

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛАХ
СИСТЕМ AgGaS_2 - AgGaSe_2 И AgGaS_2 - AgInS_2 ПО ДАННЫМ
УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ**

О.Е.Андреева, Н.С.Орлова, И.В.Боднарь

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

С целью выявления особенностей характера межатомного взаимодействия в анизотропных полупроводниках типа $A^1B^3C^6$ в настоящей работе по данным упругого рассеяния рентгеновских лучей определены различные характеристики теплового движения атомов для твердых растворов $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ и $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ со структурой халькопирита. Для обеих систем AgGaS_2 - AgGaSe_2 и AgInS_2 - AgGaS_2 из анализа рентгеновских данных, полученных при различных температурах в интервале 80-700К, определены коэффициенты теплового расширения (α_i), факторы Дебая-Валлера (B_i), характеристические температуры Дебая (Θ_D) и главные компоненты тензора среднеквадратичных динамических смещений ионов Ag, Ga, In, S, Se. Для кристаллов твердых растворов $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ и соединения AgInS_2 методом порошковой рентгенодифрактометрии при различных давлениях до 4 ГПа найдены сжимаемости (χ_i).

Исследован характер анизотропии полученных характеристик теплового движения атомов, рассмотрены закономерности их изменения в зависимости от мольной массы и выявлены особенности межатомного взаимодействия в исследованных кристаллах. Установлена взаимосвязь измеренных структурных и динамических характеристик решетки в рассматриваемых твердых растворах $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ и $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ с параметрами, характеризующими особенности структуры халькопирита: длинами связей AC и BC (d_{AC} и d_{BC}), параметрами тетрагонального (δ) и тетраэдрического (w) искажений, силовыми константами β_{BC} и β_{AC} , описывающими взаимодействие между атомами B-C и A-C.

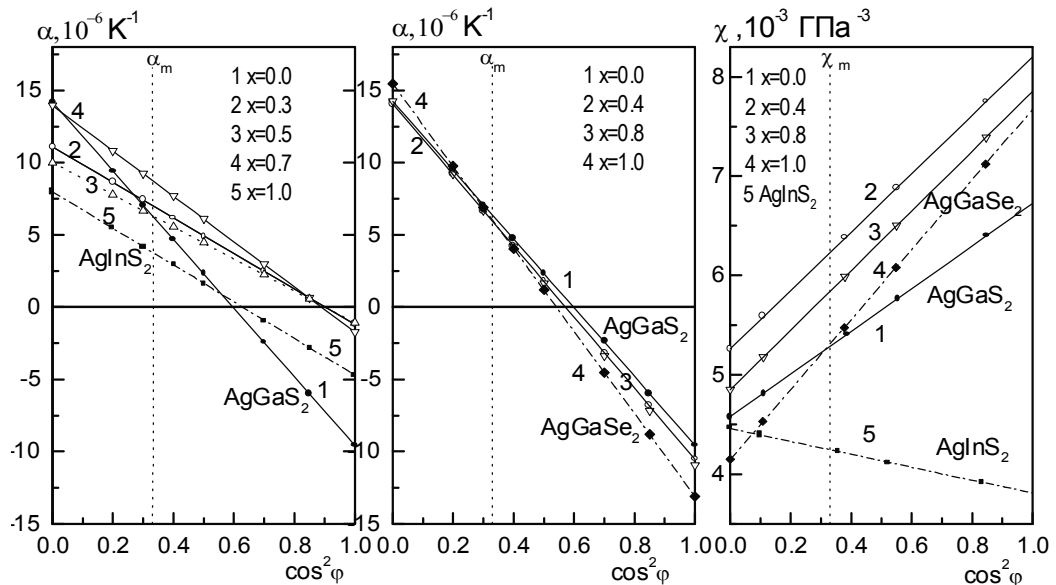


Рис.1

На рис.1 представлены зависимости коэффициентов расширения (α) и сжимаемости (χ) вдоль произвольного направления $[hkl]$ в кристалле от квадрата косинуса угла φ между этим направлением и тетрагональной осью c . Наклон прямых на этих рисунках характеризует анизотропию. На рис.2 приведены значения фактора Дебая-Валлера B_{hkl} для различных отражений hkl , а на рис.3 показаны их концентрационные зависимости.

Как видно из приведенных данных, исследуемые характеристики теплового движения

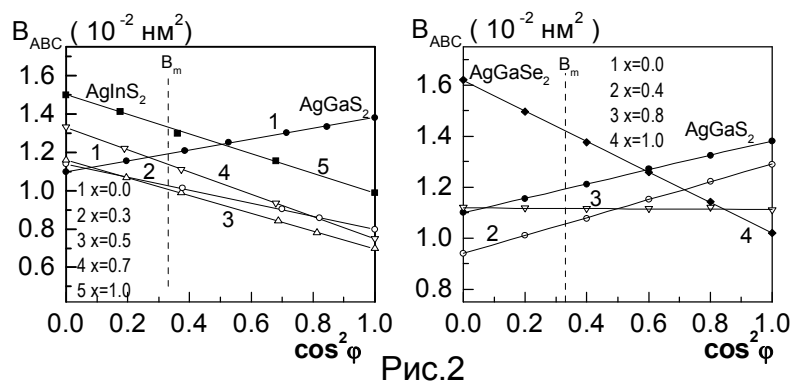


Рис.2

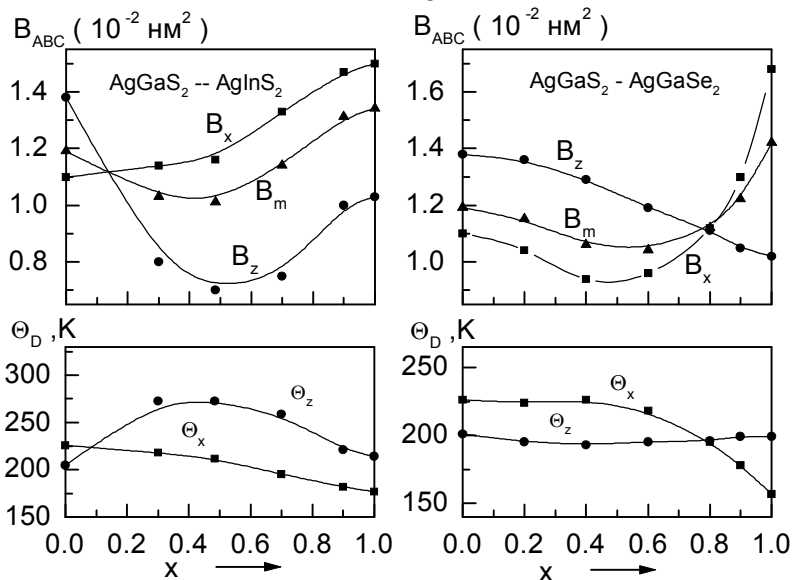


Рис.3

атомов в обоих твердых растворах являются анизотропными величинами. Для всех твердых растворов, как и для исходных соединений, при всех температурах тепловое расширение анизотропно с отрицательным коэффициентом расширения вдоль тетрагональной оси c и положительным в перпендикулярном ей направлении. Наибольшей анизотропией теплового расширения обладает соединение AgGaSe_2 , наименьшей — AgInS_2 . Для соединений AgGaS_2 , AgGaSe_2 и твердых растворов $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ сжимаемости вдоль оси c больше, чем вдоль оси a , для соединения AgInS_2 сжатие вдоль оси c меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Характер анизотропии дебай-валлеровских факторов и характеристических температур меняется с составом. Установлено, что для твердых раство-

ров $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ в исследуемом интервале температур все дебай-валлеровские факторы ионов решетки (B_{ABC} , усредненные по всем атомам элементарной ячейки кристалла, B_{AB} для усредненного катиона и B_A , B_B , B_C для ионов A, B, C) и, соответственно, смещения этих ионов в рассматриваемых кристаллах вдоль тетрагональной оси c для AgGaS_2 и твердых растворов $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ с составами $0 < x \leq 0,1$ больше, а для $0,1 < x \leq 1,0$ и для AgInS_2 меньше факторов Дебая-Валлера (смещений) в плоскости базиса. Для твердого раствора $\text{AgGa}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{S}_2$ анизотропия смещений отсутствует. Для твердых растворов $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ в этом интервале температур дебай-валлеровские факторы B_{ABC} , B_{AB} , B_A , B_B , B_C вдоль тетрагональной оси c меньше факторов вдоль оси a для составов $0,8 < x \leq 1,0$ и для AgGaSe_2 . Анизотропия смещений отсутствует для твердого раствора $\text{AgGaS}_{0,4}\text{Se}_{1,6}$.

По найденным для твердых растворов $\text{AgGaS}_2\text{-AgInS}_2$ и $\text{AgGaS}_2\text{-AgGaSe}_2$ рентгеновским методом значениям дебаевских температур и полученным температурным зависимостям мольных объемов и объемных коэффициентов теплового расширения рассчитаны некоторые термодинамические свойства: удельная теплоемкость, вибрационная часть энтропии, разности энтальпий, внутренняя энергия с учетом нулевых колебаний, модули всестороннего сжатия и проведен анализ изменения этих динамических характеристик при катионном и анионном замещении в рассматриваемых твердых растворах. Установлено, что при замещении более легких ионов галлия индием или серы селеном удельная теплоемкость, мольный объем, плотность, энтальпия увеличиваются, а температура

плавления, микротвердость, температура Дебая, внутренняя энергия с энергией нулевых колебаний, энтропия уменьшаются.

По полученным значениям характеристических температур рассчитаны максимальные характеристические частоты колебаний ионов $\nu_D = k_B \theta_D / h_p$, а также величины $\beta_D \sim m_a \theta_D^2$ (где m_a приведенная мольная масса соединения), которые могут служить мерой силы связи в кристалле. На рис.4 показано изменение с составом этих характеристик, а также силовых параметров взаимодействия β_{AC} и β_{BC} ; модулей всестороннего сжатия K_D , расстояний между томами d_{AC} и d_{BC} для твердых растворов $AgGa_{1-x}In_xS_2$ (1) и $AgGaS_2(1-x)Se_{2x}$ (2).

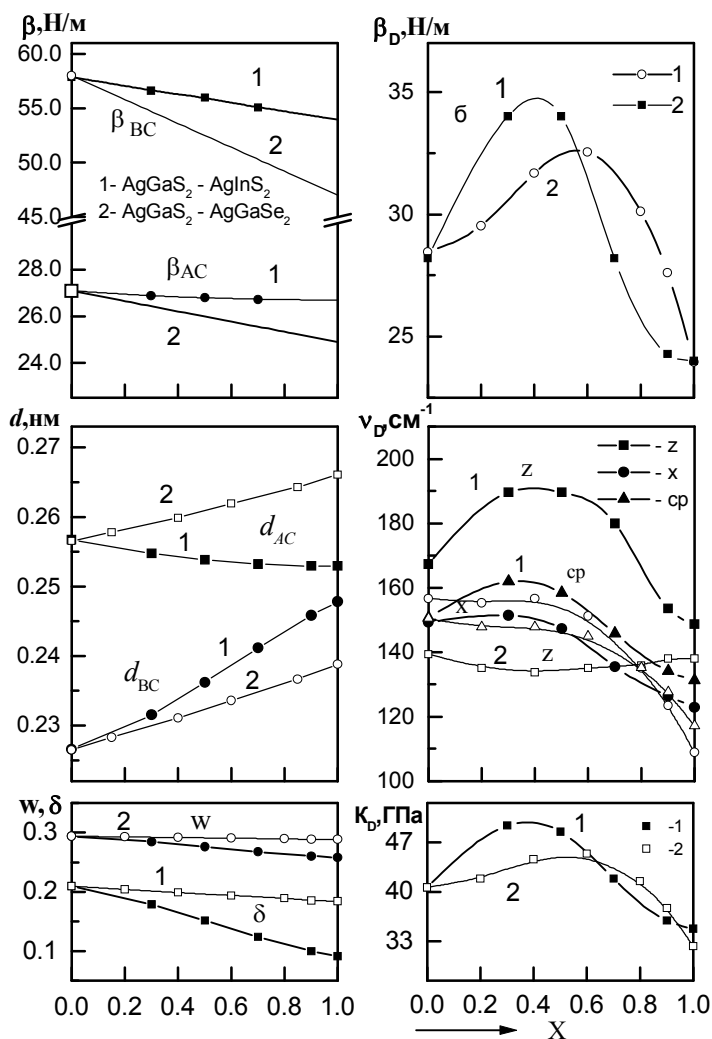


Рис.4

свидетельствует о большом вкладе низкочастотных, в основном акустических, фононов в тепловые факторы рассеяния рентгеновских лучей и соответственно в температуры Дебая. Зависимости вычисленных по значениям температуры Дебая меры силы связи $\beta = (m_a \theta_D^2)$ от состава носят нелинейный характер и характеризуется максимумом в области $x \approx 0.6$ для $AgGaS_2(1-x)Se_{2x}$ и $x \approx 0.4$ для $AgGa_{1-x}In_xS_2$. Неаддитивный характер зависимости характеристической температуры θ_D и вычисленной по ней меры силы связи ($\beta = m_a \theta_D^2$) от состава, а также сильное изменение энтропии с концентрацией может указывать на большую роль изменения упругого спектра при образовании твердых растворов из соединений $AgGaSe_2$, $AgGaS_2$ и $AgInS_2$.

Видно, что в твердых растворах $AgGa_{1-x}In_xS_2$ при замене катиона галлия более тяжелым индием сила связи β_{BC} между атомами В и С монотонно уменьшается при значительном увеличении межатомного расстояния d_{BC} вдоль связи В-С. Силовая константа β_{AC} , описывающая центральное взаимодействие между атомами А-С, и длина связи d_{AC} при этом незначительно уменьшаются. Из трех рассматриваемых соединений $AgGaS_2$ обладает наибольшими силовыми параметрами β_{BC} и β_{AC} , наименьшим значением d_{BC} и максимальными параметрами δ и w . В твердых растворах $AgGa(S_{1-x}Se_x)_2$ при замене серы более тяжелым анионом селеном силовые параметры β_{BC} и β_{AC} значительно уменьшаются, обе длины связи увеличиваются, а параметры тетрагонального и тетраэдрического искажений немного уменьшаются.

Анализ приведенных данных свидетельствует о большом вкладе низкочастотных, в основном акустических, фононов в тепловые факторы рассеяния рентгеновских лучей и соответственно в температуры Дебая. Зависимости вычисленных по значениям температуры Дебая меры силы связи $\beta = (m_a \theta_D^2)$ от состава носят нелинейный характер и характеризуется максимумом в области $x \approx 0.6$ для $AgGaS_2(1-x)Se_{2x}$ и $x \approx 0.4$ для $AgGa_{1-x}In_xS_2$. Неаддитивный характер зависимости характеристической температуры θ_D и вычисленной по ней меры силы связи ($\beta = m_a \theta_D^2$) от состава, а также сильное изменение энтропии с концентрацией может указывать на большую роль изменения упругого спектра при образовании твердых растворов из соединений $AgGaSe_2$, $AgGaS_2$ и $AgInS_2$.