

## РОЗРАХУНОК КОЛИВНИХ СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ AgGaS<sub>2</sub> ЗІ СТРУКТУРОЮ ХАЛЬКОПІРITU

М. Я. Рудиш<sup>1,2,3,4</sup> , А. І. Кашуба<sup>4</sup> , П. А. Щепанський<sup>1,2,4</sup> 

Р. Ю. Петрусь<sup>4</sup> , В. Й. Стадник<sup>1</sup> , М. Пясецький<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 19, Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup> Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша в Ченстохові,

ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова, 42-200, Польща

<sup>3</sup> Волинський національний університет імені Лесі Українки, вул. Потапова, 9, Луцьк, 43025, Україна

<sup>4</sup> Національний університет "Львівська політехніка", вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

e-mail: rudysh.mutogon@gmail.com

(Отримано 10 березня 2021 р.; в остаточному вигляді – 23 травня 2021 р.; прийнято до друку – 31 травня 2021 р.; опубліковано онлайн – 07 серпня 2021 р.)

Проведено теоретичні першоприципні обчислення структурних, коливних та діелектричних властивостей кристалів AgGaS<sub>2</sub> зі структурою халькопіриту. Зроблено розрахунки дисперсії фононних спектрів  $\omega(q)$ , повної та парціальної густини фононних станів  $N(\omega)$ , інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання світла, тензора ефективних зарядів Борна для кожного атома, а також діелектричних констант (для  $\omega = 0$  та  $\omega \rightarrow 0$ ) із використанням теорії збурення функціонала густини. Здійснено теоретико-груповий аналіз коливних мод та покласифіковано їх у фононних спектрах досліджуваної сполуки.

Оптимізована кристалічна структура добре узгоджується з експериментальними даними структурних досліджень. Розраховано та ідентифіковано частоти оптичних фононів і показано чудове узгодження з наявними іншими теоретичними та експериментальними результатами. Отримано тензори статичної та електронної діелектричної проникності й зарядів Борна, які демонструють значну анізотропію матеріалу.

**Ключові слова:** AgGaS<sub>2</sub>, DFPT, фонон, теорія лінійного відтіку, ефективні заряди Борна, коливні спектри.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.3704>

### I. ВСТУП

Потрійні напівпровідникові матеріали зі структурою халькопіриту, що належать до групи I–III–VI<sub>2</sub> (де I = Ag, Cu; III = Al, Ga, In; VI = S, Se, Te), привертають значну увагу науковців через свої цікаві властивості. Структурні, електронні та оптичні властивості цих кристалів роблять їх перспективними матеріалами для низки застосувань у пристроях нелінійної оптики, детекторах, фотодіодах, сонячних комірках тощо. Зокрема, один із перспективних матеріалів для сонячної енергетики CuInSe<sub>2</sub> та пов’язана з ним сполука Cu(InGa)(SSe)<sub>2</sub> (CIGS) показують ефективність перетворення сонячної енергії 23.4% [1].

Кристали групи, що розглядається, через значення ширини забороненої зони, близьке до оптимального під час використання сонячного світла, цікаві й перспективні для тонкоплівкових сонячних батарей. Прозорість цих матеріалів у середній інфрачервоній ділянці спектра разом із відсутністю центра симетрії дозволили ефективне використання деяких кристалів (як-от: AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub> та ін.) як комерційних нелінійнооптичних матеріалів, що доступні сьогодні на ринку. Тому дослідження цієї групи кристалів актуальні як для альтернативної енергетики, так і для можливості їх використання в інших галузях: оптоелектроніці, метрології, акустооптиці тощо. Крім прикладного аспекту, вивчення халькопіритів дуже важливе і з погляду фундаментальної фізики.

Кристали тіогалату срібла (AgGaS<sub>2</sub>) є відомими не-

лінійнооптичними кристалами. Вікно прозорості кристала в інфрачервоній (ІЧ) ділянці знаходиться в межах 0.45–13 мкм [2]. Нелінійнооптичний коефіцієнт цього кристала  $d_{36} = 39$  пм/В, що дозволяє його використовувати для перетворення частот лазерного випромінювання в ІЧ-ділянці спектра [3]. Кристал є оптично від’ємним ( $n_o < n_e$ ) та має інверсію знака двопроменезаломлення за довжини хвилі  $\lambda_0 = 500$  нм [4]. Заборонена зона для AgGaS<sub>2</sub> за кімнатної температури є прямого типу, і її ширина  $E_g = 2.6$  еВ [5]. Зазначено також, що кристали AgGaS<sub>2</sub> можуть бути використані для X-променевої дозиметрії [6, 7].

Відомо, що спекtri комбінаційного розсіювання (КР) світла та ІЧ-спектрів є ефективним засобом для вивчення структури й динаміки ґратки матеріалів. Вони дозволяють вивчати досконалість структури, наявність домішок/дефектів, дають інформацію про зміну структури матеріалу під час фазових переходів. Використання теоретичних досліджень на базі першоприципних методів дають змогу ефективно передбачати властивості матеріалу. Нещодавно здійснено теоретичні дослідження з перших принципів динаміки ґратки низки халькопіритних кристалів: CuGaS<sub>2</sub> [8], CuGaSe<sub>2</sub> [9], CuGaTe<sub>2</sub> [10], CuInS<sub>2</sub> [11], CuInSe<sub>2</sub> [12, 13], AgGaTe<sub>2</sub> [14]. Фононний спектр для кристала AgGaS<sub>2</sub> раніше вивчали в роботі [15].

Наявні лише кілька експериментальних робіт, присвячених дослідженню спектрів КР [16–19]. Частоти ІЧ коливних мод наведені в праці [21]. Теоретичному вивченю коливних спектрів присвячена робота [20], у якій за допомогою програм Phonon та CASTEP роз-



раховано дисперсії фононних спектрів та частот коливних мод, однак обчислення ГЧ та КР-спектрів не проводили. Наявні експериментальні результати дослідження властивостей динаміки гратки кристала  $\text{AgGaS}_2$  потребують детальнішого теоретичного вивчення для повного розуміння фононної підсистеми в матеріалі. Тому теоретичні дослідження динаміки гратки та коливних спектрів із перших принципів є актуальними.

У цій праці, використовуючи першопринципні розрахунки, ми вивчаємо властивості електронної і граткової підсистем халькопіритного кристала  $\text{AgGaS}_2$ . Уперше розраховано КР та ГЧ-спектри, а також проведено їх ідентифікацію та порівняння з експериментальними даними. Здійснено комп'ютерне моделювання фононних спектрів із метою їх порівняння з наявними в літературі результатами та використання цих результатів для розрахунку КР та ГЧ-спектрів. Продедено симетрійну класифікацію коливних мод. Методом лінійного відгуку розраховано фононні частоти, спектри ГЧ-коливань та спектри КР, ефективні заряди Борна, а також статичну й оптичну діелектричні константи.

Стаття складається з чотирьох розділів. У другому розділі описано методику зроблених обрахунків та наведено основні використані параметри. Третій розділ висвітлює головні результати, їх обговорення та порівняння з наявними літературними даними. Четвертим розділом є найважливіші висновки роботи.

## ІІ. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

У цій праці розраховано коливні спектри кристалів  $\text{AgGaS}_2$  із використанням програми CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) [22], яка розроблена на основі теорії функціонала густини (DFT) [23, 24]. У програмі реалізовано псевдопотенціальний метод із розкладом хвильової функції на плоскі хвилі. Взаємодію між іонами та валентними електронами описано за допомогою нормозберігального псевдопотенціалу [25]. Обмінно-кореляційну взаємодію між електронами враховували за допомогою наближення локальної густини (local density approximation — LDA) з параметризацією Сеперлі–Алдера–Пердю–Зунгера [26, 27]. Валентними станами в цій роботі вважали орбіталі  $\text{Ag } 4d^{10} 5s^1$ ;  $\text{Ga } 3d^{10} 4s^2 4p^1$ ,  $\text{S } 3s^2 3p^4$ . Обчислювали енергію системи самоузгодженим розв'язуванням рівнянь Конна–Шема. Критерієм збіжності циклу самоузгодження було досягнення різниці власних значень енергії  $E \leq 2 \cdot 10^{-7}$  еВ та збіжність повної енергії  $10^{-5}$  на двох послідовних ітераціях. Розрахунки проводили з енергією відсікання плоских хвиль рівною  $E_{\text{cut}} = 800$  еВ. Інтегрували в першій зоні Бріллюена по к-точках сітки  $3 \times 3 \times 2$ , вибраної за схемою Монхорста–Пека [28].

Обчислювали динамічні властивості матеріалу з використанням підходу лінійного відгуку теорії збурень для функціонала густини (density functional perturbation theory — DFPT) [29]. Частоти фононів,

інфрачервоні та КР-спектри, зміщення атомів, фононні спектри та густина фононних станів отримали, використовуючи метод лінійного відгуку.

Перед усіма розрахунками проводили геометричну оптимізацію елементарної комірки кристала. Для цього застосовували алгоритм Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шенно (BFGS) [30–33], який дозволяє оптимізувати геометрію комірки кристала щодо його повної енергії. У процесі оптимізації використовували такі критерії збіжності: максимальна сила  $3 \cdot 10^{-2}$  еВ/Å; максимальний тиск  $5 \cdot 10^{-3}$  ГПа; максимальне зміщення атомів  $1 \cdot 10^{-4}$  Å.

## ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

### А. Структура кристала $\text{AgGaS}_2$

Елементарна комірка кристала  $\text{AgGaS}_2$  є тетрагональною базоцентрованою та належить до просторової групи симетрії  $I-42d$  ( $D_{2d}^{12}$ ). Гратка складається з 16 атомів і містить число формульних одиниць  $Z = 4$ . Комірка кристала халькопіриту утворена з двох комірок типу цинкової обманки з просторовою групою симетрії  $T_d^2$  (таких кристалів, як  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  тощо) заміною катіонної підгратки, що складається з атомів групи II, атомами двох типів I та III. На рис. 1 зображене перехід від комірки кристала  $\text{ZnS}$  до  $\text{AgGaS}_2$ . Із розгляду кристалічної структури можна помітити, що відстані між атомами  $\text{Ag}-\text{S}$  та  $\text{Ga}-\text{S}$  (у загальному випадку атоми типу I–VI та III–VI), які можна позначити як  $d_{\text{Ag-S}}$  та  $d_{\text{Ga-S}}$ , не однакові. Така відмінність довжин зв'язків є результатом катіонної заміни в кристалічній гратці атомами двох типів ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Ag} + \text{Ga}$ ). У кристалах зі структурою типу халькопіриту, до якого належить досліджуваний кристал, є два типи деформації кристалічної гратки. Перший тип полягає в зміщенні аніона групи VI у площині  $x-y$ , яке описується параметром  $u = 0.25 + (d_{\text{Ag-S}}^2 - d_{\text{Ga-S}}^2)/a^2$ , де  $d_{\text{Ag-S}}$  та  $d_{\text{Ga-S}}$  — відстань катіон–аніон для кристала  $\text{Ag-S}$  та  $\text{Ga-S}$  відповідно,  $a$  — параметр гратки. До другого типу деформації комірки відносять її спотворення вздовж напрямку  $z$ , яке полягає в стисненні чи розтягненні елементарної комірки (залежно від складу сполуки). Тоді параметр кристалічної гратки відрізняється від подвійного значення параметра  $a$  ( $c \neq 2a$ ). Таке тетрагональне викривлення описується величиною  $\eta = c/2a$ . Відомо, що величина цього параметра часто є критичною під час відбору матеріалів для різних застосувань. Зокрема, у роботі [34] показано, що кристалічні матеріали з параметром  $\eta$ , близьким до одиниці, мають найбільше значення термоелектричної добротності  $ZT$ .

У цій праці для моделювання використано експериментальні параметри кристалічної структури, отримані з рентгеноструктурних досліджень, що опубліковані в [35]. Для кристала  $\text{AgGaS}_2$  значення параметрів спотворення елементарної комірки  $\eta$  та  $u$  наведено в таблиці 1, а отримані координати атомів у гратці наведено в таблиці 2.

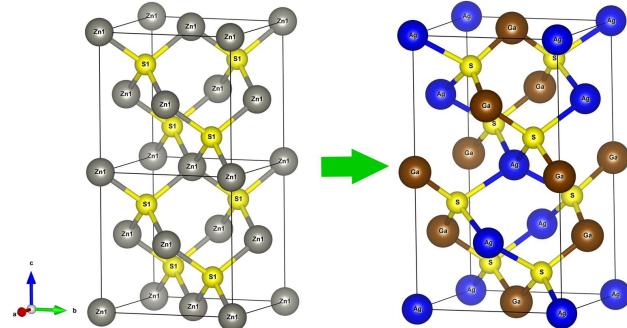


Рис. 1. Структура кристалічної гратки кристала ZnS зі структурою цинкової обманки (типу сфалериту) та AgGaS<sub>2</sub> (типу халькопіріту)

Fig. 1. The structure of the crystal lattice of the ZnS crystal with a zinc-blende structure (sphalerite type) and AgGaS<sub>2</sub> (chalcopyrite type)

Метод	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\eta$	$u$
LDA	5.567	10.461	324.252	0.9395	0.2645
Експеримент [35]	5.754	10.295	340.85	0.8945	0.3039

Табл. 1. Структурні параметри кристалічної гратки кристала AgGaS<sub>2</sub>

Table 1. Structural parameters of the AgGaS<sub>2</sub> crystal unit cell

Експеримент [35]			LDA		
$x/a$	$y/b$	$z/c$	$x/a$	$y/b$	$z/c$
0	0	0	0	0	0
0	0	1/2	0	0	1/2
0.304	1/4	0.125	0.221	1/4	0.125

Табл. 2. Експериментальні (взяті з літератури) та теоретичні координати атомів у гратці кристала AgGaS<sub>2</sub> отримані з використанням LDA функціоналу

Table 2. Experimental (taken from the literature) and theoretical atomic coordinates in the AgGaS<sub>2</sub> crystal's unit cell obtained using the LDA functional

Із метою геометричної оптимізації проведено релаксацію кристалічної гратки кристала. Упродовж цього процесу змінювались як параметри комірки, так і координати атомів. При цьому симетрія комірки залишалась незмінною. Оптимізовані з використанням LDA-функціонала структурні параметри досліджуваної сполуки наведені в табл. 1 і 2, з яких видно, що оптимізовані параметри гратки, як і очікувалось, є меншими, ніж експериментальні. Це зумовлено відомою особливістю LDA функціонала, яка полягає в надзв'язуванні (зниженні довжини зв'язків) і спостерігається в матеріалах різної природи [36–39]. Отримана недооцінка параметрів гратки порівняно з експериментом становить  $\delta a = 3.2\%$  та  $\delta c = 3.5\%$ , що свідчить про добре узгодження між цими даними. Подібне значення недооцінки параметрів гратки для LDA функціонала спостерігалось раніше в роботах [40, 41]. Як видно з табл. 1, параметр тетрагональної дефор-

мації є меншим за 1 як для експериментальної структури, так і для геометрично оптимізованої. Зазначимо, що оптимізована структура показує більше значення параметра  $\eta$  до одиничного, ніж експериментальне. Така поведінка може бути пов'язаною з неврахуванням температурних флуктуацій атомів, оскільки розрахунки проводяться з використанням DFT у наближенні Борна–Опенгаймера (ядра атомів вважаються нерухомими).

## B. Коливні властивості

Розглядаючи кристалічну структуру під час симетрійної класифікації фундаментальних коливань, потрібно брати до уваги примітивну комірку. Зміщення атомів у кожній примітивній комірці ідентичні, тому операціями трансляції можна знехтувати. Відповідно, фундаментальні коливання кристала варто класифікувати за незвідними представленнями фактор-групи [42]. Як повідомляється в розділі III.А, кристал халькопіриту належить до просторової групи симетрії  $I - 42d$  ( $D_{2d}^{12}$ ), яка ізоморфна до точкової групи симетрії ( $D_{2d}$ ) із порядком  $h = 8$ . Примітивна комірка кристала AgGaS<sub>2</sub> має одиничні вектори примітивної комірки ( $a, 0, 0$ ), ( $0, a, 0$ ), ( $a/2, a/2, c/2$ ) та містить 8 атомів. Як відомо з фізики твердого тіла, для кристалічної гратки, яка складається з  $N$  атомів, що коливаються, кількість коливних мод становить  $3N$ . Для досліджуваного кристала  $N = 8$ , і коливне представлення містить  $3 \times 8 = 24$  дисперсійні вітки. Тому в коливному спектрі кристала є 24 нормальні моди коливань у центрі зони Бріллюена (точка Г). Серед них лише три акустичні моди, а решта оптичні. На основі теоретико-групового аналізу, використовуючи фактор-групу кристала, можна провести симетрійну класифікацію коливних мод. Таблицю характерів точкової групи симетрії  $D_{2d}$  подано в таблиці 3, де  $A_1$  ( $\Gamma_1$ ),  $A_2$  ( $\Gamma_2$ ),  $B_1$  ( $\Gamma_3$ ) та  $B_2$  ( $\Gamma_4$ ) — не вироджені представлення, а  $E$  ( $\Gamma_5$ ) є двічі виродженим представленням.

Аналіз на основі загального методу дає такі незвідні представлення акустичних й оптичних мод у центрі зони Бріллюена:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E. \quad (1)$$

Тут  $A_1$  — повносиметричне представлення (симетрія щодо всіх представлень);  $A_2$  — симетричне щодо  $2S_4$  і  $C_2$  та антисиметричне щодо  $2C'_2$  та  $2\sigma_d$ ;  $B_1$  — антисиметричне щодо  $2S_4$  і  $2\sigma_d$  та симетричне щодо  $C_2$  і  $2C'_2$ ;  $B_2$  — симетричне щодо  $C_2$  і  $2\sigma_d$  і антисиметричне щодо  $2S_4$  і  $2C'_2$ ;  $E$  — антисиметричне щодо  $C_2$ . Трьом акустичним модам відповідає таке незвідне представлення:

$$\Gamma_{\text{aco}} = 1B_2 + 1E. \quad (2)$$

Для оптичних коливань маємо, що  $\Gamma_{\text{opt}} = \Gamma_{\text{vibr}} - \Gamma_{\text{aco}}$ . Тоді, в результаті отримаємо таке незвідне представлення для оптичних мод:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E. \quad (3)$$

Моди  $A_1$  та  $B_1$  активні у спектрах КР.  $B_2$  і  $E$ -моди є активними як у КР, так і в ГЧ-спектрах. Мода  $A_2$  є неактивною в коливних спектрах. Згідно з цим для ГЧ та КР-спектрів матимемо такі незвідні представлення:

$$\Gamma_{\text{ГЧ}} = 4B_2 + 7E, \quad (4)$$

$$\Gamma_{\text{КР}} = 1A_1 + 3B_1 + 4B_2 + 7E. \quad (5)$$

Загалом інтенсивність піків у спектрі КР можна описати такою формулою:

$$I_{\text{КР}} = I_0 \frac{\omega^4}{4\pi c^3} \alpha_{ij}^2, \quad (6)$$

де  $\alpha_{ij}$  — тензор поляризованості, а  $i, j = x, y$  та  $z$ . Тензори КР для кристала з ґраткою типу халькокріту подано в таблиці 4. Тоді в спектрі КР для кристала зі симетрією  $D_{2d}$  інтенсивнimi повинні бути повносиметричні поляризовані коливання типу  $A_1$ . Решта мод, дозволених у спектрах КР, порівняно з модою  $A_1$  будуть слабшої інтенсивності.

У спектрах КР найбільш інтенсивними є смуги, що відповідають повносиметричним поляризованим коливанням типу  $A_1$ . Інші дозволені в спектрах КР моди мають нижчу інтенсивність, ніж мода  $A_1$ .

Ми розрахували коливний спектр для кристала AgGaS<sub>2</sub> у межах формалізму DFPT за допомогою методу лінійного відгуку. Опис обмінно-кореляційної взаємодії електронів під час обчислення повної енергії системи здійснювався LDA функціоналом [26, 27]. Він показав себе таким, що добре описує як органічні, так і неорганічні системи, які містять у своїй структурі різні хімічні елементи. Також до переваг можна віднести його простоту, що проявляється в суттєво меншому часі обчислень порівняно з іншими функціоналами. Раніше проводили обрахунки як зонно-енергетичної структури, так і інших фізичних властивостей неорганічних матеріалів із використанням LDA функціонала [40, 41, 43], які показали добре узгодження з експериментальними даними. У роботі [14] досліджено фізичні властивості та проведено моделювання коливних спектрів кристала AgGaTe<sub>2</sub>.

$D_{2d}(-42m)$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$	Лінійна	Квадратична
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	—
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$z$	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

Табл. 3. Таблиця характерів точкової групи симетрії  $D_{2d}$   
Table 3. The character table of the  $D_{2d}$  point group symmetry

$A_1$	$B_1$	$B_2$	$E_x$	$E_y$
$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}$

Табл. 4. Тензори КР і їх представлення для точкової групи симетрії  $D_{2d}$   
Table 4. Raman tensors and their representation for  $D_{2d}$  point group symmetry

Коливні моди у твердих тілах мають форму хвиль із частотами, що залежать від хвильового вектора (як електронні енергетичні рівні). Залежності  $\omega(q)$  відомі як дисперсійні криві. На рис. 2,а зображені фононні спектри  $\omega(q)$ , розраховані вздовж ліній, що з'єднують точки високої симетрії зони Бріллюена: Z–Г–Х–Р–N–Г. Як можна побачити, фононний спектр складається з 24 віток, що узгоджується з кількістю мод, отриманих із симетрійного аналізу. Із них 3 є акустичними вітками, що відповідають поширенню звуку як  $\omega \rightarrow 0$  за  $q \rightarrow 0$ . Решта 21 розрахована коливна вітка є оптичними модами. Спостерігається несуттєва дисперсія фононів, яка зростає з наближенням до центру зони Бріллюена. У точці Г вона найбільша. Низькочастотні оптичні гілки взаємодіють з акустичними.

Найвища частота фонона становить  $389 \text{ см}^{-1}$  на сегменті між точками Z–Г. Як видно з розрахованої густини фононних станів  $N(\omega)$  (рис. 2,б), для кристала AgGaS<sub>2</sub> спостерігається два частотні діапазони, у яких не відбуваються коливання. Для точки Г ці проміжки є від  $189.4 \text{ см}^{-1}$  до  $219.5 \text{ см}^{-1}$  та від  $255.9 \text{ см}^{-1}$  до  $300.27 \text{ см}^{-1}$ . Частоти нормальних коливань подано в таблиці 5.

На рис. 3 зображені густини фононних станів  $N(\omega)$ , спроектовані на окремі атоми (парціальну густину фононних станів). Як видно з рис. 3, густину станів можна розділити на три ділянки — низькочастотну, середньочастотну та високочастотну. Низькочастотна ділянка спектра, що лежить у межах  $0$ – $75 \text{ см}^{-1}$ , утворена коливаннями атомівсрібла. Спектральна ділян-

ка від 75 до 190 см<sup>-1</sup>, що є середньою ділянкою фононного спектра, утворена модами коливання атомів галію. Високочастотна ділянка коливань відповідає головно коливанням атомів сірки. Ці результати до-

брє узгоджуються з теоретичними розрахунками, виконаними в праці [20], що підтверджує достовірність отриманих у нашій роботі результатів.

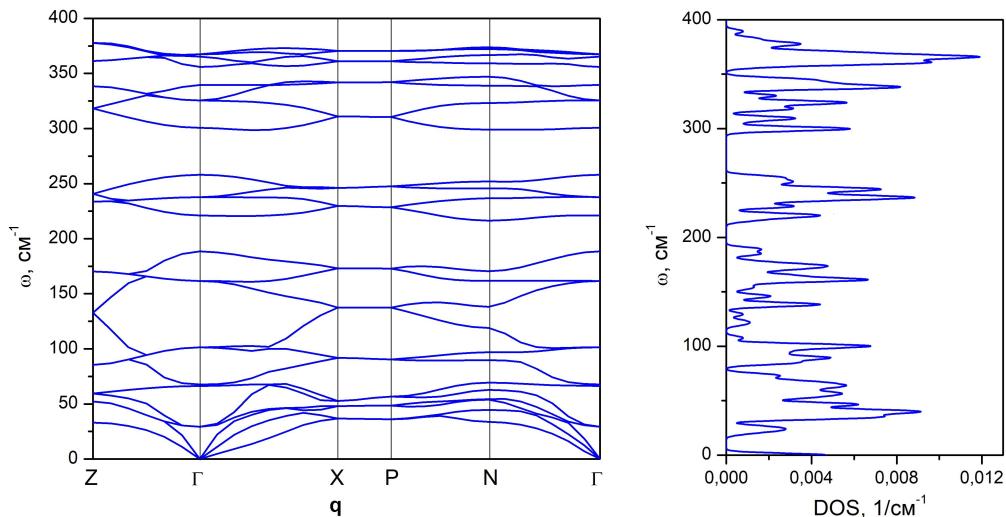


Рис. 2. Фононні дисперсійні криві  $\omega(q)$  (а) та фононна густинна станів  $N(\omega)$  (б) кристала тіогалату срібла AgGaS<sub>2</sub> розраховані методом лінійного відгуку з використанням LDA функціонала. Шлях розрахунку визначається у напрямку, що зєднує наступні точки високої симетрії зони Бріллюена: Z (1/2 1/2 -1/2),  $\Gamma$  (0 0 0), X (0 0 1/2), P(1/4 1/4 1/4), N(0 0.5 0)

Fig. 2. The phonon dispersion curves  $\omega(q)$  (a) and the phonon density of the states  $N(\omega)$  (b) of a silver thiogalate crystal AgGaS<sub>2</sub> are calculated using the linear response method using the LDA functional. The calculation path is determined in the direction connecting the following points of high symmetry of the Brillouin zone: Z (1/2 1/2 -1/2),  $\Gamma$ (000), X (0 0 1/2), P (1/4 1/4 1/4), N (0 1/2 0)

Мода	Активність	LDA	KР [17] експ.	KР[19] експ.	KР [20] теор.	ІЧ [21] експ.
$A_1$	KР	300.27	295	297.61	297.20	—
$A_2$	—	255.98	—	—	251.51	—
$A_2$	—	356.97	—	—	357.91	—
$E$	KР, ІЧ	33.66/33.65	84.45	64.8	32.02/31.35	65.06
$E$	KР, ІЧ	100.88/100.84	94.5	91.93	102.07/102.07	96.06
$E$	KР, ІЧ	161.18/160.90	159.5/160	159.07	166.11/164.11	170.12/157.11
$E$	KР, ІЧ	238.91/236.99	224/229.5	225.93	244.83/234.83	227.16/221.15
$E$	KР, ІЧ	334.83/324.25	321.5/346	336.07	357.91/325.89	349.24/321.22
$E$	KР, ІЧ	376.27/366.43	—	394	380.59/368.92	395.27/367.25
$B_1$	KР	62.46	54	—	65.04	—
$B_1$	KР	189.44	190.5	126,7	192.80	—
$B_1$	KР	337.81	333.5	177.9	339.56	—
$B_2$	KР, ІЧ	67.79/67.77	64	—	74.72/74.38	—
$B_2$	KР, ІЧ	225.71/219.41	212/237.5	225.93/208.09	265.85/223.48	244.17/214.15
$B_2$	KР, ІЧ	376.22/365.24	364/398.5	391.48/362.51	386.26/365.92	383.26/365.25

Табл. 5. Порівняння розрахованих фононних частот (в см<sup>-1</sup>) у точці  $\Gamma$  з експериментальними спектрами КР та ІЧ коливання для кристала AgGaS<sub>2</sub> за кімнатної температури. Дві частоти подано для досліджень спектрів КР та ІЧ спектрів, що відповідають LO і TO модам

Table 5. Comparison of the calculated phonon frequencies (in cm<sup>-1</sup>) at  $\Gamma$ -point with the experimental Raman and infrared vibrations for an AgGaS<sub>2</sub> crystal at room temperature. Two frequencies are shown for the study of the Raman and infrared spectra corresponding to the LO and TO modes

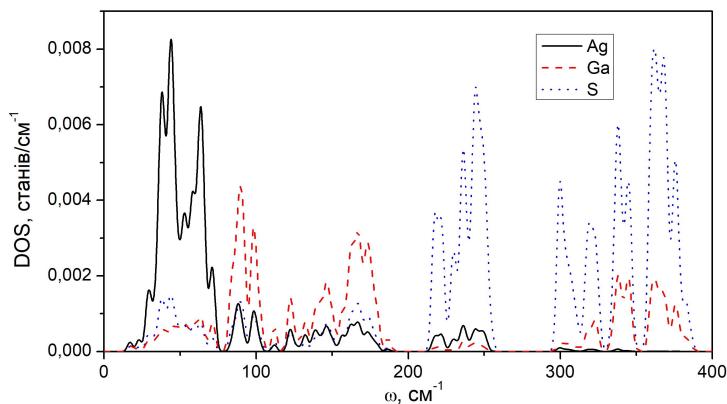


Рис. 3. Парціальна фононна густина станів кристалів  $\text{AgGaS}_2$  розрахована для атомів Ag, Ga та S методом лінійного відгуку з використанням LDA функціоналу

Fig. 3. The partial phonon density of states of  $\text{AgGaS}_2$  crystals calculated for Ag, Ga, and S atoms using the linear response method using the LDA functional

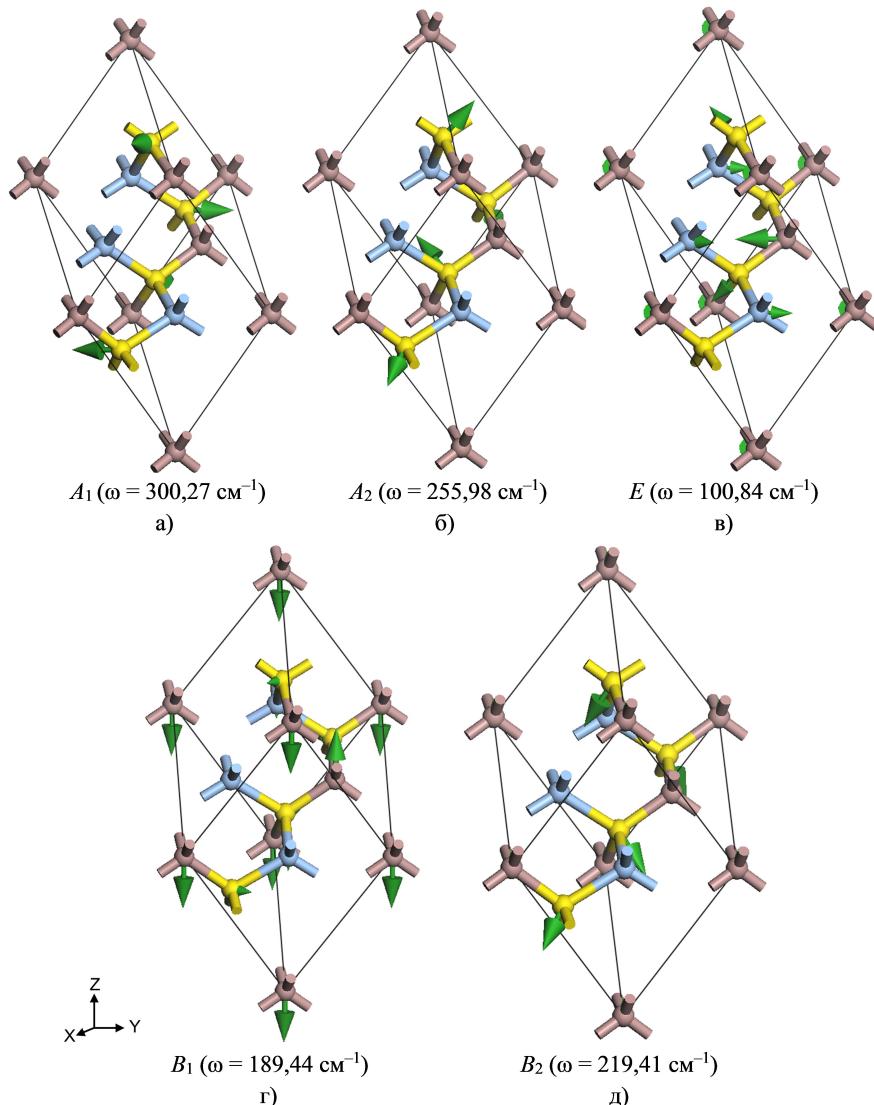


Рис. 4. Коливання у кристалі  $\text{AgGaS}_2$  а) симетрії  $A_1$ ; б) симетрії  $A_2$ ; в) симетрія  $E$ ; г) симетрії  $B_1$ ; д) симетрії  $B_2$ . Атоми Ag синього кольору, атоми Ga зображені коричневим кольором та атоми S є жовтими кульками

Fig. 4. Vibrations in the  $\text{AgGaS}_2$  crystal a) symmetry  $A_1$ ; б) symmetry  $A_2$ ; в) symmetry  $E$ ; г) symmetry  $B_1$ ; д) symmetry  $B_2$ . Ag atoms are blue, Ga atoms are shown in brown and S atoms are yellow balls

На рис. 4 показано основні зміщення атомів для оптичних мод кристала AgGaS<sub>2</sub>. Атоми Ag, Ga, та S позначені кульками синього, коричневого та жовтого кольорів відповідно. Їхнє зміщення показано зеленими стрілками. Довжина кожної стрілки пропорційна до величини зміщення атома щодо положення рівноваги. У лівому нижньому куті вказано напрямки системи координат  $x$ ,  $y$  і  $z$ , які відповідають кристалографічним осям  $a$ ,  $b$  та  $c$ . Кожен блок атомів, що складає примітивну комірку, разом зі стрілками, що вказують напрямок зміщення атомів, характеризує коливання однієї моди. На рисунку показано типи зміщення атомів для п'яти коливних мод  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  та  $E$  досліджуваного кристала. У дужках зазначено частоту відповідного коливання.

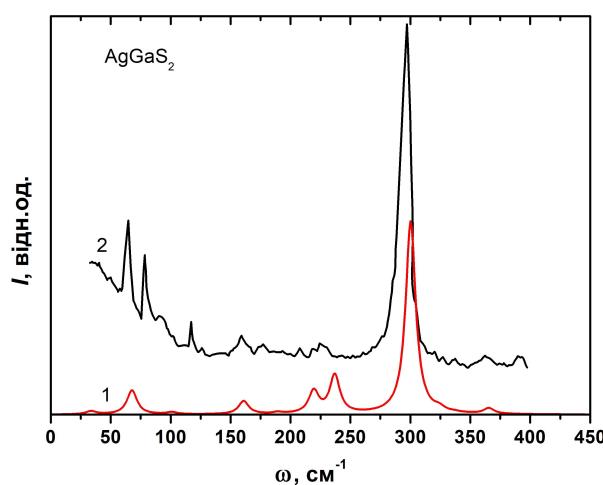


Рис. 5. Розрахований (крива 1) з використанням LDA функціоналу та експериментальний (крива 2) [19] спектри КР кристала AgGaS<sub>2</sub>

Fig. 5. The calculated (curve 1) using the LDA functional and the experimental (curve 2) [19] Raman spectra of the AgGaS<sub>2</sub> crystal

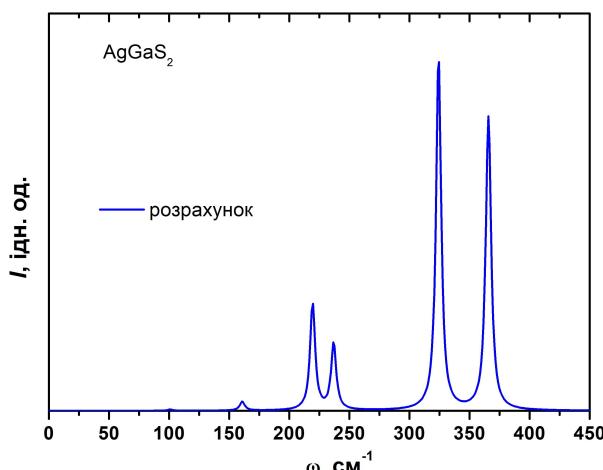


Рис. 6. Розраховані ІЧ спектри кристала AgGaS<sub>2</sub> отримані з використанням LDA функціоналу

Fig. 6. The calculated (curve 1) using the LDA functional and the experimental (curve 2) [19] Raman spectra of the AgGaS<sub>2</sub> crystal

Використовуючи програму CASTEP, обчислили спектри КР. Інтенсивність піків КР розраховували вбудованим функціоналом програми, основні деталі розрахунків яких наведені в роботі [45]. Ширину спектральних ліній задано такими параметрами, як розмиття, температура та довжина світлової хвилі фундаментального пучка. Теоретичні розрахунки спектра КР для кристала AgGaS<sub>2</sub> наведено на рис. 5. Обчислення проводили для довжини хвилі світла фундаментального пучка, що падає на досліджуваний кристал  $\lambda = 514.5$  нм та для температури зразка  $T = 293$  К. Наведений спектр розраховували в ділянці частот  $\omega = 0\text{--}400$  см<sup>-1</sup>. У спектрі наявна серія піків, що відповідає коливанням структурних елементів кристала AgGaS<sub>2</sub> (рис. 5 крива 1). Найінтенсивнішою, як було оцінено з формули 6 та симетрії тензора КР для точкової групи симетрії  $D_{2d}$ , є повносиметрична мода  $A_1$ , що відповідає обчисленій частоті коливань 300.27 см<sup>-1</sup>. Усі інші активні в спектрах КР смуги коливання мають значно нижчу інтенсивність піків. Для порівняння розрахованих спектрів КР з експериментом на рис. 5 наведено експериментальні спектри, подані в літературі [19] (крива 2). Порівнюючи експериментальну та теоретичну криві спектрів КР, бачимо їх добре узгодження. Зазначимо, що найінтенсивніший пік  $A_1$  є дещо зсунутий у бік вищих частот на величину  $\Delta\omega \approx 2.7$  см<sup>-1</sup>. Такий зсув спостерігали раніше для кристала  $\beta$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> [43] та для кристала AgGaTe<sub>2</sub> [14]. Для кристала AgGaTe<sub>2</sub> найінтенсивніший пік спостерігався за  $\omega = 135$  см<sup>-1</sup> і також відповідав моді  $A_1$ . Для цього кристала зсув піка  $A_1$  щодо експериментального спектра становив  $\Delta\omega \approx 5$  см<sup>-1</sup> у бік вищих частот.

Розрахунок ІЧ-спектрів для кристала AgGaS<sub>2</sub> проведено, як і випадку КР спектрів, за допомогою вбудованого функціонала програми CASTEP [45]. На рисунку 6 наведено теоретичні інфрачервоні спектри кристала AgGaS<sub>2</sub>, обчислені в ділянці частот  $\omega = 0\text{--}400$  см<sup>-1</sup>. Для ІЧ спектрів досліджуваної сполуки найвища частота коливної моди становить 365.24 см<sup>-1</sup>. Спектр складається з п'яти основних піків. Два піки за частот  $324.6$  см<sup>-1</sup> і  $365.6$  см<sup>-1</sup> мають високу інтенсивність, два піки при  $219.6$  см<sup>-1</sup> та  $236.6$  см<sup>-1</sup> мають інтенсивність близько  $1/4$  від інтенсивності найвищого піка, і один пік за  $160.9$  см<sup>-1</sup> є з низькою інтенсивністю. Найінтенсивніший пік у цьому спектрі знаходиться за  $\omega = 324.25$  см<sup>-1</sup>, тоді як пік дещо нижчої інтенсивності — за  $365.24$  см<sup>-1</sup>. Ці два піки відповідають  $E$  та  $B_2$  типам симетрії, аналогічно до даних, отриманих у роботі [14] для кристала AgGaTe<sub>2</sub>.

## В. Тензор ефективних зарядів Борна та діелектричні константи для AgGaS<sub>2</sub>

Важливу інформацію про тверде тіло можна отримати із зарядів Борна. Тензор ефективних зарядів Борна показує макроскопічний електричний відгук кристала на внутрішнє переміщення атомів у кристала-

лі. Однорідний зсув підгратки катіона або аніона по-роджує макроскопічну поляризацію, але не створює макроскопічного електричного поля, оскільки періодичність підграток не змінюється. Ці заряди дають змогу оцінити ступінь іонності матеріалу, а також можуть бути цікавими під час аналізу LO–TO розчленення і визначаються як індукована поляризація твердого тіла вздовж напрямку  $\alpha$  ( $P_\alpha$ ) для одинично-го зміщення атома вздовж напрямку  $\beta$  ( $\tau_{k,\beta}$ ), що належить підгратці  $k$ . Згідно з теорією [44, 46], ефективні заряди Борна для центра зони Бріллюена обчислюються як

$$Z_{k,\alpha\beta}^* = \Omega \frac{\delta P_\alpha}{\delta \tau_{k,\beta}^{q=0}} \Big|_{E=0}, \quad (7)$$

де  $\Omega$  — об'єм елементарної комірки,  $\delta P_\alpha$  — поляризація і  $\delta \tau_{k,\beta}$  — зміщення  $k$ -го атома в напрямку  $\beta$ . Малі значення  $Z^*$  вказують на нескорельоване атомне зміщення, що свідчить про фазову стабільність. Для обчислення ефективних зарядів Борна ми розглянули незалежні зміщення для всіх складників атомів Ag, Ga і S. Отримано електронний внесок до зміни поля-

ризації вздовж кожного напрямку. Розрахунок динамічних і ефективних зарядів досліджуваного кристала проведено в межах стандартної процедури обчислення його коливного спектра з використанням програми CASTEP і за допомогою DFPT, реалізованого в ній методом лінійного відгуку. Розраховані тензори ефективного заряду Борна ( $Z^*$ ), що описують однорідні зсуви підграток Ag, Ga та S у кристалі AgGaS<sub>2</sub>, власні значення симетричної частини  $Z^*(\lambda)$ , а також динамічні заряди  $Q_d$ , що є середнім значенням діагональних елементів цього тензора, показано в таблиці 6. Тензори ефективних зарядів наведені для одного атома Ag з позицією 4a ( $S_4$ ), одного атома Ga з позицією 4d ( $S_4$ ) (оскільки інші еквівалентні) та двох атомів S з позицією 8d. Як видно з таблиці, тензори є діагональними та майже ізотропними. Для тетрагональних кристалів, згідно з їхньою симетрією,  $Z_{xx}^* = Z_{yy}^* \neq Z_{zz}^*$ . Значення  $Z_{xx}^*/Z_{zz}^* = 1.17$  для атомів срібла;  $Z_{xx}^*/Z_{zz}^* = 0.94$  — для атомів галію. Тензор є майже сферичним із невеликим тетрагональним викривленням, як і кристалічна структура, через невиконання співвідношення  $c/2a = 1$ .

Атом	$Z^*$	$Z^*(\lambda)$	$Q_d$
Ag	$Z_{\text{Ag}}^* = \begin{pmatrix} 1.10 & 0.10 & 0.00 \\ -0.10 & 1.10 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 0.94 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.10 \\ 1.10 \\ 0.94 \end{pmatrix}$	1.05
Ga	$Z_{\text{Ga}}^* = \begin{pmatrix} 2.66 & 0.23 & 0.00 \\ -0.23 & 2.66 & 0.00 \\ 0.00 & 0.00 & 2.82 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.66 \\ 2.55 \\ 2.82 \end{pmatrix}$	2.71
S1	$Z_{\text{S1}}^* = \begin{pmatrix} -1.64 & 0.00 & 0.00 \\ 0.00 & -2.12 & -0.73 \\ 0.00 & -0.82 & -1.88 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.22 \\ -2.78 \\ -1.64 \end{pmatrix}$	-1.88
S2	$Z_{\text{S2}}^* = \begin{pmatrix} -2.12 & 0.00 & 0.73 \\ 0.00 & -1.64 & 0.00 \\ 0.82 & 0.00 & -1.88 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1.22 \\ -2.78 \\ -1.64 \end{pmatrix}$	-1.88

Табл. 6. Розраховані ефективні заряди Борна  $Z^*$ , власні значення симетричної частини  $Z^*(\lambda)$  і динамічні заряди  $Q_d$  (в одиницях заряду  $e$ ) кристала AgGaS<sub>2</sub>

Table 6. Calculated effective Born charges  $Z^*$ , eigenvalues of symmetrical part  $Z^*(\lambda)$ , and dynamical charges  $Q_d$  (in units of charge  $e$ ) of AgGaS<sub>2</sub> crystal

Атоми сірки розташовані в позиції 8d із нижчою симетрією ( $C_2$ ) порівняно з атомами Ag та Ga. Тому симетрія тензора  $Z^*$  для неї є нижчою. Аніони мають такі компоненти тензора:  $Z_{\text{S},zz}^* = -1.88$ , тоді як  $Z_{\text{S},xx}^*$ , а також  $Z_{\text{S},yy}^* = -1.64$  або  $-2.12$ , залежно від того, який параметр викривлення  $u$ . Про аналогічний вигляд тензора  $Z^*$  повідомляється для кристала ZnSnP<sub>2</sub> [47]. Також через викривлення  $u$  уздовж  $x$  чи  $y$  напрямку наступні недіагональні компоненти стають не нульовими:  $Z_{\text{S},yz}^* = \pm 0.73$ ,  $Z_{\text{S},zy}^* = \pm 0.82$ ,  $Z_{\text{S},xz}^* = \pm 0.73$ ,  $Z_{\text{S},zx}^* = \pm 0.82$ .

Нормальні заряди складників атомів кристалів AgGaS<sub>2</sub> такі: Ag +1; Ga +3; S –2 (у зарядах  $e$ ). Як видно з таблиці, спостерігається відхилення динамічних зарядів щодо номінальних значень вільних іонів 1.047, 2.713, –1.88 для атомів Ag, Ga та S відповідно.

Відхилення від нормальних зарядів говорить про динамічне перенесення заряду між іонами. Додатково таке відхилення зарядів указує на сильний ковалентний зв'язок між атомами в цій сполуці. Літературні дані про ефективні заряди для досліджуваного кристала нам не відомі.

Із другої похідної від повної енергії системи по електричному полі можна отримати діелектричну проникність системи  $\epsilon$  [48]. Якщо розглядати внесок в енергію системи лише від електронної підсистеми  $E_{\text{el}}$ , діелектричний відгук є чисто оптичним тензором діелектричної проникності  $\epsilon_\infty$ , який можна отримати так:

$$\epsilon_{\alpha\beta}^\infty = \delta_{\alpha\beta} - \frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial^2 E_{\text{el}}}{\partial \epsilon_\alpha \partial \epsilon_\beta}, \quad (8)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  — індекси напрямків у декартовій системі координат, а  $\Omega$  — об'єм примітивної комірки. Статичну діелектричну проникність можна розкласти на внески різних мод і порахувати(обчислити) узагальненим співвідношенням Лідена–Сакса–Теллера (Lyddane–Sachs–Teller — LST).

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty \prod_m \frac{\omega_{LO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2}, \quad (9)$$

де  $\omega_{TO,m}$  — частота поперечної оптичної моди, а  $\omega_{LO,m}$  — частота повздовжньої оптичної моди. Це співвідношення розраховується окремо для кожної поляризації. З використанням формалізму DFPT ми обчислили тензор електронної  $\varepsilon_\infty$  та статичної діелектричної  $\varepsilon_0$  проникності для досліджуваного кристала. Згідно з симетрією кристала, тензор є діагональним із такими компонентами:  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq \varepsilon_{zz}$ . Розраховано коефіцієнти тензорів  $\varepsilon_0$  та наведено в таблиці 7. Як статична, так і електронна діелектрична проникність, подібно до зарядів Борна, мають незначну анізотропію (1.03 для  $\varepsilon_\infty$  та 0.98 для  $\varepsilon_0$ ). Експериментальне значення діелектричної сталої для кристала AgGaS<sub>2</sub> дорівнює 10 [49], що добре узгоджується із середнім значенням розрахованої в цій праці статичної діелектричної функції, яке дорівнює 10.095.

$\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty$		$\varepsilon_{\alpha\beta}$	
$\varepsilon_{xx}^\infty = \varepsilon_{yy}^\infty$	7.50	$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$	9.97
$\varepsilon_{zz}^\infty$	7.31	$\varepsilon_{zz}$	10.04
$\varepsilon_{xx}^\infty / \varepsilon_{zz}^\infty$	1.03	$\varepsilon_{xx} / \varepsilon_{zz}$	0.98

Табл. 7. Статична  $\varepsilon_0$  та електронна  $\varepsilon_\infty$  діелектричні константи розраховані для кристала AgGaS<sub>2</sub> використовуючи LDA функціонал

Table 7. Static  $\varepsilon_0$  and electronic  $\varepsilon_\infty$  dielectric constants calculated for an AgGaS<sub>2</sub> crystal using the LDA functional

#### IV. ВИСНОВКИ

У цій роботі проведено першопринципні дослідження структури, коливних характеристик та діелектричних властивостей напівпровідникового кристала AgGaS<sub>2</sub> зі структурою халькопіриту. Із використа-

нням теорії збурення функціонала густини розраховано фононний спектр, повну й парціальні густини фононних станів та динамічні параметри. Рівноважну кристалічну структуру досліджено з використанням LDA функціонала. Оптимізовані в процесі обчислень структурні параметри, якими є параметри ґратки та положення атомів, добре узгоджуються з експериментом.

Результати розрахунків фононів показали стабільність кристалічної структури досліджуваної сполуки. Із обчислень фононного спектра випливає, що помітна суттєва анізотропія для низькочастотних акустичних віток коливань. Також спостерігається наявність низькочастотних оптических віток, які взаємодіють з акустичними. З'ясовано, що густину станів можна розділити на три ділянки — низькочастотну, середньочастотну та високочастотну, які утворені коливаннями атомів Ag, Ga та S відповідно. Розраховані та ідентифіковані частоти коливних мод у центрі зони Бріллюена ( $\Gamma$ -точка) показали хороше узгодження з наявними експериментальними даними ІЧ та КР спектрів та теоретичними даними, отриманими з використанням програми Phonon. Проведено симетрійну класифікацію коливних мод для кристала з використанням теорії груп.

Розраховані теоретичні спектри КР показали добре узгодження з експериментальним спектром, наведеним у літературі. З'ясовано, що найінтенсивнішим у спектрі КР є пік за  $300.27 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає повнносиметричному коливанню симетрії  $A_1$ , тоді як експериментальна смуга дещо зсунута в бік вищих частот на величину  $\Delta\omega \approx 2.7 \text{ cm}^{-1}$ . Також отримано ІЧ-спектр для досліджуваного кристала. Побудовано вектори зміщень атомів, які відповідають нормальним коливанням, активним у цих спектрах. Оцінка тензора ефективних зарядів Борна та діелектричних констант у кристалі AgGaS<sub>2</sub> указують на їхню значну анізотропію.

**Подяки** М. Рудиш висловлює подяку за підтримку програмі PRELUDIUM 15 Польського національного центру науки (Грант 2018/29/N/ST3/02901) та Вроцлавському мережево-superкомп'ютерному центрі (WCSS#10106944). [M. Ya. Rudysh thanks the support by the PRELUDIUM 15 program of Polish National Science Center (Grant No. 2018/29/N/ST3/02901) and Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (WCSS#10106944)].

- 
- [1] National Renewable Energy Laboratory, Best Research-cell Efficiencies (United States of America: National Renewable Energy Laboratory, 2020).
- [2] R. S. Feigelson, R. K. Route, Opt. Eng. **26**, 262113 (1987); <https://doi.org/10.1117/12.7974036>.
- [3] J.-J. Zondy, D. Touahri, O. Acef, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 2481 (1997); <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.002481>.
- [4] O. G. Vlokh, A. V. Caryk, Visn. Lviv un-tu. Phys. Ser. **16**, 13 (1982).
- [5] R. Smith, J. Phys. Colloques. **36**, C3-89 (1975); <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975318>.
- [6] S. M. Asadov, S. N. Mustafaeva, D. T. Guseinov, K. I. Kelbaliev, Tech. Phys. **63**, 546 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11621-018-0830-2>.

- //doi.org/10.1134/S1063784218040047.
- [7] S. M. Asadov, S. N. Mustafaeva, D. T. Guseinov, Inorg. Mater. **53**, 457 (2017); <https://doi.org/10.1134/S0020168517050028>.
- [8] M. Akdogan, R. Eryigit, J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 7493 (2002); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/32/309>.
- [9] C. Parlak, R. Eryigt, Phys. Rev. B **73**, 245217 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.245217>.
- [10] Y. Yu, Y. H. Shen, J. Deng, X. L. Zheng, G. D. Zhao, Chalcogenide Lett. **14**, 447 (2017).
- [11] R. Eryigit, C. Parlak, R. Eryigt, Eur. Phys. J. B **33**, 251 (2003); <https://doi.org/10.1140/epjb/e2003-00163-x>.
- [12] J. Lazewski, K. Parlinski, B. Hennion, R. Fouret, J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 9665 (1999); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/323>.
- [13] Y. Yu, G. D. Zhao, X. L. Zheng, Z. R. Wei, Chalcogenides Lett. **13**, 15 (2016).
- [14] M. Ya. Rudysh *et. al.*, Infrared Phys. Technol. **111**, 103476 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103476>.
- [15] J. Lazewski, K. Parlinski, J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 9673 (1999).
- [16] Y. Cui *et. al.*, Solid State Commun. **150**, 1686 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.06.022>.
- [17] D. J. Lockwood, H. Montgomery, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 324119 (1975); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/19/023>.
- [18] D. Lockwood, H. Montgomery, J. Phys. Colloques **36**, C3-183 (1975); <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1975333>.
- [19] H. Matsushita, S. Endo, T. Irie, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 18 (1992); <https://doi.org/10.1143/jjap.31.18>.
- [20] J. Lažewski, K. Parlinski, J. Chem. Phys. **114**, 6734 (2001); <https://doi.org/10.1063/1.1356018>.
- [21] G. D. Holah, J. S. Webb, H. Montgomery, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 3875 (1974); <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/21/010>.
- [22] S. J. Clark *et. al.*, Z. Krist. – Cryst. Mater. **220**, 567 (2005); <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [24] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [25] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [26] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [27] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [28] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B. **13**, 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [29] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Phys. Rev. Lett. **58**, 1861 (1987); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1861>.
- [30] C. G. Broyden, J. Inst. Math. Appl. **6**, 76 (1970); <https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76>.
- [31] R. Fletcher, Comp. J. **13**, 317 (1970); <https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317>.
- [32] D. Goldfarb, Math. Comput. **24**, 23 (1970); <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>.
- [33] D. F. Shanno, Math. Comput. **24**, 647 (1970); <https://doi.org/10.2307/2004840>.
- [34] J. Zhang *et. al.*, Adv. Mater. **26**, 3848 (2014); <https://doi.org/10.1002/adma.201400058>.
- [35] G. Brandt, A. Rauber, J. Schneider, Solid State Commun. **12**, 481 (1973).
- [36] A. Majchrowski *et. al.*, J. Mater. Sci. **53**, 1217 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1554-z>.
- [37] P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh, R. S. Brezvin, B. V. Andrievskii, Opt. Spectroscop. **125**, 353 (2018); <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090217>.
- [38] M. Chrunik *et. al.*, Curr. Appl. Phys. **17**, 1100 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.05.001>.
- [39] M. Ya. Rudysh *et. al.*, J. Alloys Compd. **826**, 154232 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154232>.
- [40] I. V. Semkiv, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, R. Yu. Petrus, V. V. Kusnezh, J. Nano-Electron. Phys. **8**, 03005 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03005](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03005).
- [41] M. Ya. Rudysh *et. al.*, Physica B: Phys. Cond. Matter **528**, 37 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.085>.
- [42] Г. Н. Жижин, Б. Н. Маврин, В. Ф. Шабанов, *Оптические колебательные спектры кристаллов* (Наука, Москва, 1984).
- [43] M. Ya. Rudysh *et. al.*, J. Appl. Spectrosc. **85**, 896 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00754-z>.
- [44] X. Gonze, C. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355 (1997); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.10337>.
- [45] D. Porezag, M. R. Pederson, Phys. Rev. B **54** (1996) 7830; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.7830>.
- [46] B. Zhou, Q. Su, D.-Y. He, Chin. Phys. B **18**, 4988 (2009); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/18/11/062>.
- [47] Y. Yu *et. al.*, Chin. Phys. B **26**, 046302 (2017); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/4/046302>.
- [48] X. Zhao, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 075105 (2002); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.075105>.
- [49] P. Paufler, *Landolt-Börnstein. New Series* (Springer, Berlin, 1979); <https://doi.org/10.1002/crat.2170181220>.

**CALCULATION OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF AgGaS<sub>2</sub> CRYSTAL WITH CHALCOPYRITE STRUCTURE**

M. Ya. Rudysh<sup>1,2,3,4</sup>, A. I. Kashuba<sup>4</sup>, P. A. Shchepanskyi<sup>1,2,4</sup>, R. Yu. Petrus<sup>4</sup>, V. Yo. Stadnyk<sup>1</sup>, M. Piasecki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, 19, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

<sup>2</sup>*Jan Dlugosz University in Czestochowa, 13/15, Armii Krajowej Al., Czestochowa, PL-42-200, Poland*

<sup>3</sup>*Lesya Ukrainka Volyn National University, 9, Potapov St., Lutsk, UA-43025, Ukraine*

<sup>4</sup>*Lviv Polytechnic National University, 12, Bandera St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

Ternary semiconductor materials with a chalcopyrite structure belonging to the I–III–VI<sub>2</sub> group (where I = Ag, Cu; III = Al, Ga, In; VI = S, Se, Te) attract considerable attention due to interesting physical properties. The structural, electronic and optical properties of these crystals make them promising materials for a number of applications in nonlinear optics devices, detectors, photodiodes, solar cells, etc. In this work, the theoretical first-principle calculations of the structural, vibrational and dielectric properties of an AgGaS<sub>2</sub> crystal with a chalcopyrite structure are performed. We report the results of the calculations of the phonon band structure  $\omega(q)$ , total and partial density of phonon states  $N(\omega)$ , infrared spectra and Raman spectra, the Born effective charge tensor for each atom, and dielectric constants (for  $\omega = 0$  and  $\omega \rightarrow 0$ ) using the theory of perturbation of the density functional. Theoretical-group analysis of vibrational modes is carried out and the classification of vibrations in the phonon spectra of the investigated compound is performed.

The results of the phonons calculations showed the stability of the crystal structure of the studied compound. It follows from the calculations of the phonon spectrum that there is a significant anisotropy of low-frequency acoustic branches of vibrations. There is also a presence of low-frequency optical branches that interact with acoustic ones. It was found that the density of states can be divided into three parts — low-frequency, medium-frequency and high-frequency regions, which are formed by the oscillations of Ag, Ga and S atoms, respectively. The calculated and identified frequencies of vibrations modes in the center of the Brillouin zone ( $\Gamma$  point) showed good agreement with the available experimental data on IR and Raman spectra and theoretical data obtained using the Phonon program. A symmetric classification of vibrational modes for a crystal using group theory is performed. Estimation of the Born effective charge tensor and dielectric constants in an AgGaS<sub>2</sub> crystal indicates their significant anisotropy.

**Key words:** AgGaS<sub>2</sub>, DFPT, phonon, linear response theory, Born effective charges, vibrational spectra.