

УДК 538.9

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-9>**Мирон РУДИШ**

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри загальної фізики, Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова 19, м. Львів, Україна, 79000; Навчально-науковий фізико-технологічний інститут, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Україна, 43025; кафедра теоретичної фізики, Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша в Ченстохові, ал. Армії Крайової 13/15, м. Ченстохова, Польща, 42-200; кафедра загальної фізики, Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери 12, м. Львів, Україна, 79000.

ORCID ID: 0000-0002-5431-5652**SCOPUS-AUTHOR ID:** 55858314300**Галина МИРОНЧУК**

доктор фізико-математичних наук, професор, директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Україна, 43025

ORCID ID: 0000-0002-9088-3825**SCOPUS-AUTHOR ID:** 36245422900**Оксана РУДИШ**

вчитель фізики, Братковицький ЗСО І-ІІ ст. вул. Шкільна 33, с. Братковичі, Україна, 81524

ORCID ID: 0000-0002-3544-3093

Бібліографічний опис статті: Рудиш, М., Мирончук, Г., Рудиш, О. (2022). Анізотропія пружних та акустичних властивостей кристалів AgGaTe_2 . *Фізика та освітні технології*, 1, 70–78, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-9>

АНІЗОТРОПІЯ ПРУЖНИХ ТА АКУСТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ AgGaTe_2 ¹

У рамках теорії функціоналу густини з використанням програми CASTEP, що базується на методі псевдопотенціалу з базисом плоских хвиль блохівського типу, проведено першопринципні обрахунки пружних властивостей кристала AgGaTe_2 . Отримано повну матрицю коефіцієнтів пружної жорсткості C_{ij} з використанням узагальненого градієнтного наближення як обмінно-кореляційний функціонал. Показано, що розраховані коефіцієнти пружної жорсткості задовольняють критерій Борна стабільності матеріалу для тетрагональної симетрії. Коефіцієнти пружної жорсткості використано для оцінки лінійної стисливості k_a і k_c вздовж осі a та c , відповідно. Розраховані значення стисливості є такими: $k_a = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$ та $k_c = 10,3 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$, для a та c напрямків, відповідно. Звідси об'ємна стисливість для кристала AgGaTe_2 становить $k = 28,1 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$. Показано, що досліджуваний кристал володіє значною анізотропією пружних властивостей. Проведено аналіз анізотропії з метою її кількісної та якісної оцінки. Розраховано універсальний індекс анізотропії A^U , який характеризує анізотропію як модуля стиску кристала так і анізотропію модуля зсуву. Для кристала AgGaTe_2 універсальний індекс анізотропії рівний 1,015, що суттєво відрізняється від нуля і говорить про значну анізотропію. Зазвичай головний внесок у анізотропію пружних властивостей дає модуль зсуву G . Побудовано та проаналізовано просторові 3D розподіли пружних модулів таких як модуль Юнга E , об'ємний модуль пружності B та модуль зсуву G кристала. Показано, що об'ємний модуль стиску для кристала характеризується сферичною поверхнею, що відповідає майже ізотропному випадку. Найбільша анізотропія отримана для розподілу модуля зсуву G . Розраховано розподіли швидкостей поширення акустичних хвиль у кристалі для порцій (100) і (001) та проаналізовано їх анізотропію. Отримано теоретичну температуру Дебая досліджуваного кристала.

Ключові слова: напівпровідник, халькопідит, пружні властивості, анізотропія.

¹ **Подяки:** Робота виконана в рамках проекту PRELUDIUM 15 Національного центру науки Польщі (грант № 2018/29/N/ST3/02901) (This work is supported by the PRELUDIUM 15 program of Polish National Science Center (Grant No. 2018/29/N/ST3/02901)).

Myron RUDYSH

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Research Fellow at the Department of General Physics, Ivan Franko National University, 19 Dragomanov str., Lviv, Ukraine, 79000; Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025; Department of Theoretical Physics, Jan Dlugosz University in Częstochowa, 13/15, Armii Krajowej Al., Częstochowa, PL-42-200, Poland; General Physics Department, Lviv Polytechnic National University, 12, Bandera Str., Lviv, Ukraine, 79000.

ORCID ID: 0000-0002-5431-5652

SCOPUS-AUTHOR ID: 55858314300

Galina MYRONCHUK

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Director of the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: 0000-0002-9088-3825

SCOPUS-AUTHOR ID: 36245422900

Oksana RUDYSH

Teacher of Physics, Bratkovychi School I-II centuries, 33 Shkilna Str, Bratkovychi, Ukraine, 81524

ORCID ID: 0000-0002-3544-3093

To cite this article: Rudysh, M., Myronchuk, G., Rudysh, O. (2022). Anizotropiia pruzhnykh ta akustychnykh vlastyvostei krystaliv AgGaTe₂ [Anisotropy of elastic and acoustic properties of AgGaTe₂ crystals]. *Physics and Educational Technology*, 2, 70–78, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2022-1-9>

ANISOTROPY OF ELASTIC AND ACOUSTIC PROPERTIES OF AgGaTe₂ CRYSTALS

Within the framework of the density functional theory using the CASTEP program, which is based on the pseudopotential method with the basis of Bloch-type plane waves, first-principle calculations of the elastic properties of the AgGaTe₂ crystal were carried out. The full matrix of elastic stiffness coefficients C_{ij} was obtained using the generalized gradient approximation as an exchange-correlation functional. It is shown that the calculated elastic stiffness coefficients satisfy the Born criterion of material stability for tetragonal symmetry. The coefficients of elastic stiffness were used to estimate the linear compressibility k_a and k_c along the axes a and c , respectively. The calculated values of compressibility are as follows: $k_a = 8.9 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ and $k_c = 10.3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, for a and c directions, respectively. Hence, the volumetric compressibility for the AgGaTe₂ crystal is $k = 28.1 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$. It is shown that the studied crystal has significant anisotropy of elastic properties. The analysis of anisotropy was carried out for the purpose of its quantitative and qualitative assessment. The universal anisotropy index A^U was calculated, which characterizes the anisotropy of both the bulk modulus of the crystal and the anisotropy of the shear modulus. For the AgGaTe₂ crystal, the universal anisotropy index is equal to 1.015, which is significantly different from zero and indicates significant anisotropy. Usually, the main contribution to the anisotropy of elastic properties is given by the shear modulus G . Spatial 3D distributions of elastic moduli such as Young's modulus E , bulk modulus B , and shear modulus G of the crystal were constructed and analyzed. It is shown that the bulk modulus for the crystal is characterized by a spherical surface, which corresponds to the almost isotropic case. The largest anisotropy was obtained for the distribution of the shear modulus G . The distributions of the propagation velocities of acoustic waves in the crystal were calculated for pistons (100) and (001) and their anisotropy was analyzed. The theoretical Debye temperature of the investigated crystal was obtained.

Key words: semiconductor, chalcopyrite, elastic properties, anisotropy.

Вступ. Халькопїритні напівпровідникові кристали групи I-III-VI₂, де I = Cu, Ag, III = Al, Ga, In, VI = S, Se, Te знаходять різноманітне практичне застосування в різних галузях. Ці матеріали використовують в оптоелектроніці, нелінійній оптиці, п'єзоелектриці, електрооптиці та енергетиці. В сукупності характеристики матері-

алу дозволяють конструювати на їх основі досить ефективні пристрої, які використовуються як комерційні продукти. Відомо, що ці матеріали мають хороші перспективи бути застосованими в ефективних тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачах. На сьогодні ефективність таких перетворювачів перевищує 24%.

Великий інтерес викликає дослідження представника цієї групи, кристала AgGaTe_2 . Структура цього кристала була досліджена у роботі (Hahn, 1953), що є однією з перших робіт по його дослідженню. Повідомляється, що p -тип AgGaTe_2 має високий потенціал для термоелектричного застосування і вже продемонстрував безрозмірну термоелектричну добротність (ZT) 0,8 (Parker, 2012). Деякі оптичні властивості цього кристала досліджено у роботах (Arai, 2010; Mitra, 2007). Дослідженню електронної структури та фізичних властивостей також присвячена робота (Rudysh, 2020).

У цій роботі нами проведено дослідження пружних та акустичних властивостей кристала AgGaTe_2 з перших принципів. Проведено їх аналіз та обговорено анізотропію. Також ця робота присвячена розрахунку акустичних властивостей та вивченню анізотропії поширення акустичних хвиль у кристалі.

Методика обрахунку. Проведені у цій роботі теоретичні розрахунки виконані за допомогою програми CASTEP (Clark, 2005). В основі цієї програми лежить код, що є практичною реалізацією теорії функціоналу густини. Теорія функціоналу густини, що базується на теоремах Кона-Хоенберга, замість багатоелектронної хвильової функції, що залежить від $3N$ змінних, використовує електронну густину $n(\mathbf{r})$, яка залежить від трьох просторових координат. Використання електронної густини разом з наближенням Борна-Опенгеймера, а також з врахуванням періодичності кристалічної структури суттєво спростили задачу та зробили можливим практичні розрахунки реальних матеріалів.

Потенціал кристалічного поля, що описує взаємодію електронів з ядрами у матеріалі, описувався за допомогою ультратрам'якого функціоналу Вандербільта (Vanderbilt, 1990), який показав себе таким, що добре описує більшість кристалічних систем. Його використання суттєво зменшує кількість плоских хвиль, та як наслідок, скорочення обрахункових затрат. У якості базису, використовувались плоскі хвилі Блохівського типу. Електронна конфігурація, що використовувалась у цій роботі була такою: $\text{Ag } 4d^{10} 5s^1$; $\text{Ga } 3d^{10} 4s^2 4p^1$ and $\text{Te } 5s^2 5p^4$.

Обмінно-кореляційна взаємодія між електронами описувалась узагальненим градієнтним наближенням GGA з параметризацією Пердо–Бурке–Ернзергофа (PBE) (Perdew, 1996;

Perdew, 1992). Це наближення добре описує більшість систем. До його недоліків відносять незначне завищення довжини хімічних зв'язків та недооцінка ширини забороненої зони (Muruganatham, 2019; Chen, 2021.).

Інтегрування проводилось по k -сітці першої зони Бріллоена яка вибиралась за схемою Монкхорста-Пека (Monkhorst, 1976.) та для досліджуваного матеріалу була вибрана як $4 \times 4 \times 3$. Усі обрахунки проводились самоузгоджено. Критерієм збіжності власних значень було досягнення різниці енергії на двох послідовних ітераціях не гіршої за 2×10^{-7} еВ/атом.

Геометрична оптимізація структури кристала проводилась методом Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно (BFGS) (Pfrommer, 1997). Параметри збіжності використані впродовж оптимізації були такими: максимальна сила 3×10^{-2} еВ/Å; максимальний тиск 5×10^{-3} ГПа; максимальне зміщення іонів 1×10^{-4} Å.

Результати обрахунків та їх обговорення. Пружні властивості матеріалів мають фундаментальний характер та визначають його механічні властивості. Їх дослідження є важливим через потребу розуміння поведінки матеріалу при різних типах деформацій, що є необхідним при конструюванні точних приладів та елементів установок в яких зміна геометричних розмірів чи іншої деформації суттєво впливає на їх характеристики. Пружні властивості матеріалів описуються законом Гука. Для кристалічних матеріалів присутня анізотропія фізичних властивостей, тому пружні властивості визначаються тензорою формою цього закону. Коефіцієнти пружної жорсткості C_{ijkl} описуються тензором четвертого рангу і можуть бути зведеними до матриці C_{ij} за допомогою згортки Фойгта $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6$. Константи пружності можна отримати шляхом вибору деформації прикладеної до кристала і, отже, обчислення результуючих тисків. Тензор пружних сталей можна визначити за допомогою розкладу в ряд Тейлора повної енергії $E(V, \delta)$ досліджуваної системи відносно малої деформації δ об'єму елементарної комірки V (Majchrowski, 2018):

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\sum_i \xi_i \tau_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \xi_i \xi_j \right) + O(\delta^3), \quad (1)$$

де $E(V_0, 0)$ – енергія недеформованої системи, V_0 – рівноважний об'єм, τ_0 – елемент тензора напружень, ξ_i – коефіцієнт Фойгта. Врахо-

вуючи відсутність початкового напруження ($\tau_i = 0$), зміна енергії є отриманою з других похідних повної енергії щодо різних комбінацій деформацій. Зв'язок між енергією деформації (E_s) і тензорами пружної жорсткості є таким:

$$E_s(V, \epsilon) = \frac{1}{2} V_0 \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i^{3/4} \epsilon_j^{3/4}, \quad (2)$$

а константи пружної жорсткості C_{ij} можна отримати шляхом підгонки рівняння (2). Цей метод визначення сталих пружності називають методом деформації-напруження.

При дослідженні кристалів AgGaTe_2 розрахунки проводились з використанням GGA функціоналу. Отримані у цій роботі компоненти тензора C_{ij} з використанням GGA функціоналу зібрані в таблиці 1. Відомо, що для практичного застосування матеріалу досить важливим є стабільність його кристалічної структури. Знання пружних констант важливо для технологічних цілей у процесі виробництва та підготовки кристалів. Перевірку механічної стійкості кристала AgGaTe_2 проводили за відомими критеріями Борна (рівняння 3). Для стійкості кристалічної структури тетрагональної симетрії отримані константи пружної жорсткості повинні відповідати вимогам критеріїв механічної стійкості (Waller, 1956):

$$\begin{aligned} C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ and } 6), \\ (C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\ 2[(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Як видно з таблиці 1, розраховані константи пружної жорсткості C_{ij} для кристалів AgGaTe_2 повністю задовольняють усім критеріям (3), що свідчить про механічну стійкість їх структури. Порівнюючи пружні коефіцієнти C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , видно, що вони є додатними для всіх кристалів. Сталі пружної жорсткості в розглянутому матеріалі досить малі (суттєво менші за 100 ГПа). У загальному вигляді з таблиці 1 видно, що коефіцієнти C_{ij} відрізняються один від одного, що говорить про

анізотропію механічних властивостей цього кристала. У таблиці 1 також приведено результати розрахунків пружних констант з використанням WC-GGA методу (Sharma, 2014). Порівнюючи результати отримані Sharma та ін. (Sharma, 2014), видно, що WC-GGA метод дає значення коефіцієнтів пружної жорсткості дещо більші ніж отримано при використанні GGA методу.

Як видно з табл. 1, константи C_{11} і C_{33} є найбільшими для AgGaTe_2 , що вказує на найбільший опір кристала осьовому стиску вздовж напрямків x і z та задовольняє співвідношення $C_{11} > C_{33}$. Найбільший коефіцієнт C_{11} означає, що в напрямках x і y при однакових тисках кристал менше стискається, ніж у напрямку z . Значення C_{11} і C_{33} відрізняються один від одного, що свідчить про анізотропію пружних властивостей. Таблиця показує, що коефіцієнти зсуву C_{12} і C_{13} близькі один до одного, демонструючи однакову взаємодію у відповідних напрямках зсуву. Використовуючи значення C_{ij} , можна оцінити лінійну стисливість уздовж головних осей ґратки. Для тетрагональної структури наступні співвідношення дають можливість розрахувати лінійну стисливість k_a і k_c вздовж осі a і c , відповідно, через модулі пружної жорсткості

$$k_a = -\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial p} = \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (4)$$

$$k_c = -\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}. \quad (5)$$

Розраховані значення стисливості є такими: $k_a = 8,9 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹ та $k_c = 10,3 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹, для a та c напрямків, відповідно. Крім того, об'ємну стисливість k можна розрахувати як

$$k = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = 2k_a + k_c. \quad (6)$$

Звідси отримано, що об'ємна стисливість для кристала AgGaTe_2 становить $k = 28,1 \cdot 10^{-3}$ ГПа⁻¹.

Таблиця 1

Константи пружної жорсткості C_{ij} (в ГПа) та пружної податливості S_{ij} (в ГПа⁻¹) кристалів групи I-III-VI₂, розраховані за допомогою GGA функціоналу

ij	11	33	44	66	12	13
C_{ij} (GGA)	49,3	48,3	23,6	26,4	30,1	28,0
C_{ij} (WC-GGA) ^a	69,0	63,2	19,7	23,7	44,6	45,5
S_{ij}	0,03663	0,03502	0,04246	0,03787	-0,01533	-0,01234

^aЛім. (Sharma, 2014)

Оцінка анізотропії матеріалу також є важливим завданням при вивченні властивостей кристалічних матеріалів. Для оцінки ступеня анізотропії пружних властивостей матеріалу використовують універсальний індекс анізотропії A^U . Він є зручним для оцінки, а також містить у собі внесок як об'ємного модуля пружності так і модуля зсуву. Розраховують A^U за формулою:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6. \quad (7)$$

де B_V , B_R та G_V , G_R – об'ємний модуль та модуль зсуву отримані за схемами Фойгта та Реуса. Розраховане значення індексу анізотропії становить 1,015, що суттєво відрізняється від нуля. Зазвичай головний внесок у анізотропію пружних властивостей дає анізотропія зсуву.

Додатково нами побудовано 3D просторові розподіли модуля Юнга E , об'ємного модуля пружності B та модуля зсуву G . Такі побудови

дозволяють наочно зобразити анізотропію цих величин у просторі. Для кристала AgGaTe_2 просторовий розподіл може бути отриманий виходячи з таких виразів:

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2, \quad (8)$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2, \quad (9)$$

$$\frac{1}{G} = 2S_{11}(1-l_1^2)l_1^2 + 2S_{11}(1-l_2^2)l_2^2 + 2S_{33}(1-l_3^2)l_3^2 - 4S_{12}l_1^2 l_2^2 - 4S_{13}l_1^2 l_3^2 - 4S_{13}l_2^2 l_3^2 + 1/2S_{44}(l_2^2 + l_3^2 - 4l_1^2 l_3^2) + 1/2S_{44}(l_1^2 + l_3^2 - 4l_2^2 l_3^2) + 1/2S_{66}(l_1^2 + l_2^2 - 4l_1^2 l_2^2), \quad (10)$$

де S_{ij} – коефіцієнт пружної податливості, l_1 , l_2 та l_3 – напрямні косинуси. Сферична форма поверхні відповідає ізотропному випадку. Будь-яке відхилення від сферичної форми характеризує ступінь анізотропії.

На рисунку 1 зображено побудовану тривимірну поверхню розподілу модуля Юнга, об'ємного модуля пружності, та модуля зсуву.

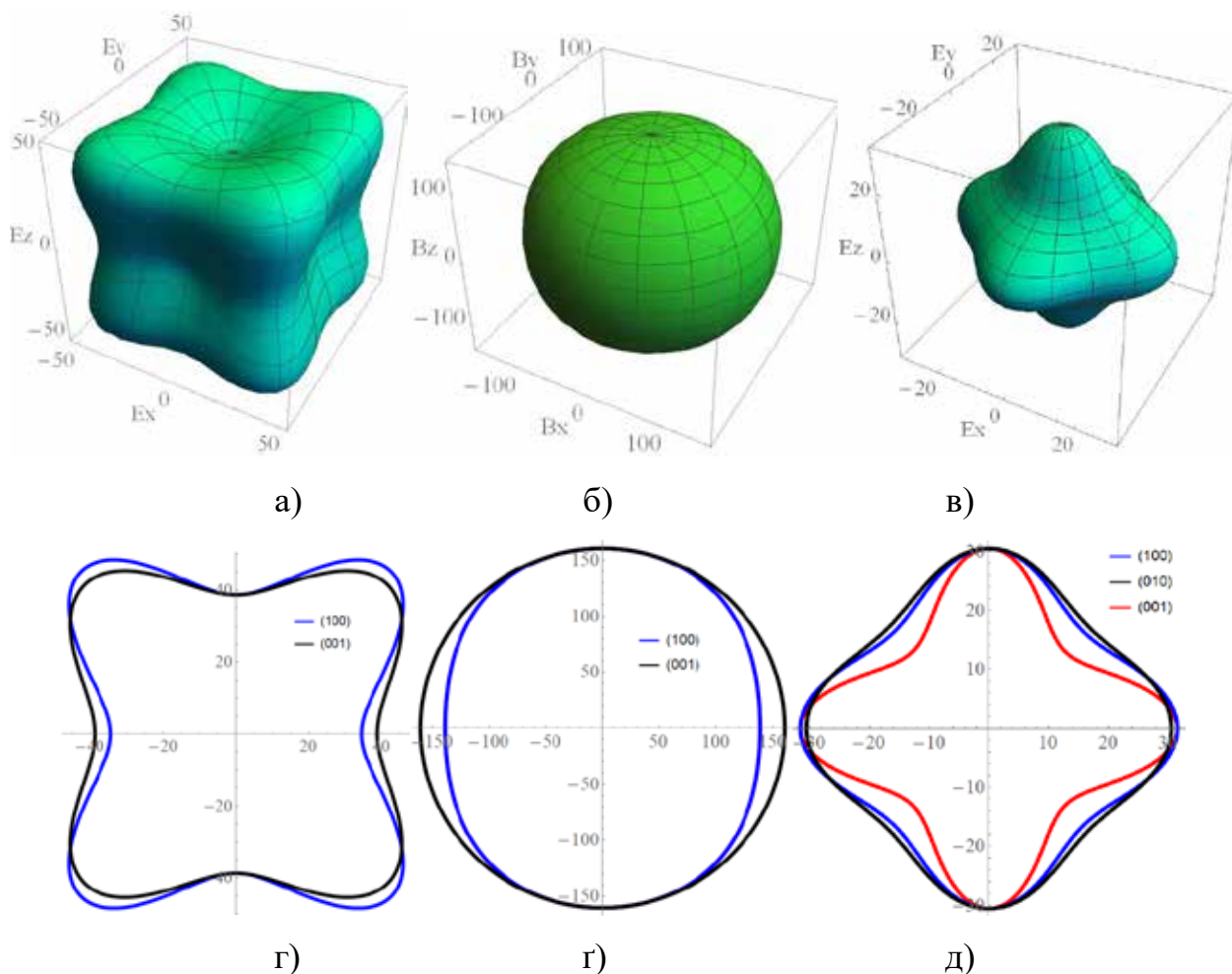


Рис. 1. Розраховані 3D просторові розподіли модуля Юнга E (а), об'ємного модуля пружності B (б) та модуля зсуву G (в) кристала AgGaTe_2 . На рисунках г), г), д) зображено проєкції на площини розподілів модуля Юнга, об'ємного модуля пружності та модуля зсуву, відповідно

Як видно з рисунка, найбільшою анізотропією володіє розподіл модуля зсуву G та модуля Юнга E . Найменша анізотропія притаманна розподілу об'ємного модуля пружності B , форма якого майже сферична. Детальніший аналіз можна провести з проєкцій розподілів пружних модулів на площини. Як видно з рисунка 1 (г, г, д), проєкція модуля Юнга має форму подібну до метелика. Спостерігається стиснення проєкції E для площини (100) у напрямку z порівняно з проєкцією в площині (001). Подібно до проєкції модуля Юнга для об'ємного модуля пружності також спостерігається деформація проєкції у площині (100), тоді як проєкція розподілу B на площину (001) є ізотропною. Проєкції розподілу модулів зсуву мають форму подібну на квітку. Вони характеризуються найбільшою анізотропією. Подібні результати були отримані для кристалів AgAlS_2 (Rudysh, 2022) та Ag_2SiS_3 (Rudysh, 2020).

Пружні властивості пов'язані іншими фізичними параметрами матеріалів. Так, коефіцієнти пружної жорсткості C_{ij} можна використати для оцінки швидкості поширення акустичних хвиль в кристалі. У випадку анізотропного середовища пружні властивості змінюються залежно від напрямку, що розглядається. Таким чином, зв'язок пружних сталих зі швидкостями акустичних хвиль помітно ускладнюється. 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:

$$\rho v^2 u_i = C_{ijkl} n_j n_l u_k, \quad (11)$$

де ρ – густина середовища, v – фазова швидкість хвилі, C_{ijkl} – тензор пружності, u_i – переміщення точок середовища. Згортка тензора пружності на компонентах хвильової нормалі називається тензором Гріна-Крістоффеля і позначається як

$$\Gamma_{ik} = C_{ijkl} n_j n_l. \quad (12)$$

У рівнянні (11) ρv^2 є власним значенням тензора Гріна-Крістоффеля, а u є його власним вектором. Система (11) матиме розв'язок, якщо її визначник дорівнює нулю:

$$\det[\Gamma_{ij} - \rho v^2 \delta_{ij}] u_j = 0, \quad (13)$$

де δ_{ij} – дельта функція (коли $i = j$, $\delta_{ij} = 1$ та коли $i \neq j$, $\delta_{ij} = 0$).

Секулярне рівняння (13) має три розв'язки. Вони дозволяють знайти значення швидкості звуку, що відповідають повздовжній (LA) та двом поперечним (TA_1 , TA_2) акустичним хвилям. Ми розрахували швидкість акустичних хвиль у різних напрямках поширення. Рис. 2 демонструє швидкість поширення звуку в кристалі AgGaTe_2 у площинах (100) та (001).

Із рисунка видно, що швидкість поширення звуку в кристалі AgGaTe_2 має незначну анізотропію (в цілому). Хвиля TA_1 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 2.

Для оцінки анізотропії швидкості акустичних хвиль в монокристалах часто використовують так званий процентний показник анізотропії A :

$$A = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{\frac{1}{2}(V_{\max} + V_{\min})} \times 100\%, \quad (14)$$

Для LA хвиль анізотропія швидкості поширення звуку становить $A = 12,3\%$ ($14,9\%$), для $\text{TA}_1 - A = 2,6\%$ ($5,3\%$), а для TA_2 показник анізотропії $A = 40,5\%$ ($43,6\%$) для площини (100) ((001)), відповідно. Результати розрахунків показника анізотропії акустичних хвиль для кристала AgGaTe_2 показують, що анізотропія хвилі TA_2 є найбільшою, а анізотропія хвилі TA_1 – найменшою.

З розрахованих швидкостей поширення поздовжніх і поперечних акустичних хвиль, які отримані з розрахованих пружних констант і модуля пружності, можна розрахувати температуру Дебая Θ_D для кристалів халькопїриту. Її можна отримати з рівняння Нав'є

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4A} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{\frac{1}{3}} v_m, \quad (15)$$

де h – стала Планка, k_B – стала Больцмана, N_A – число Авогадро, n – кількість атомів в елементарній комірці, ρ – густина матеріалу, M – маса елементарної комірочки, а v_m – усереднене значення швидкості пружної хвилі. Усереднена швидкість пружної хвилі визначається як:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{\frac{1}{3}} \right]. \quad (16)$$

Використані для розрахунку усередненої швидкості v_m поперечна v_t і поздовжня v_l швидкості полікристалічного матеріалу розраховуються таким чином:

$$v_l = \left[\frac{(3B + 4G)}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

де B і G – об’ємний модуль і модуль зсуву відповідно, ρ – густина матеріалу, v_l – поздовжня швидкість звуку, v_t – поперечна швидкість звуку. Розрахована температура Дебая рівна

$\Theta_D = 180,48$ К, тоді як у літературі наявні дані інших досліджень, що $\Theta_D = 182,4$ К (Weber, 2003), 172 К (Weber, 2003), 129 К (Kumar, 2009), 122 К (Kumar, 2009), що є в доброму узгодженні.

Висновки. У роботі проведено теоретичне моделювання пружних властивостей у кристалі AgGaTe_2 з використанням першопринципних обрахунків проведених в рамках теорії функціоналу густини. Отримано матрицю коефіцієнтів пружної податливості C_{ij} . З’ясовано, що кристал AgGaTe_2 є механічно стабільним, оскільки задовольняє критерій Борна для тетрагональних кристалів. Показано, що пружні властивості кристала є анізотропними. Розрахований універсальний індекс анізотропії $A^U = 1,015$, що свідчить про значну анізотропію. Детальніше вивчення анізотропії проводилось шляхом побудови просторового розподілу модуля

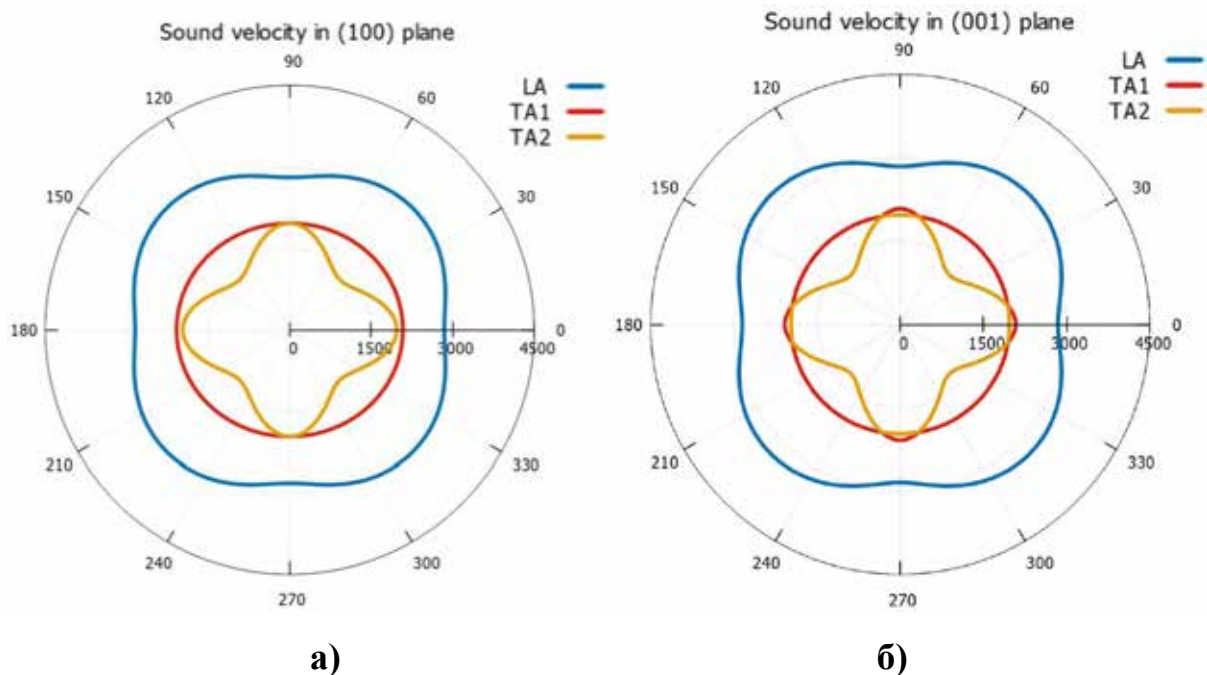


Рис. 2. Розраховані розподіли швидкостей поширення акустичних хвиль у площинах (100) (а) та (001) (б) кристала AgGaTe_2

Таблиця 2
Максимальні V_{\max} та мінімальні V_{\min} швидкості звуку в кристалі AgGaTe_2 методом GGA з використанням рівнянь Крістоффеля

	(100) plane		(001) plane	
	$V_{\max}, \text{ m s}^{-1}$	$V_{\min}, \text{ m s}^{-1}$	$V_{\max}, \text{ m s}^{-1}$	$V_{\min}, \text{ m s}^{-1}$
LA	3192,65	2822,13	3286,81	2829,62
TA ₁	2030,29	1978,83	1968,63	2074,52
TA ₂	1978,83	1312,16	1962,73	1259,52

Юнга, об'ємного модуля пружності та модуля зсуву. Показано, що найбільшою анізотропією володіють модуль Юнга та модуль зсуву. Водночас об'ємний модуль пружності має найменшу анізотропію, а в площині (001) розподіл B є ізотропним.

Використовуючи коефіцієнти пружної жорсткості C_{ij} , отримані з використанням GGA функціоналу, проведено розрахунок швидко-

стей поширення акустичних хвиль у досліджуваному кристалі. Отримано значення повздовжньої LA та двох поперечних (TA_1 і TA_2) акустичних хвиль у площинах (100) та (001).

Зі швидкостей поширення акустичних хвиль отримано температуру Дебая кристала $AgGaTe_2$. Показано узгодження отриманих результатів з наявними літературними даними.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Hahn H., Frank G., Klingler W., Meyer A.-D., Störger G., Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1953. 271. P. 153–170.
2. Parker D., Singh D.J., Thermoelectric properties of $AgGaTe_2$ and related chalcopyrite structure materials, *Phys. Rev. B*. 2012. 85. P. 125209.
3. Arai S., Ozaki S., Adachi S., Optical properties and electronic band structure of $AgGaTe_2$ chalcopyrite semiconductor, *Appl. Opt., AO*. 2010. 49. P. 829–837.
4. Mitra C., Lambrecht W.R.L., Band-gap bowing in $AgGa(Se_{1-x}Te_x)_2$ and its effect on the second-order response coefficient and refractive indices, *Phys. Rev. B*. 2007. 76. P. 205206.
5. Rudysh M.Ya., Piasecki M., Myronchuk G.L., Shchepanskyi P.A., Stadnyk V.Yo., Onufriv O.R., Brik M.G., $AgGaTe_2$ – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features, *Infrared Physics & Technology*. 2020. 111. P. 103476.
6. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C., First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2005. 220. P. 567–570.
7. Vanderbilt D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*. 1990. 41. P. 7892–7895.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 1996. 77. P. 3865–3868.
9. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*. 1992. 46. P. 6671–6687.
10. Muruganatham R., Liu W.-R., Lin C.-H., Rudysh M., Piasecki M., Design of meso/macro porous 2D Mn-vanadate as potential novel anode materials for sodium-ion storage, *Journal of Energy Storage*. 2019. 26. P. 100915.
11. Chen J.-A., Piasecki M., Yang C.-C., Rudysh M., Liu W.-R., Synthesis, luminescent properties and ab initio study of yellow-emitting $Sr_8MgGa(PO_4)_7:Eu^{2+}$ phosphors for white light-emitting diodes, *Journal of Luminescence*. 2021. 235 P. 117982.
12. Monkhorst H.J., Pack J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*. 1976. 13. P. 5188–5192.
13. Pfrommer B.G., Côté M., Louie S.G., Cohen M.L., Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *Journal of Computational Physics*. 1997. 131. P. 233–240.
14. Majchrowski A., Chrunik M., Rudysh M., Piasecki M., Ozga K., Lakshminarayana G., Kityk I.V., Bi_3TeBO_9 : electronic structure, optical properties and photoinduced phenomena, *J. Mater. Sci.* 2018. 53. P. 1217–1226.
15. Waller I., Dynamical Theory of Crystal Lattices by M. Born and K. Huang, *Acta Cryst.* 1956. 9. P. 837–838.
16. Sharma S., Verma A.S., Jindal V.K., Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of silver gallium dichalcogenides ($AgGaX_2$; X = S, Se, Te), *Materials Research Bulletin. C*. 2014. P. 218–233.
17. Rudysh M.Ya., Electronic structure, optical and elastic properties of $AgAlS_2$ crystal under hydrostatic pressure, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022. 148. P. 106814.
18. Rudysh M.Ya., Shchepanskyi P.A., Fedorchuk A.O., Brik M.G., Ma C.-G., Myronchuk G.L., Piasecki M., First-principles analysis of physical properties anisotropy for the Ag_2SiS_3 chalcogenide semiconductor, *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 826. P. 154232.
19. Weber M.J., Handbook of optical materials, *CRC Press*, 2003.
20. Kumar V., Shrivastava A.K., Banerji R., Dhirhe D., Debye temperature and melting point of ternary chalcopyrite semiconductors, *Solid State Communications*. 2009. 25–26. P. 1008–1011.

REFERENCES:

1. Hahn H., Frank G., Klingler W., Meyer A.-D., Störger G., Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1953. 271. P. 153–170 [in English].
2. Parker D., Singh D.J., Thermoelectric properties of AgGaTe₂ and related chalcopyrite structure materials, *Phys. Rev. B*. 2012. 85. P. 125209 [in English].
3. Arai S., Ozaki S., Adachi S., Optical properties and electronic band structure of AgGaTe₂ chalcopyrite semiconductor, *Appl. Opt., AO*. 2010. 49. P. 829–837 [in English].
4. Mitra C., Lambrecht W.R.L., Band-gap bowing in AgGa(Se_{1-x}Te_x)₂ and its effect on the second-order response coefficient and refractive indices, *Phys. Rev. B*. 2007. 76. P. 205206 [in English].
5. Rudysh M.Ya., Piasecki M., Myronchuk G.L., Shchepanskyi P.A., Stadnyk V.Yo., Onufriv O.R., Brik M.G., AgGaTe₂ – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features, *Infrared Physics & Technology*. 2020. 111. P. 103476 [in English].
6. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C., First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2005. 220. P. 567–570 [in English].
7. Vanderbilt D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*. 1990. 41. P. 7892–7895 [in English].
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett*. 1996. 77. P. 3865–3868 [in English].
9. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*. 1992. 46. P. 6671–6687 [in English].
10. Muruganantham R., Liu W.-R., Lin C.-H., Rudysh M., Piasecki M., Design of meso/macro porous 2D Mn-vanadate as potential novel anode materials for sodium-ion storage, *Journal of Energy Storage*. 2019. 26. P. 100915 [in English].
11. Chen J.-A., Piasecki M., Yang C.-C., Rudysh M., Liu W.-R., Synthesis, luminescent properties and ab initio study of yellow-emitting Sr₈MgGa(PO₄)₇:Eu²⁺ phosphors for white light-emitting diodes, *Journal of Luminescence*. 2021. 235 P. 117982 [in English].
12. Monkhorst H.J., Pack J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*. 1976. 13. P. 5188–5192 [in English].
13. Pfrommer B.G., Côté M., Louie S.G., Cohen M.L., Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *Journal of Computational Physics*. 1997. 131. P. 233–240 [in English].
14. Majchrowski A., Chrunik M., Rudysh M., Piasecki M., Ozga K., Lakshminarayana G., Kityk I.V., Bi₃TeBO₉: electronic structure, optical properties and photoinduced phenomena, *J. Mater Sci*. 2018. 53. P. 1217–1226 [in English].
15. Waller I., Dynamical Theory of Crystal Lattices by M. Born and K. Huang, *Acta Cryst*. 1956. 9. P. 837–838 [in English].
16. Sharma S., Verma A.S., Jindal V.K., Ab initio studies of structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of silver gallium dichalcogenides (AgGaX₂: X = S, Se, Te), *Materials Research Bulletin. C*. 2014. P. 218–233 [in English].
17. Rudysh M.Ya., Electronic structure, optical and elastic properties of AgAlS₂ crystal under hydrostatic pressure, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022. 148. P. 106814 [in English].
18. Rudysh M.Ya., Shchepanskyi P.A., Fedorchuk A.O., Brik M.G., Ma C.-G., Myronchuk G.L., Piasecki M., First-principles analysis of physical properties anisotropy for the Ag₂SiS₃ chalcogenide semiconductor, *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 826. P. 154232 [in English].
19. Weber M.J., Handbook of optical materials, *CRC Press*, 2003 [in English].
20. Kumar V., Shrivastava A.K., Banerji R., Dhirhe D., Debye temperature and melting point of ternary chalcopyrite semiconductors, *Solid State Communications*. 2009. 25–26. P. 1008–1011 [in English].