

# ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ

## $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ И $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$

<sup>1</sup>Орлова Н.С., <sup>2</sup>Боднарь И.В., <sup>3</sup>Кушнер Т.Л., <sup>1</sup>Андреева О.Е.

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

<sup>3</sup>Брестский государственный технический университет, Брест

Тройные соединения с упорядоченными вакансиями  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , образующиеся на разрезах  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  [1-3], привлекают к себе внимание из-за перспективности их использования в качестве материалов для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии [1-6]. Ранее для этих соединений рентгенографическим методом было исследовано тепловое расширение [7]. В настоящей работе в порядке систематического исследования физико-химических свойств дефектных полупроводников  $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}_m^6$  для указанных соединений определена рентгеновским методом характеристическая температура Дебая, которая в значительной мере характеризует энергию межатомного взаимодействия.

Съемку рентгеновского дифракционного спектра проводили на рентгеновском дифрактометре в  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении, монохроматизированном графитовым кристаллом, в температурной вакуумной камере на порошковых образцах соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . Детали приготовления образцов и их характеристика описаны в [7]. Кристаллы  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  были выращены методом направленной кристаллизации расплава, крупноблочные слитки  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  получены методом Бриджмена. Образцы были однофазными и имели тетрагональную структуру типа дефектного халькопирита. Интенсивности 14 различных линий дифракционного спектра измеряли при 9 температурах в интервале от 90 до 650 К. Температуру образца поддерживали постоянной с точностью  $\pm 2\text{K}$  и контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Измерения интегральной интенсивности проводили методом непрерывного сканирования по профилю линии. Для анализа использовали как интегральные интенсивности, так и интенсивности в максимуме кривой брэгговского отражения. Экспериментальные детали и методика определения характеристической температуры аналогичны описанным в [8,9].

Сначала из анализа изменения интенсивностей  $I(T)$  брэгговских пиков с температурой были найдены факторы Дебая-Валлера  $V(T)$  при различных температурах

$$V(T) = (\ln(I_0) - \ln(I_T)) / 2s^2 \quad (1)$$

( $s = \sin\theta/\lambda$  - вектор рассеяния). По полученным значениям  $V(T)$  находили рентгеновские характеристические температуры  $\Theta_{\text{XR}}^M$  из соотношения [9]

$$V(T) = (6h^2_p T / k_B m_a (\Theta_{\text{XR}}^M)^2) (F_D(z) + z/4) \quad (2)$$

Здесь  $z = \Theta/T$ ,  $F(z)$  -- интегральная функция Дебая,  $m_a = \sum p_j m_j / \sum p_j$  - средняя атомная масса,  $h_p$  и  $k_B$  - постоянные Планка и Больцмана,  $p_j$  - число атомов А, В, С в молекуле  $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}_m^6$ ;  $V = (\sum p_j V_j m_j) / (\sum p_j m_j)$  - усредненный по всем атомам элементарной ячейки фактор Дебая-Валлера ( $V_j$  - факторы Дебая-Валлера атомов А, В, С).

Для того чтобы учесть влияние текстуры, характеристическая температура  $\Theta_{\text{XR}}^M$  была определена также двухтемпературным методом [9] по отношению интенсивностей дифракционных линий, измеренных при температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\ln((I_{T_2}/I_{T_1})) = (12h_p^2 s^2 / m_a k_B \Theta_{\text{XR}}^M) (F(z_1)/z_1 - F(z_2)/z_2). \quad (3)$$

Результаты определения характеристических температур обоими методами совпали.

Полученные при комнатной температуре значения изотропного дебай-валлеровского фактора  $V$  и характеристических температур  $\Theta_{\text{XR}}^M$  для исследованных соединений приведены в таблице вместе с некоторыми структурными и тепловыми свойствами,

полученными нами ранее [7], а также характеристические температуры, найденные по аппроксимационным формулам из температур плавления. Там же приведены соответствующие характеристики для  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuGaSe}_2$ .

Таблица

Некоторые физико-химические свойства соединений  $\text{CuGa}_m\text{Se}_n$  и  $\text{CuIn}_m\text{Se}_n$

Параметр	$\text{CuGaSe}_2$	$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$	$\text{CuGa}_5\text{Se}_8$	$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuIn}_3\text{Se}_5$
$a$ (нм)	0.56131	0.54934	0.54682	0.57821	0.57657
$c$ (нм)	1.10219	1.09505	1.09116	1.16189	1.14995
$V_c$ (нм <sup>3</sup> )	0.34726	0.33046	0.32627	0.38845	0.38228
$V_a$ (см <sup>3</sup> )	13.08	12.44	12.29	14.63	14.39
$m_a$ (г)	72.77	74.18	74.57	84.05	89.2
$T_m$ , К	1361	1359	1339	1259	1253
$\alpha_m(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	8.8	7.0	8.8	10.12	8.9
$\Theta_D^L$ , К	240	266	237	197	211
$\Theta_D^T$ , К	251	254	252	217	211
$B$ ( $10^{-2}$ нм <sup>2</sup> )	1.23 [12]	1.00	1.10	1.63 [13]	1.18
$\Theta_{XR}^M$ , К	196 [12]	215±5	205±5	158 [13]	180±5
$\Theta_{XR}^T$ , К	197	203	200	159	169
$\beta_D^T = m_a \Theta_D^2$ (Н/М)	33.3	34.8	34.1	28.7	28.8
$\beta_D^M = m \Theta_{XR}^2$ (Н/М)	27.7	34.3	31.3	21.0	28.9
$E_0$ (кДж/моль)	10.1	9.45	9.41	8.3	8.1
$K_T/\gamma_T$ (ГПа)	69.8	88.7	74.0	54.8	64.8

Рентгеновские температуры Дебая  $\Theta_{XR}^T$  по температурам плавления  $T_m$  были вычислены с использованием приближенных формул Линдемана, приведенных в работах [10, 11] для тройных полупроводниковых соединений  $A^1B^3C^6_2$  со структурой халькопирита

$$\Theta_{XR}^T = C_1^M T_m^{1/2} m_a^{-1/2} V_a^{-1/3} + C_2^M. \quad (4)$$

Здесь  $m_a = M/n$  - средняя атомная масса (в г),  $V_a = N_A V_c / n_1$  - средний атомный объем (в см<sup>3</sup>),  $N_A$  - число Авогадро,  $M$  - молярная масса,  $V_c$  - объем элементарной ячейки,  $n = \sum p_j$  - число атомов в молекуле,  $n_1$  - число молекул в ячейке,  $C_1^M$  и  $C_2^M$  - параметры Линдемана для вычисления  $\Theta_{XR}$ .

Как известно, значение характеристической температуры  $\Theta_D$  зависит как от метода определения, так и от температуры измерения, а параметры Линдемана зависят от метода определения температуры Дебая, а также от набора экспериментальных данных, по которым находятся эти параметры.

Для  $\text{CuGaSe}_2$  значение  $\Theta_{XR}$ , найденное рентгеновским методом [10] при использовании факторов Дебая-Валлера  $B_j$  ионов меди, галлия и селена с учетом их весового содержания в ячейке [10,12], равно 196 К. Значение  $\Theta_{XR}^T$ , вычисленное по температуре плавления с параметрами Линдемана  $C_1^M=108$ , было  $\Theta_{XR}^T=197\text{K}$  [10]. Для соединения  $\text{CuInSe}_2$  рентгеновская температура, рассчитанная нами по приведенным в [13] факторам Дебая-Валлера  $B_j$  меди, индия и селена, измеренным для трех образцов с разной стехиометрией, равна  $\Theta_{XR}^M=154\pm 5$  К, а величина  $\Theta_{XR}^T$ , оцененная по температуре плавления с параметрами  $C_1^M=100$ ,  $\Theta_{XR}^T=159\text{K}$ . Для исследуемых соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  мы использовали константы  $C_1^M=110$ .

Характеристические температуры Дебая, вычисленные по полученным нами температурам плавления  $T_m$  ( $\Theta_D^T$ ) и по средним для кристалла коэффициентам теплового расширения  $\alpha_m = (2\alpha_a + \alpha_c)/3 - (\Theta_D^L)$  [7], соответствуют значениям  $\Theta_D^C$  при 0 К, получаемым из

измерений теплоемкости. В этом случае температуры Дебая  $\Theta_D$  определяли по формулам [11,14-16]

$$\Theta_D^T = C_1^T T_m^{-1/2} m_a^{-1/2} V_a^{-1/3} + C_2^T, \quad \Theta_D^L = C_1^L \alpha_m^{-1/2} m_a^{-1/2} V_a^{-1/3} + C_2^L \quad (5)$$

Здесь  $C_1^T$ ,  $C_2^T$  и  $C_1^L$ ,  $C_2^L$  параметры Линдемана для вычисления  $\Theta_D^T$  и  $\Theta_D^L$ , соответственно. В таблице приведены значения дебаевской температуры для  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_3$ , рассчитанные с константами  $C_1^T=137$ ,  $C_2^T=0$  и  $C_1^L=14.3$  и  $C_2^L=0$  [15,16], используемыми нами ранее для  $\text{CuGaSe}_2$  и  $\text{CuInSe}_2$  [15,16].

В таблице представлены также рассчитанные по найденным характеристическим температурам энергия нулевых колебаний  $E_0=4.5R\Theta_D$  и величины  $\beta_D \sim m_a \Theta_D^2$  (где  $m_a$  — приведенная мольная масса соединения), которые могут служить мерой силы связи в кристалле [9]. При этом использовали как рентгеновские температуры Дебая  $\beta_D^M = m_a \Theta_{\text{XR}}^2$ , так и вычисленные по температуре плавления  $\beta_D^T = m_a \Theta_D^2$ . Полученные данные близки между собой.

Кроме того, мы вычислили по формуле Грюнайзена [18, 19] ( $3\alpha_m = c_V \gamma_T / K_T V_M$ ) используя полученные значения объемного коэффициента расширения  $\alpha_V = 3\alpha_m$ , мольного объема  $V_M = n_1 V_a$ , и вычисленные в дебаевском приближении удельные теплоемкости  $c_V$ , значения отношений модуля всестороннего сжатия  $K_T$  к параметру Грюнайзена  $\gamma_T$ . Рассчитанные в том же приближении значения модуля всестороннего сжатия для тройных соединений  $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}^6_2$  удовлетворительно согласуются с данными измерений модуля для соединений  $\text{CuGaSe}_2$  ( $K_T=71$  ГПа [19],  $K_T=68.8$  ГПа [20]) и  $\text{CuInSe}_2$  ( $K_T=62$  ГПа [21],  $K_T=56$  ГПа [20]). Это может свидетельствовать о возможности использования данного приближения для исследуемых дефектных полупроводников с упорядоченными вакансиями.

Анализ приведенных данных показывает, что температуры Дебая, энергия нулевых колебаний  $E_0$ , силы связи (определяемые величиной  $\beta_D = m_a \Theta_D^2$ ), модули всестороннего сжатия  $K_T$  больше для соединений с галлием  $\text{CuGa}_m\text{Se}_n$ , имеющих меньшую мольную массу, чем для группы соединений с индием  $\text{CuIn}_m\text{Se}_n$ . В пределах групп  $\text{CuGa}_m\text{Se}_n$  и  $\text{CuIn}_m\text{Se}_n$  сопоставляемые характеристики межатомного взаимодействия близки между собой.

#### Список литературы

- [1] U.C.Boenke, G.Kühn. J. Mat. Science **22**, 9,1635 (1987).
- [2] T.Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T. Wada. J. Appl. Phys. Lett. **67**, 6, 825 (1995).
- [3] G. Marin, S.Taulrigne, R.Guevara, et al. Inst. Phys. Conf. Ser. N 152, S.D 573 (1997).
- [4] J.M.Marin, R.Marquez, S.M.Wasim, C.Rincon et al. Jpn. J. Appl. Phys., **39-1**, 44 (2000).
- [5] C.A.Rincon, S.M.Wasim, G.Marin, R.Marquez, et al. J. Appl. Phys. **90**, 4423 (2001).
- [6] C.Rincon, S.M.Wasim, G.Marin, E.Hernandez, et al. J. Jpn. Appl. Phys. **87**, 5, 2293 (2000)
- [7] N.S.Orlova, I.V.Bodnar, T.L.Kushner. JPCS **64**, 1907 (2003).
- [8] N.S.Orlova, I.V.Bodnar, O.E.Kochkarik, V.D.Janovich. Cryst. Res. Technol. **25**, 457 (1990).
- [9] Р.Джеймс Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М. 1950
- [10] S.C.Abrahams, F.S.L.Hsu. J. Chem. Phys. **63** 1162 (1975).
- [11] P.Deus, H.A.Schneider, U.Voland. Cryst. Res. Technol. **16**, 8, 941 (1981)
- [12] S.C.Abrahams, J.L.Bernstein. J. Chem. Phys. **61**, 1040 (1974)
- [13] G.Zang. P.Paufler. Cryst. Res. Technol. **23**, 499 (1988)
- [14] L.K.Samanta, D.K.Ghosh, G.C. Bhar. Cryst. Res. Technol. **20**, 491 (1985)
- [15] I.V.Bodnar, A.P.Bologa, L.A.Makovetskaya, G.P.Popelnuk. Cryst. Res. Technol. **20**, K29 (1985)
- [16] I.V.Bodnar, B.V.Korzun. Mat. Res. Bull. **18**, 519 (1983).
- [17] С.И.Новикова. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с
- [18] Н.Ашкрофт, Н.Мерлин. Физика твердого тела. М.: МИР, 1979. Т.2, 423 с