов. Учет разупорядочения в этих моделях приводит к сильному уменьшению значения ширины запрещенной полосы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. *Bekenev V.L., Bozhko V.V., Parasyuk O.V., Davydyuk G.E., Bulatetska L.V., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Khyzhun O.Y.*, J. Electron. Spec. (2012) 185 559.
2. *Atuchin V.V., Pankevich V.Z., Parasyuk O.V., Pervukhina N.V., Pokrovsky L.D., Remesnik V.G., Uvarov V.N., Pekhny V.I.*, J. Crystal Growth (2006) 292 494–499.
3. *Bozhko V.V., Bulatetska L.V., Davydyuk G.Ye., Parasyuk O.V., Tretyak A.P., Vainorius N., Kazukauskas V.*, J. Crystal Growth (2011) 330 5–8.
4. *Reshak A.H., Auluck S., Kityk I.V., Perona A., Claudet B.*, J. Phys.: Condens. Matter (2008) 20 325213.
5. *Reshak A.H., Atuchin V.V., Auluck S., Kityk I.V.*, J. Phys.: Condens. Matter (2008) 20 325234.
6. *Chykhrij S.I., Parasyuk O.V., Halka V.O.*, J. Alloys Comp. (2000) 312 189.
7. *Pervukhina N.V., Atuchin V.V., Parasyuk O.V.*, Acta Cryst. (2005) E61, i91–i93.
8. *Olekseyuk I.D., Gulay L.D., Parasyuk O.V., Husak O.A., Kadykalo E.M.*, J. Alloys Comp. (2002) 343 125.
9. *Olekseyuk I.D., Husak O.A., Gulay L.D., Parasyuk O.V.*, J. Alloys Comp. (2004) 367 25.
10. *Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V., Husak O.A., Piskach L.V., Volkov S.V., Pekhnyo V.I.*, J. Alloys Comp. (2005) 402 186.
11. *Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J., Laskowski R., Tran F. and Marks L. D.*, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2.
12. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.*, Phys. Rev. Lett. (1996) 77 3865.
13. *Anisimov V.I., Solovyev I.V., Korotin M.A., Czyzyk M.T., Sawatzky G.A.*, Phys. Rev. B (1993) 48 16929.
14. *Tran F., Blaha P.*, Phys. Rev. Lett. (2009) 102 226401.