

Дослідження пружних і акустичних характеристик кристала AgAlTe_2

М. Рудиш^{1,2,3,4}

¹ Університет імені Яна Длугоша в Ченстохові
ал. Армії Крайової, 13/15, 42-200 Ченстохова, Польща

² Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

³ Волинський національний університет імені Лесі Українки
вул. Потапова, 9, 43025 Луцьк, Україна

⁴ Національний університет «Львівська Політехніка»
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

Робота присвячена теоретичному дослідженню пружних та акустичних властивостей кристала AgAlTe_2 з перших принципів. В рамках теорії функціоналу густини, використовуючи BFGS метод проведено оптимізацію кристалічної структури використовуючи LDA та GGA функціонали для опису обмінно-кореляційної взаємодії. Розраховано елементи матриці пружних констант, модуль Юнга E , об'ємний модуль пружності B , модуль зсуву G та коефіцієнт Пуассона ν . Побудовано просторовий розподіл деяких пружних модулів та проведено їх аналіз. Розраховано швидкості поширення плоских акустичних хвиль в площинах (100) і (001) та оцінено їх анізотропію.

Ключові слова: кристал, халькопїрити, пружні властивості, анізотропія, акустичні хвилі

1. Вступ

Напівпровідникові матеріали через різноманіття своїх фізичних властивостей широко використовуються для побудови на їх основі пристроїв, що покращують та покращують життя людей. Вони використовуються у всіх сферах людської діяльності. Поряд з розробкою нових пристроїв, що володіють покращеними характеристиками порівняно з відомими аналогами, перед інженерами та науковцями стоїть завдання з розширення кола функціональних матеріалів та пошук нових.

Потрійні напівпровідникові кристали посідають важливе місце серед різноманітних груп матеріалів, оскільки вони мають низку характеристик, що є кращими

за бінарні аналоги. Серед потрібних матеріалів значну увагу приділяється кристалам групи I-III-VI₂ (I = Cu, Ag; III = Al, Ga, In; VI = S, Se, Te) через їх потенційне практичне використання, зокрема у відновлювальній енергетиці. Дослідження показали, що кристали цієї групи є перспективними матеріалами, для сонячної енергетики [1, 2] з можливістю досягання ефективності перетворення сонячної енергії понад 24%. Вони також можуть бути застосованими як термоелектричні матеріали [3, 4], та комерційно використовуються у нелінійній оптиці для генерації другої гармоніки для інфрачервоної області спектру і як оптичні параметричні осцилятори [5–7].

Одним із цікавих та перспективних матеріалів групи I-III-VI₂ зі структурою халькопіриту є сполука AgAlTe₂. Існує невелика кількість робіт присвячена синтезу та дослідженню властивостей цієї сполуки. Раніше оптичні властивості кристала AgAlTe₂ за кімнатної температури досліджувались у роботі [8]. Зі спектрів оптичного пропускання показано, що ширина забороненої зони кристала становить 2,3 еВ. Теоретичні дослідження зонно-енергетичної структури кристала [9] показали, що формування гетеропереходу AgAlTe₂ та LiInTe₂ з додавання домішки Sn дозволяє створити фотоелектричні комірки з теоретично оціненою ефективністю рівною 43% [10].

Для виготовлення готових виробів та оцінки їх технічних характеристик важливим є вивчення механічних властивостей сполуки. Тому ця робота є присвяченою теоретичному вивченню пружних властивостей кристала AgAlTe₂ та акустичних хвиль а також дослідженню їх анізотропії.

Структура цієї роботи є наступною. У другому розділі подано короткі відомості про методику проведених розрахунків та використані параметри. Третій розділ містить основні отримані результати. Тут проведено їх обговорення та порівняння з іншими результатами. Наприкінці статті знаходяться висновки, подяки та список цитованої літератури.

2. Методика обрахунків

Першопринципні дослідження кристала AgAlTe₂ проводились з використанням програми CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [11, 12]. Програма базується на теорії функціоналу густини (density functional theory - DFT). В основі методу лежить самоузгоджене розв'язування рівняння Кона-Шема [13]. Валентні електрони описувались плоскими хвилями. Взаємодія іонного остова з валентними електронами описувалась ультрам'яким псевдопотенціалом Вандербільта [14]. За валентні електрони бралась у вигляді такої електронної конфігурації: Ag 4d¹⁰ 5s¹; Al 3s² 3p¹; Te 5s² 5p⁴. Енергія відсікання плоских хвиль вибиралась рівною $E_{cut-off} = 500$ еВ. Параметр збіжності циклу самоузгодження вибирався так, щоб зміна енергії між двома послідовними ітераціями була менше за 10⁻⁵ еВ.

Опис обмінно-кореляційної енергії проводився використовуючи наближення локальної густини (LDA) з параметризацією Цаперлі-Алдера-Пердю-Зунгера (CA-PZ) [15] а також узагальненого градієнтного наближення GGA з параметризацією Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) [16]. Інтегрування проводилось по *k*-сітці 5 × 5 × 6 вибраній за методом Монхорста-Пака [17] по першій зоні Бріллюена.

Перед розрахунками фізичних властивостей матеріалу проводилась геометрична

оптимізація комірки кристала (координат атомів та параметрів ґратки). Для цього використовувався алгоритм Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно [18]. В процесі оптимізації використовувались такі критерії збіжності: збіжність повної енергії 2×10^{-5} еВ / атом, максимальна сила 3×10^{-2} еВ \AA^{-1} , максимальний тиск 5×10^{-2} ГПа, максимальне зміщення іонів 10^{-3} \AA .

3. Результати та обговорення

3.1 Структура кристала AgAlTe_2

Кристали AgAlTe_2 кристалізуються в структурі типу халькопіриту (прототип CuFeS_2) з тетрагональною симетрією (просторова група симетрії $I-42d$ – № 122). За своєю структурою кристал AgAlTe_2 є близьким до бінарних аналогів групи $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Елементарна комірка кристала складається з двох комірок типу цинкової обманки поставлених одна на одну вздовж напрямку c . Кристалам групи I-III-VI₂ притаманна деформація структури, причиною чого є різне оточення аніона VI, що призводить до його зміщення відносно ідеального положення у площині ab . Кристалічна структура AgAlTe_2 досліджувалась у роботі [19]. Експериментальні параметри ґратки подані у таблиці 1 а координати атомів зібрано у таблиці 2. Комірка кристала спроектована на площини bc , ab та ac зображена на рис. 1. Тут сині кульки позначають атоми срібла, зелені – алюмінію а жовті кульки відповідають атомам телуру. З рисунку видно, що кожен атом телуру є зв'язаний з двома атомами алюмінію та двома атомами срібла, причому довжини зв'язків є різними.

Перед розрахунком пружних властивостей досліджуваного кристала проведено геометричну оптимізацію його комірки. При цьому оптимізувались і параметри ґратки і координати атомів. Оптимізовані параметри ґратки та координати атомів отримані використовуючи LDA та GGA методами.

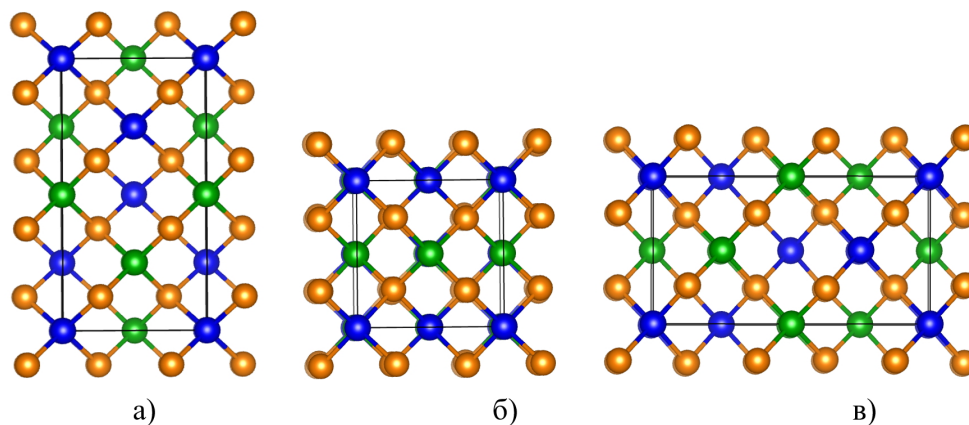


Рис. 1: Структура кристала AgAlTe_2 : а) проекція на площину bc ; б) проекція на площину ab ; в) проекція на площину ac . Ag – сині кульки; Al – зелені кульки, Te – жовті кульки.

З таблиці видно, що оптимізація з використанням GGA функціоналу приводить

Табл. 1: Експериментальні [19] та розраховані параметри ґратки кристала AgAlTe_2 .

Метод	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
LDA	6,2122	12,0185	463,83
GGA	6,4212	12,3004	507,18
Ехр. [19]	6,2960	11,8300	468,93

Табл. 2: Експериментальні [19] та розраховані відносні атомні координати для кристала AgAlTe_2 .

Атом	Експ.			LDA			GGA		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	0	0	0,5	0	0	0,5	0	0	0,5
Te	0,260	0,25	0,125	0,264	0,25	0,125	0,267	0,25	0,125

до незначного завищення параметрів ґратки порівняно з експериментальними значеннями. Завищення становить 1,9 % для параметра a та 3,9 % для параметра c . Подібне завищення параметрів ґратки є типовим і спостерігалось раніше для інших напівпровідникових і діелектричних кристалів [20–22]. Застосування LDA функціоналу дає дещо інші результати. Зазвичай LDA функціонал приводить до ефекту надзв'язування, що проявляється в заниженні довжини хімічного зв'язку. Для параметра ґратки a спостерігається заниження його значення на 1,3 %. Однак для параметра c отримане значення є на 1,5 % більшим за експериментальне. Подібна поведінка раніше спостерігалась в інших кристалах групи I-III-VI₂, де I = Ag [20]. Таке завищення може бути пов'язане з відмінністю сил хімічних зв'язків аніон-катион для різних типів катіонів, що веде до суттєвого деформування кута між зв'язками і видовження кристала у напрямку c .

3.2 Пружні властивості кристала AgAlTe_2 та їх анізотропія

Серед різних властивостей матеріалів важливо мати інформацію про його механічні характеристики. Це дозволить з'ясувати можливість його застосування, особливості обробки та передбачати експлуатаційні характеристики. Пружні властивості кристала можна отримати з першопринципних розрахунків. Кристали тетрагональної симетрії мають шість незалежних коефіцієнтів матриці пружних констант $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$. Тензор пружних констант можна розрахувати з розкладу у ряд Тейлора повної енергії $E(V, \delta)$, для досліджуваного матеріалу, по відношенню до малої деформації δ кристалічної ґратки об'ємом V [23]:

$$E(V, \delta) = E(V_0, \delta) + V_0 \left(\sum_i \tau_i \xi_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \delta_i \xi_i \delta_j \xi_j \right) + O(\delta^3) \quad (1)$$

Табл. 3: Пружні константи C_{ij} (у ГПа) та константи пружної податливості S_{ij} (у ГПа⁻¹) кристала AgAlTe₂ розраховані використовуючи LDA/GGA функціонали.

ij	11	33	44	66	12	13
C_{ij} (LDA)	77,1	75,4	17,6	25,7	56,1	56,2
C_{ij} (GGA)	59,1	54,1	12,7	28,2	34,3	33,6
S_{ij} (LDA)	0,0339	0,0357	0,0568	0,0389	-0,0136	-0,0151
S_{ij} (GGA)	0,0298	0,0335	0,0784	0,0354	-0,0104	-0,0120

Тут $E(V_0, 0)$ – енергія недеформованої системи, V_0 – рівноважний об'єм, τ_0 – елемент тензора тиску та ξ_i – фактор індексу Фойхта. Розраховані для кристала AgAlTe₂ пружні константи C_{ij} зібрано у таблиці 3. Тут результати подані для розрахунків проведених з використанням обмінно-кореляційних функціоналів LDA та GGA.

З таблиці видно, що найбільшим коефіцієнтом є C_{11} , тоді як найменшим – C_{44} . Для отриманих результатів можна побачити, що пружні константи розраховані з використанням LDA функціоналу є більшими за отримані GGA методом. Раніше показано, що для багатьох матеріалів LDA функціонал дає завищені результати, тоді як GGA характеризується добрим узгодженням з експериментом [24–26].

Використовуючи пружні константи можна перевірити стабільність матеріалу. Перевірка механічної стабільності здійснюється за допомогою критерію Борна. Для кристалів тетрагональної симетрії пружні константи повинні задовольняти такі нерівності [27]:

$$C_{ii} > 0;$$

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; \quad (2)$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0;$$

$$[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33}] + 4C_{13} > 0;$$

де i змінюється від 1 до 6. Як можна побачити з таблиці 3, отримані у цій роботі пружні константи задовольняють критерій (2), що свідчить про механічну стабільність досліджуваної сполуки. Матриця пружних констант пов'язана з матрицею пружної податливості як $C_{ij} = S_{ij}^{-1}$. Значення коефіцієнтів пружної податливості кристала AgAlTe₂ також відображено у табл. 3.

До пружних параметрів також належать модуль Юнга E , об'ємний модуль стиску B та модуль зсуву G . Використовують три схеми визначення цих модулів, а саме Фойхта, Реуса та Хіла. Для тетрагонального кристала вони розраховуються з таких виразів:

$$B_V = \frac{2}{9}(C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{C_{33}}{2}), \quad (3)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M}, \quad (4)$$

Табл. 4: Розраховані об'ємний модуль пружності B (в ГПа), модуль зсуву G (в ГПа), модуль Юнга E (в ГПа), відношення B_H/G_H та співвідношення Пуассона ν для кристала AgAlTe_2 .

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	B_H/G_H	E	ν
LDA	62,96	62,95	62,95	16,26	14,33	15,29	4,12	42,43	0,3877
GGA	41,71	41,61	41,66	15,46	13,78	14,62	2,85	39,27	0,3429

де $C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2$, і $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$,

$$G_V = \frac{M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}}{30}, \quad (5)$$

$$G_R = \frac{15}{\left(\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11}-C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}\right)}, \quad (6)$$

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (7)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (8)$$

Також для полікристалічного матеріалу модуль Юнга E та співвідношення Пуассона ν отримують з рівнянь

$$E = \frac{9B_H G_H}{(3B_H + G_H)}, \quad (9)$$

$$\nu = \frac{3B_H - E}{6B_H}. \quad (10)$$

де індекси V , R і H позначають схеми Фойхта, Реуса та Хіла, відповідно. Розраховані значення пружних модулів зібрано у таблиці 4.

Значення розрахованих параметрів лежать в межах від 13,78 ГПа до 62,96 ГПа та є меншими за 100 ГПа, що вказує на відносну м'якість досліджуваного кристала. Характеризація типу матеріалу часто проводять за відношенням П'ю. Матеріал називають пластичним якщо $B_H/G_H > 1,75$ і крихким у випадку коли $B_H/G_H < 1,75$. З таблиці видно, що для кристала AgAlTe_2 відношення B_H/G_H становить 4,12 та 2,85 для LDA і GGA функціоналів. Звідси слідує, що цьому матеріалу притаманна пластичність.

Анізотропія пружних властивостей кристалів може бути оцінена використовуючи універсальний індекс анізотропії A^U . Параметр A^U розраховують з рівняння

$$A^U = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6. \quad (11)$$

З аналізу формули видно, що для матеріалу з ізотропними пружними властивостями значення універсального індексу анізотропії повинно бути рівним нулю. Чим

більше A^U відхиляється від нуля, тим більший ступінь анізотропії. Розраховане значення універсального індексу анізотропії рівне 0,67 і 0,61 розрахованих для LDA та GGA функціоналів, відповідно. Варто відзначити, що цей індекс містить внески від об'ємного модуля пружності та від модуля зсуву.

Для наглядності та більш детального аналізу анізотропії пружних властивостей кристалів використовують метод побудови просторового розподілу відповідних пружних параметрів. На рисунку 2 показано побудовані 3D поверхні розподілу для модуля Юнга E , об'ємного модуля пружності B , та модуля зсуву G . В ізотропному випадку розподіл модулів пружності має форму сфери. Відхилення від сферичної форми вказує на міру просторової анізотропії. Також, на нижній панелі приведено планарні проекції на площини (100) та (001) (та (010) для модуля зсуву). Як видно з рисунку 2 а), просторовий розподіл модуля Юнга володіє значним відхиленням від сферичної форми, що означає суттєву анізотропію цього пружного параметра. Загальний вигляд поверхні нагадує куб зі згладженими вершинами та з вдавленими центрами граней. Рисунок 2 б) відображає просторовий розподіл об'ємного модуля стиску B . Можна зауважити, що об'ємний модуль стиску має розподіл майже сферичної форми, що свідчить про практично ізотропну характеристику цього параметра. Рисунок 2 в), відповідає розподілу модуля зсуву G . Як слідує з рисунка, модуль зсуву подібно до модуля Юнга характеризується суттєвою анізотропією. Топологія поверхні має характеристики обернені до характеристик поверхні розподілу модуля Юнга, а саме, в центрах граней спостерігається максимум тоді як по діагоналях умовного куба – мінімум.

Для детальнішого аналізу побудованих поверхонь на нижній панелі рисунка 2 (рисунки г, ґ, д) подано проекції відповідних просторових розподілів на різні площини. Рисунок 2 г) відповідає планарним проекціям на площини (100) та (001) модуля Юнга. Видно, що проекції мають метелико-подібну форму, подібну як спостерігалась у кристалах AgGaTe_2 , Ag_2SiS_3 [20, 28] та інших напівпровідникових матеріалах. У площині (100) значення модуля Юнга є дещо меншим ніж в (001). З проекцій також слідує, що в діагональних напрямках модуль має найбільше значення. Для об'ємного модуля стискання чітко простежується ізотропію просторового розподілу в площині (001). Проекція на площину (100) показує незначне стискання кола в напрямку z . Ці результати підтверджують, що об'ємний модуль пружності володіє низькою анізотропією порівняно з іншими пружними модулями для кристала. Подібне отримано для і для інших кристалів [20, 29]. Рисунок 2 ґ) відображає планарні проекції модуля зсуву G кристала AgAlTe_2 . Для модуля зсуву проекції будувались на площинах (100), (010) та (001). Загальний вигляд проекції для трьох площин має форму подібну до квітки. З рисунку видно, що для проекції на площину (001) притаманне найменше значення модуля зсуву.

3.3 Акустичні властивості кристала AgAlTe_2

Механічні властивості матеріалів є пов'язаними з іншими їхніми характеристиками. Зокрема використовуючи пружні константи C_{ij} можна оцінити акустичні властивості кристалів. У роботі проведено розрахунок і аналіз швидкості поширення акустичних хвиль у кристалі AgAlTe_2 . Для цього використовують рівняння Гріна-Крістофеля, яке пов'язує пружні константи з густиною кристала та швидкістю зву-

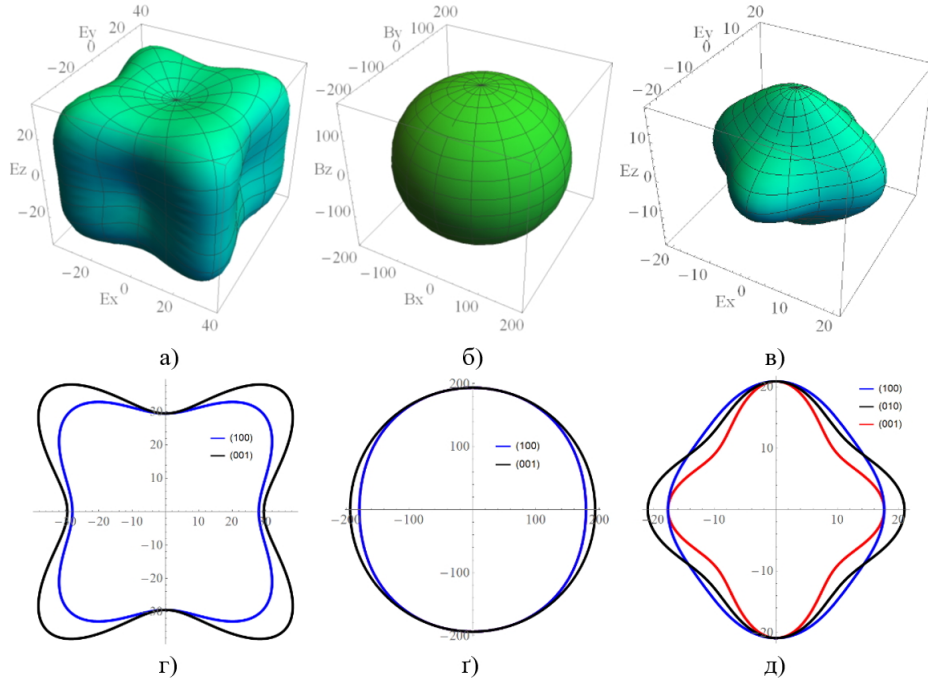


Рис. 2: Просторовий розподіл пружних модулів кристала AgAlTe_2 : а) модуля Юнга; б) об'ємного модуля пружності; в) модуля зсуву.

ку в матеріалі. Для кристалів, через їхню анізотропію як пружні властивості так і акустичні властивості залежать від напрямку в кристалі. Для співставлення параметрів плоскої монохроматичної хвилі, що біжить у напрямку, заданому єдиним вектором хвильової нормалі $n(n_1, n_2, n_3)$, із густиною кристала та його тензором пружності використовується такий вираз:

$$\rho v^2 u_i = C_{ijkl} n_j n_l u_k, \quad (12)$$

де v – фазова швидкість хвилі, ρ – густина середовища, C_{ijkl} – тензор пружної жорсткості кристала, u_i – зміщення. Провівши згортку тензора пружної жорсткості отримують тензор Гріна-Крістоффеля і позначається як

$$\Gamma_{ik} = C_{ijkl} n_j n_l. \quad (13)$$

Добуток ρv^2 у рівнянні (12) є власним значенням тензора Гріна-Крістоффеля, тоді як його власним вектором є u . Розв'язок системи (12) можна отримати якщо її визначник дорівнює нулю:

$$\det[\Gamma_{ik} - \rho v^2 \delta_{ik}] u_k = 0, \quad (14)$$

де δ_{ik} – дельта Кронекера (при $i = k$, $\delta_{ik} = 1$ а коли $i \neq k$, $\delta_{ik} = 0$). Розв'язуючи секулярне рівняння (14) отримують три розв'язки які дозволяють знайти значення

Табл. 5: Максимальні V_{max} та мінімальні V_{min} швидкості звуку в кристалі $AgAlTe_2$ методом GGA з використанням рівнянь Гріна-Крістофеля

	площина (100)		площина (001)	
	$V_{min}, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$	$V_{max}, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$	$V_{min}, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$	$V_{max}, \text{ м} \cdot \text{ с}^{-1}$
LA	3129,76	3271,19	3271,19	3682,59
TA ₁	1516,01	2259,63	1516,40	2259,63
TA ₂	1440,81	1516,01	1498,36	1516,40

швидкості звуку, що відповідають поздовжній (LA) та двом поперечним (TA₁, TA₂) акустичним хвилям. У цій роботі нами розраховано розподіл швидкості акустичних хвиль у двох площинах. На рис. 3 зображено швидкість поширення звуку в кристалі $AgAlTe_2$ у площинах (100) та (001). Розрахунки проводились використовуючи власну програму написану мовою програмування python.

У площині (001) найбільша швидкість поширення акустичних хвиль, що відповідає LA хвилям спостерігається у діагональних напрямках. Максимальне значення швидкості становить $V_{max} = 3682,59$ м/с. У площині (100) найбільша швидкість акустичних хвиль є на 411 м/с меншою за швидкість в площині (001). Просторовий розподіл швидкості поширення звуку в кристалі $AgAlTe_2$ має незначну анізотропію. Поперечна акустична хвиля TA₁, поширюється в кристалі з майже однаковою швидкістю в усіх напрямках. Максимальні та мінімальні значення швидкості звуку в площині атомного шару (001) і в перпендикулярній площині (100) зібрані в таблиці 5.

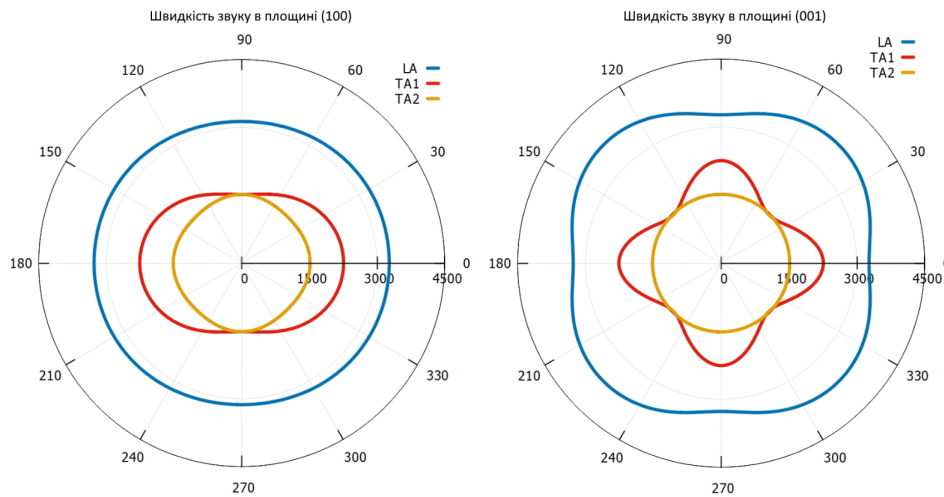


Рис. 3: Розподіл швидкості поширення акустичних хвиль в кристалі $AgAlTe_2$ в площинах (100) та (001).

Для кількісної оцінки міри анізотропії швидкості поширення акустичних хвиль

в кристалі AgAlTe_2 нами розраховано відсотковий індекс анізотропії A :

$$A = \frac{V_{max} - V_{min}}{\frac{1}{2}(V_{max} + V_{min})} \times 100\%, \quad (15)$$

Для LA хвиль анізотропія швидкості поширення звуку становить $A = 4,4 \%$ (11,8 %), для TA_1 – $A = 39,4 \%$ (39,4 %), а для TA_2 показник анізотропії $A = 5,1 \%$ (1,2 %) для площини (100) ((001)), відповідно. Результати розрахунків показника анізотропії акустичних хвиль для кристала AgAlTe_2 показують, що анізотропія хвилі TA_1 є найбільшою, а анізотропія хвилі TA_2 – найменшою.

Висновки

В рамках теорії функціоналу густини проведено першопринципні розрахунки пружних та акустичних характеристик кристала AgAlTe_2 в кристалічній структурі типу халькопіриту. Оптимізована з використанням LDA та GGA методів кристалічна структура є близькою до експериментальної. Отримані параметри кристалічної ґратки виявились дещо завищеними порівняно з експериментальними значеннями для розрахунків з використанням GGA функціоналу на 1,9 % (для параметра a) та 3,9 % (для параметра c). При використанні LDA функціоналу для параметра ґратки a спостерігається заниження його значення на 1,3 %, а для параметра c отримане значення є на 1,5 % більшим за експериментальне. Розраховано матрицю пружних констант, що для кристала AgAlTe_2 складається з шести незалежних коефіцієнтів C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} , C_{13} . Серед них найбільшим пружним коефіцієнтом є C_{11} , а найменшим – C_{44} . З розрахунків універсального модуля анізотропії з'ясовано, що кристал володіє значною анізотропією пружних властивостей. Побудова тривимірних просторових розподілів пружних модулів показала, що об'ємний модуль стиску B є майже ізотропним, тоді як модуль зсуву G володіє найбільшою анізотропією. З матриці пружних констант використовуючи рівняння Гріна-Крістофеля розраховано швидкість поширення акустичних хвиль в досліджуваному кристалі. З'ясовано, що найбільша швидкість акустичних хвиль становить $V_{max} = 3682,59$ м/с у площині (001) та відповідає повздовжній акустичній хвилі LA. Найбільша анізотропія швидкості поширення акустичних хвиль спостерігається для TA_1 хвиль для яких показник анізотропії $A = 39,4 \%$ для (100) та 39,4 % для (001) площин.

Подяки

Робота виконана в рамках проекту “Preludium 15” грант № 2018/29/N/ST3/02901, “Теоретичне дослідження фізичних властивостей халькопіритних напівпровідників для застосувань у фотоелектричних комірках” (This work was supported by Polish National Science Center, “Preludium 15” program, grant No. 2018/29/N/ST3/02901, “Theoretical investigation of physical properties of chalcopyrite semiconductors for solar cell applications”).

1. Ahuja R. Calculated optical properties of a solar energy material: CuGaS₂ / R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 53. – P. 357–366. doi:10.1016/S0927-0248(98)00034-8.
2. Benseddik N. Numerical study of AgInTe₂ solar cells using SCAPS / N. Benseddik, B. Belkacemi, F. Boukabrine, K. Ameer, H. Mazari, A. Boumesjed, N. Benyahya, Z. Benamara // *Advances in Materials and Processing Technologies*. – 2020. – Vol. 5. – P. 1–9. doi:10.1080/2374068X.2020.1833401.
3. Gudelli V. K. CuAlTe₂: A promising bulk thermoelectric material / V. K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 648. – P. 958–965. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.042.
4. Parker D. Thermoelectric properties of AgGaTe₂ and related chalcopyrite structure materials / D. Parker, D. J. Singh // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 125209. doi:10.1103/PhysRevB.85.125209.
5. Abrahams S. C. Crystal structure of piezoelectric nonlinear-optic AgGaS₂ / S. C. Abrahams, J. L. Bernstein // *J. Chem. Phys.* – 1973. – Vol. 59. – P. 1625–1629. doi:10.1063/1.1680242.
6. Bai L. Mechanism of linear and nonlinear optical effects of chalcopyrites LiGaX₂ (X = S, Se, and Te) crystals / L. Bai, Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – P. 083111. doi:10.1063/1.2907709.
7. Ohmer M. C. Infrared properties of AgGaTe₂, a nonlinear optical chalcopyrite semiconductor / M. C. Ohmer, J. T. Goldstein, D. E. Zelmon, A. W. Saxler, S. M. Hegde, J. D. Wolf, P. G. Schunemann, T. M. Pollak // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86. – P. 94–99. doi:10.1063/1.370704.
8. Uruno A. Structural and optical properties of AgAlTe₂ layers grown on sapphire substrates by closed space sublimation method / A. Uruno, A. Usui, M. Kobayashi // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 183504. doi:10.1063/1.4901468.
9. Huang D. First-principles study on CuAlTe₂ and AgAlTe₂ for water splitting / D. Huang, Z. Ju, H. Ning, C. Li, C. Yao, J. Guo // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 148. – P. 882–886. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.08.065.
10. D. Huang Interface of Sn-doped AgAlTe₂ and LiInTe₂: A theoretical model of tandem intermediate band absorber / D. Huang, L. Ding, Y. Xue, J. Guo, Y.-J. Zhao, C. Persson // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – Vol. 118. – P. 043901. doi:10.1063/5.0034852.
11. Clark S. J. First principles methods using CASTEP / S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne // *Zeitschrift Fur Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2005. – Vol. 220. – P. 567–570. doi:10.1524/zkri.220.5.567.65075.
12. Segall M. D. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code / M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – Vol. 14. – P. 2717–2744. doi:10.1088/0953-8984/14/11/301.
13. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140. – P. A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
14. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue

- formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – P. 7892–7895. doi:10.1103/PhysRevB.41.7892.
15. Perdew J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5079. doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.
16. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
17. Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13. – P. 5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
18. Pfrommer B. G. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method / B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, M. L. Cohen, // *Journal of Computational Physics.* – 1997. – Vol. 131. – P. 233–240. doi:10.1006/jcph.1996.5612.
19. Hahn H. Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Storger // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1953. – Vol. 271. – P. 153–170. doi:10.1002/zaac.19532710307.
20. Rudysh M. Ya. AgGaTe₂ – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features / M. Ya. Rudysh, M. Piasecki, G. L. Myronchuk, P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, O. R. Onufriv, M. G. Brik // *Infrared Physics & Technology.* – 2020. – Vol. 111. – P. 103476. doi:10.1016/j.infrared.2020.103476.
21. Muruganatham R. Design of meso/macro porous 2D Mn-vanadate as potential novel anode materials for sodium-ion storage / R. Muruganatham, W.-R. Liu, C.-H. Lin, M. Rudysh, M. Piasecki // *Journal of Energy Storage.* – 2019. – Vol. 26. – P. 100915. doi:10.1016/j.est.2019.100915.
22. Kashuba A. I. Specific features of content dependences for energy gap in In_xTl_{1-x}I solid state crystalline alloys / A. I. Kashuba, M. Piasecki, O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A. V. Franiv, B. Andriyevsky // *Acta Phys. Pol. A.* – 2018. – Vol. 133. – P. 68–75. doi:10.12693/APhysPolA.133.68.
23. Majchrowski A. Bi₃TeBO₉: electronic structure, optical properties and photoinduced phenomena / A. Majchrowski, M. Chrunik, M. Rudysh, M. Piasecki, K. Ozga, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk // *J. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 53. – P. 1217–1226. doi:10.1007/s10853-017-1554-z.
24. Brik M. G. First-principles study of the electronic and optical properties of CuXS₂ (X = Al, Ga, In) and AgGaS₂ ternary compounds / M. G. Brik // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2009. – Vol. 21. – P. 485502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/48/485502>.
25. Brik M. G. Electronic, optical and elastic properties of CuXS₂ (X = Al, Ga, In) and AgGaS₂ semiconductors from first-principles calculations / M. G. Brik // *Physica Status Solidi c.* – 2011. – Vol. 8. – P. 2582–2584. doi:10.1002/pssc.201084061.
26. Rudysh M. Ya. Impact of anionic system modification on the desired properties for CuGa(S_{1-x}Se_x)₂ solid solutions / M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskyi, A. O. Fedorchuk, M. G. Brik, V. Yo. Stadnyk, G. L. Myronchuk, E. A. Kotomin, M. Piasecki // *Computational Materials Science.* – 2021. – Vol. 196. – P. 110553.

- doi:10.1016/j.commatsci.2021.110553.
27. Waller I. Dynamical theory of crystal lattices by M. Born and K. Huang / I. Waller // *Acta Cryst.* – 1956. – Vol. 9. – P. 837–838. doi:10.1107/S0365110X56002370.
28. Rudysh M. Ya. First-principles analysis of physical properties anisotropy for the Ag_2SiS_3 chalcogenide semiconductor / M. Ya. Rudysh, P. A. Shechepanskyi, A. O. Fedorchuk, M. G. Brik, C.-G. Ma, G. L. Myronchuk, M. Piasecki // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2020. – Vol. 82. – P. 6154232. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154232.
29. Rudysh M. Ya. Electronic structure, optical and elastic properties of AgAlS_2 crystal under hydrostatic pressure / M. Ya. Rudysh // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2022. – Vol. 148. – P. 106814. doi:10.1016/j.mssp.2022.106814.

References

1. R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **53**, 357–366 (1998). doi:10.1016/S0927-0248(98)00034-8.
2. N. Benseddik, B. Belkacemi, F. Boukabrine, K. Ameer, H. Mazari, A. Boumesjed, N. Benyahya, Z. Benamara, *Advances in Materials and Processing Technologies* **5**, 1–9 (2020). doi:10.1080/2374068X.2020.1833401.
3. V. K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, *Journal of Alloys and Compounds* **648**, 958–965 (2015). doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.042.
4. D. Parker, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **85**, 125209 (2012). doi:10.1103/PhysRevB.85.125209.
5. S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 1625–1629 (1973). doi:10.1063/1.1680242.
6. L. Bai, Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, *Journal of Applied Physics* **103**, 083111 (2008). doi:10.1063/1.2907709.
7. M. C. Ohmer, J. T. Goldstein, D. E. Zelmon, A. W. Saxler, S. M. Hegde, J. D. Wolf, P. G. Schunemann, T. M. Pollak, *Journal of Applied Physics* **86**, 94–99 (1999). doi:10.1063/1.370704.
8. A. Uruno, A. Usui, M. Kobayashi, *Journal of Applied Physics* **116**, 183504 (2014). doi:10.1063/1.4901468.
9. D. Huang, Z. Ju, H. Ning, C. Li, C. Yao, J. Guo, *Materials Chemistry and Physics* **148**, 882–886 (2014). doi:10.1016/j.matchemphys.2014.08.065.
10. D. Huang, L. Ding, Y. Xue, J. Guo, Y.-J. Zhao, C. Persson, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 043901 (2021). doi:10.1063/5.0034852.
11. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Zeitschrift Fur Kristallographie - Crystalline Materials* **220**, 567–570 (2005). doi:10.1524/zkri.220.5.567.65075.
12. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2717–2744 (2002). doi:10.1088/0953-8984/14/11/301.
13. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965). doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.

14. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892–7895 (1990). doi:10.1103/PhysRevB.41.7892.
15. J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **23**, 5048–5079 (1981). doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.
16. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
17. H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188–5192 (1976). doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
18. B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Journal of Computational Physics* **131**, 233–240 (1997). doi:10.1006/jcph.1996.5612.
19. H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Storger, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **271**, 153–170 (1953). doi:10.1002/zaac.19532710307.
20. M. Ya. Rudysh, M. Piasecki, G. L. Myronchuk, P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, O. R. Onufriy, M. G. Brik, *Infrared Physics & Technology* **111**, 103476 (2020). doi:10.1016/j.infrared.2020.103476.
21. R. Muruganatham, W.-R. Liu, C.-H. Lin, M. Rudysh, M. Piasecki, *Journal of Energy Storage* **26**, 100915 (2019). doi:10.1016/j.est.2019.100915.
22. A. I. Kashuba, M. Piasecki, O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A. V. Franiv, B. Andriyevsky, *Acta Phys. Pol. A* **133**, 68–75 (2018). doi:10.12693/APhysPolA.133.68.
23. A. Majchrowski, M. Chrunik, M. Rudysh, M. Piasecki, K. Ozga, G. Lakshminarayana, I. V. Kityk, *J. Mater. Sci.* **53**, 1217–1226 (2018). doi:10.1007/s10853-017-1554-z.
24. M. G. Brik, *J. Phys. Condens. Matter.* **21**, 485502 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/48/485502.
25. M. G. Brik, *Physica Status Solidi c* **8**, 2582–2584 (2011). doi:10.1002/pssc.201084061.
26. M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskyi, A. O. Fedorchuk, M. G. Brik, V. Yo. Stadnyk, G. L. Myronchuk, E. A. Kotomin, M. Piasecki, *Computational Materials Science* **196**, 110553 (2021). doi:10.1016/j.commatsci.2021.110553.
27. I. Waller, *Acta Cryst.* **9**, 837–838 (1956). doi:10.1107/S0365110X56002370.
28. M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskyi, A. O. Fedorchuk, M. G. Brik, C.-G. Ma, G. L. Myronchuk, M. Piasecki, *Journal of Alloys and Compounds* **82**, 6154232 (2020). doi:10.1016/j.jallcom.2020.154232.
29. M. Ya. Rudysh, *Materials Science in Semiconductor Processing* **148**, 106814 (2022). doi:10.1016/j.mssp.2022.106814.

Статтю отримано: 31.12.2022
Прийнято до друку: 31.01.2023

Study of elastic and acoustic characteristics of AgAlTe₂ crystal

M. Rudysh^{1,2,3,4}

¹ Jan Dlugosz University in Czestochowa
Armii Krajowej Al., 13/15, PL-42-200 Czestochowa, Poland

² Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

³ Lesya Ukrainka Volyn National University
Potapov St., 9, UA-43025 Lutsk, Ukraine

⁴ Lviv Politechnic National University
S. Bandera St., 12, UA-79013 Lviv, Ukraine

The work is devoted to the theoretical study of the elastic and acoustic properties of the AgAlTe₂ crystal from the first principles. The studies were carried out using the CASTEP program, which is based on density functional theory (DFT). Within the framework of the chosen approach, using the BFGS method, the optimization of the crystal structure was carried out using the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) to describe the exchange-correlation interaction of electrons. During the optimization, both the parameters of the crystal lattice and the coordinates of the atoms were changed. The optimized crystal structure turned out to be close to the experimental one presented in the literature. It was found that the optimized parameters of the crystal lattice differ slightly from the experimental ones. Using the GGA functional leads to an overestimation of 1.9% and 3.9% for parameters a and c , respectively. For the LDA functional the lattice parameter a is underestimated by 1.3%, while the value of parameter c is 1.5% higher than the experimental one. Using the standard method, the elements of the matrix of elastic constants, Young's modulus E , bulk modulus B , shear modulus G , and Poisson's ratio ν were calculated and analyzed for the investigated crystal in tetragonal symmetry. It is shown that the Pugh's ratio for the studied material is $B_H/G_H > 1.75$, from which it follows that this material has inherent plasticity. Using the universal anisotropy index A^U , the degree of anisotropy of elastic properties is shown. It was found that for both used methods the universal anisotropy index is different from zero, which indicates the anisotropy of the elastic properties of the AgAlTe₂ crystal. A detailed analysis of anisotropy is carried out using the construction of 3D surfaces and their planar projections for various parameters. Spatial distributions of Young's modulus E , bulk modulus B , and shear modulus G are plotted. B is shown to be nearly isotropic, while E and G exhibit significant anisotropy of the opposite character. Using the calculated matrix of elastic constants C_{ij} and solving the Green-Christoffel equation, the speed of acoustic plane waves propagation in the crystal was calculated. Planar projections of the velocity V in the (100) and (001) planes were constructed and their anisotropy was discussed.

Key words: crystal, chalcopyrite, elastic properties, anisotropy, acoustic waves