

## FİZİKA

УДК 621. 315. 592

ПОЛУЧЕНИЕ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ  
*InGaTe<sub>2</sub>* И *InGaSe<sub>2</sub>*

\*Э.М.ГОДЖАЕВ, \*\*М.А.РАМАЗАНОВ, \*З.А.ДЖАХАНГИРЛИ,  
\*У.С.АБДУРАХМАНОВА, \*\*\*П.Ф.АЛИЕВА  
\* *Азербайджанский Технический Университет*  
\*\* *Бакинский Государственный Университет*  
\*\*\**Сальянский филиал института учителей Азербайджана*  
*geldar-04@mail.ru*

*В работе синтезированы, выращены монокристаллы InGaSe<sub>2</sub> и InGaTe<sub>2</sub>. Рентгенофазовым анализом определены параметры элементарных ячеек тройных соединений InGaSe<sub>2</sub> и InGaTe<sub>2</sub>. Используя первопринципные теоретические расчеты определили параметров элементарных ячеек вышеуказанных соединений. Выявлено, что экспериментально определенные и теоретически рассчитанные значения параметров элементарных ячеек соединений InGaSe<sub>2</sub>(Te<sub>2</sub>) находятся в хорошем согласии.*

**Ключевые слова:** соединения *InGaSe<sub>2</sub>* и *InGaTe<sub>2</sub>*, рентгенофазовый анализ, параметры решетки, уравнения Мурнагана, первопринципные расчеты.

Для современного объяснения проводимости как элементарных веществ, так и сложных соединений, необходимы более конкретные представления о природе сил, действующих в кристаллических решетках. В связи с этим очень важны вопросы кристаллохимии, которые базируются на структурных исследованиях. После выявления определяющей роли ближнего порядка в физико-химических особенностях твердых тел и полупроводников в частности, роль структурных исследований, создающих экспериментальную базу кристаллохимии, стало очевидной.

Как известно, комплекс физических свойств твердых тел определяется химическим составом и пространственным расположением составляющих атомов, характером электронного взаимодействия между ними хотя и определяются положением составляющих элементов, однако все это ясно представляется лишь в рамках той или иной конкретной кри-

сталлической структуры. Таким образом, решение одной из конкретных проблем физики и химии полупроводников во многом может определиться также с уточнением конкретных связей физических особенностей полупроводников с химическим составом кристаллической структуры и природой связи. Однако в настоящее время исследование новых сложных полупроводников ведется односторонне, оно часто ограничивается выявлением и изучением их физических особенностей, а исследованию строения кристаллической решетки не уделяется должного внимания. Несмотря на фундаментальное значение кристаллической структуры, лишь для немногих сложных полупроводников типа  $TlSe$  расшифрована достаточно полно [1-3].

В свете вышеизложенного, с помощью рентгенофазового анализа нами были экспериментально определены и на основе зонных структур теоретически рассчитаны параметры элементарных ячеек тройных соединений  $InGaSe_2$  и  $InGaTe_2$ .

#### Экспериментальная часть

Для синтеза  $InGaSe_2$  использовали элементы чистотой  $In - Se - OCЧ$ ,  $Ga - 99.996$ ,  $Se - OCЧ$ ,  $Te - 0.067\%$ . Ампулы сперва очищались смесью  $HF$  дистиллированной водой. После химической очистки эвакуированные до  $0.0133Pa$  ампулу помещали в печь при  $1000^{\circ}C$  на 24 ч, после чего охлаждали, наполняли высоко очищенными элементами. Смесью  $InGaTe_2$  выдерживалась 24 часа при температуре  $970^{\circ}C$ . Во время процесса синтеза ампулы часто встряхивали с целью лучшего смешивания составных частей. Далее ампула с веществом со скоростью  $1,33mm$  в час перемещался из высокотемпературной зоны в зону кристаллизации с соответствующей температурой  $700^{\circ}C$ .

Для синтеза  $InGaSe_2$  с целью уменьшения риска взрыва ампулы, смесь медленно (со скоростью  $0.5^{\circ}/мин$ ) нагревали от температур  $200-250^{\circ}C$ . Затем для гомогенизации сплава его выдерживали при  $950^{\circ}C$  в течение 48 часов. Затем тигель медленно со скоростью  $0.6 mm/час$  охлаждался перемещением из теплой зоны в холодную при  $350^{\circ}C$ .

После охлаждения до комнатной температуры полученные кристаллы подвергались рентгеноструктурному анализу.

Экспериментальный материал, необходимый для определения параметров элементарной ячейки, состоял из дифрактограммы. Дифрактограммы снимали на ДРОН-1 в отфильтрованном  $CuK_{\alpha}$  излучении ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Параметры решетки определили методом экстраполяции

по функции  $\frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos \theta}{\theta} \right)$ , выполненной методом наименьших квадратов.

### Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа показали, что соединение  $InGaTe_2$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 8.463 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.981 \text{ \AA}$ . Результаты рентгенофазового анализа  $InGaTe_2$  приводятся в таблице 1, а штрихдиаграмма на рис. 1.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа  $InGaTe_2$

$\theta$	$d_{\text{экс}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{расч}}, \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{отн.}}$
$10^{\circ}31'$	4.2217	4.2300	200	6
$13^{\circ}42'$	3.2554	3.2600	211	100
$14^{\circ}10'$	3.1643	3.1501	102	60
$14^{\circ}53'$	2.9851	3.0031	220	52
$15^{\circ}49'$	2.9851	2.9911	220	14
$15^{\circ}52'$	2.8144	2.8202	300	36
$16^{\circ}21'$	2.7351	2.7389	221	19
$16^{\circ}51'$	2.6700	2.6592	310	22
$17^{\circ}40'$	2.5320	2.5402	212	18
$20^{\circ}21'$	2.2150	2.2170	321	12
$23^{\circ}01'$	1.9661	1.9685	411	33
$23^{\circ}22'$	1.9442	1.9439	332(402)	29

Соединение  $InGaSe_2$  также подвергался рентгенофазовому анализу. Расшифровка дифрактограммы  $InGaSe_2$  показала, что и данная фаза кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a=8.0138 \text{ \AA}$  и  $c=6.953 \text{ \AA}$ . На рис.2 показаны штрихдиаграмма, а в таблице 2 результаты рентгенофазового анализа  $InGaSe_2$ .

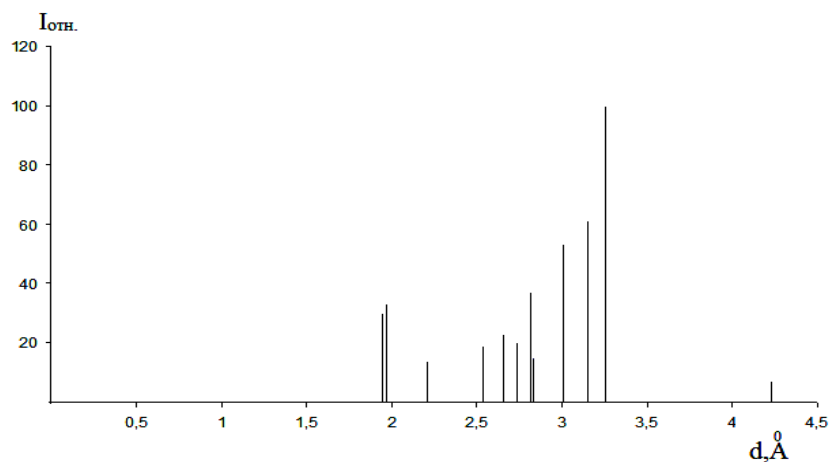


Рис.1. Штрихдиаграмма соединения  $InGaTe_2$

Таблица 2  
**Результаты рентгенофазового анализа  $InGaSe_2$**

$\theta$	$d_{эк.}^0, \text{Å}$	$d_{расч.}^0, \text{Å}$	hkl	$I_{отн.}$
$12^{\circ}56'$	4.0015	4.0019	200	6
$14^{\circ}2'$	3.1750	3.1801	211	100
$15^{\circ}48'$	2.8321	2.8317	220	13
$17^{\circ}4'$	2.6364	2.6275	202	17
$17^{\circ}42'$	2.5338	2.5360	310	14
$24^{\circ}21'$	1.8679	1.8724	411	40
$27^{\circ}39'$	1.6614	1.6592	332	36
$34^{\circ}7'$	1.3785	1.3746	530	8
$40^{\circ}53'$	1.1780	1.1780	532	10

Как известно, экспериментальные исследования параметров решетки кристаллов достаточно трудоемкая работа. Поэтому, используя первопринципные теоретические расчеты (ab initio) были определены параметры элементарных ячеек соединений  $InGaSe_2(Te_2)$ .

Известно, что при внешнем воздействии на кристалл, он подвергается деформации. При этом меняются и параметры решетки, и параметры, определяющие положение атомов (их координаты). Поэтому расчет этих параметров при заданном значении деформации является важной задачей. Считается, что давление определяется производной полной энергии от

давления при постоянной энтропии  $S$   $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ , а модуль всестороннего сжатия – производной давления по объему при постоянной температуре  $B = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ . На эксперименте производная модуля всестороннего сжатия находится при малых изменениях давления  $B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ . Если при-

нять, что  $B' = B'_0$ , то  $B = B_0 + B'_0 P$

Тогда

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{B_0 + B'_0 P}.$$

При интегрировании этого выражения, получаем

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right).$$

Откуда имеем

$$V(P) = V_0 \left( 1 + B'_0 \frac{P}{B_0} \right)^{-1/B'_0}.$$

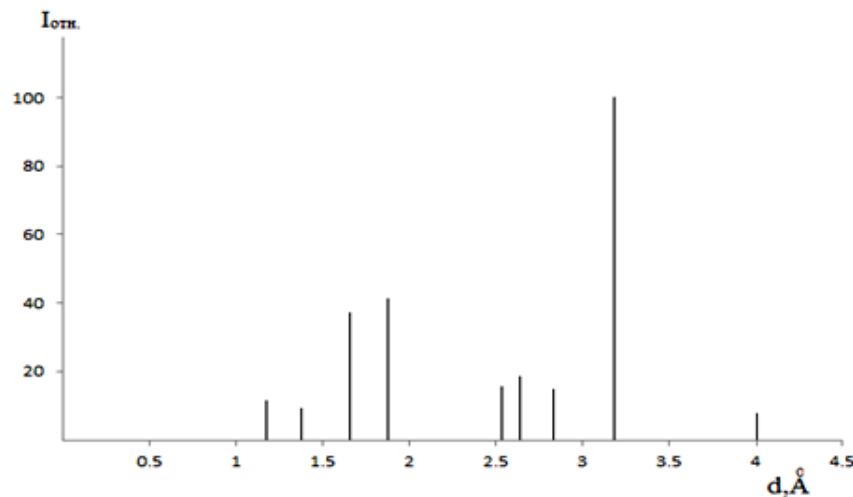


Рис.2 Штрихдиаграмма соединения  $InGaSe_2$ .

Как известно, твердые тела имеют определенный объем равновесия элементарной ячейки  $V_0$ , и с изменением этого объема на малую величину полная энергия кристалла увеличивается. Уравнение состояния Мурнагана [4] описывает зависимость полной энергии  $E$  от изменения объема  $V$  элементарной ячейки.

Для определения параметров кристаллической решетки в расчетах мы изменяли объем элементарной ячейки в пределах  $\pm 8\%$  и рассчитывали соответствующие значения полной энергии. Параметры, входящие в уравнение состояния Мурнагана [4], были подобраны таким образом, чтобы зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки  $E(V)$  (рис. 3), полученная из уравнения (показана на рис.3 сплошной линией), проходила через рассчитанные точки.

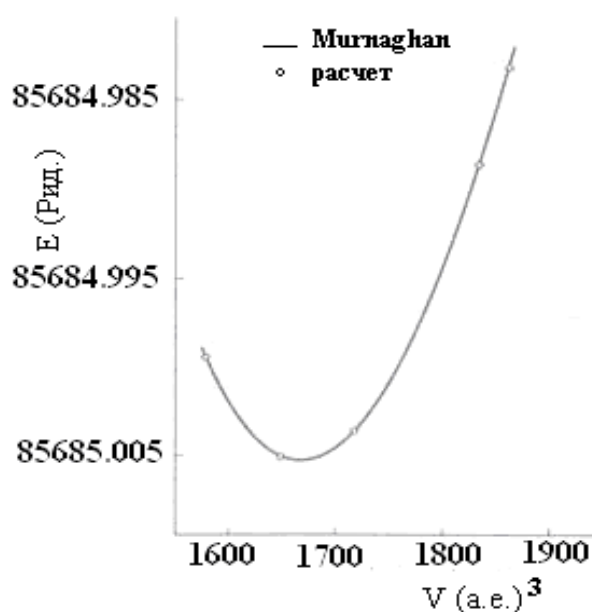


Рис.3. Зависимость полной энергии от объема элементарной ячейки  $InGaTe_2$

Согласно полученным результатам расчетов объем элементарной ячейки  $InGaTe_2$  в состоянии равновесия  $V_0=1664.0971$ а.у., модуль все-стороннего сжатия  $B=35.9321$ ГПа, его производная по давлению  $B'=4.1770$ .

Эти результаты хорошо согласуются с расчетами, проведенными по уравнению Бирч- Мурнагана [4] (таблица 3).

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \frac{1}{14703.6}.$$

В силу того, что объем элементарной ячейки равен  $V = a^2 c$  и полученный объем состояния равновесия  $V_0 = 1664.1829$  а.е., расчеты позволяют найти параметры решетки.

Таблица 3

**Параметры уравнений состояния Мурнагана и Бирч- Мурнагана**

Параметр	<i>InGaTe<sub>2</sub></i>	
	Murnaghan	Birch-Murnaghan
$V_0$ (а.е.)	1664.0971	1664.1829
$E_0$ (Рид.)	-85685.005625	-85685.005625
$B$ (ГПа)	35.9321	359648
$B'$	4.1770	4.0662

Рассчитанные нами параметры кристаллической решетки и координаты атомов в элементарной ячейке хорошо согласуются с литературными данными [4].

Таблица 4

**Рассчитанные параметры халькогена и решетки *InGaTe<sub>2</sub>***

Параметр	<i>InGaTe<sub>2</sub></i>	
	LAPW	Эксп.[4]
$a$ , Å	8.409	8.412
$c$ , Å	6.871	6.875
$x$	0.174	0.173

Следует отметить, что полученные результаты дают возможность рассчитать в дальнейшем фононный спектр и изучить влияние деформации на электронные и оптические свойства *InGaTe<sub>2</sub>*.

Аналогичные расчеты были проведены и для соединения *InGaSe<sub>2</sub>*.

Таблица 5

**Параметры уравнений состояния Мурнагана и Бирч- Мурнагана**

Параметр	<i>InGaSe<sub>2</sub></i>	
	Murnaghan	Birch-Murnaghan
$V_0$ (а.е.)	1419.6586	1419.4968
$E_0$ (Рид.)	50751.799593	50751.799593
$B$ (ГПа)	47.1850	47.2470
$B'$	4.6189	4.7923

Полупроводниковое соединение  $InGaSe_2$  относится к тетрагональной сингонии группы  $D_{4h}^{18}$ , элементарная ячейка содержит две формульные единицы, постоянные решетки  $a=8.0511 \text{ \AA}$ ,  $c=6.3174 \text{ \AA}$ , параметры халькогена  $x=0.1636$ .

Процесс минимизации сил осуществлялся до тех пор, пока модули сил  $|\vec{F}| < 3 \frac{mRy}{a.u.}$ . Оптимизированные параметры решетки  $a=8.0138 \text{ \AA}$ ,  $c=6.9534 \text{ \AA}$ ,

Таблица 6

**Рассчитанные параметры халькогена и решетки  $InGaSe_2$ .**

Параметр	$InGaSe_2$	
	LAPW	Эксп.[4]
$a, \text{ \AA}$	8.0138	8.0511
$c, \text{ \AA}$	6.9534	6.3174
$x$	0.1720	0.1636

Оптимизированные параметры решетки  $a=8.0138 \text{ \AA}$ ,  $c=6.9534 \text{ \AA}$ , параметры халькогена  $x=0.1720$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hahn H., Weltman B. Über ternäre Chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium // Naturwissenschaften, 1967, v. 54. №2. P.42.
2. Müller D., Eulenberger G. und Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit thalliumselennid-Struktur // Z. anorg. allg. chem. 1973, v. 398, №2, p. 207-220.
3. Годжаев Э.М. Структура, электронные и тепловые свойства сложных полупроводников на основе sp и 4f элементов. Дисс. на соискание ученой степени док. физ.-мат. наук // Баку ФИАИ Азерб. ССР, 1985, с. 361.
4. Mobarak M., Berger H., Lorusso G.F. et al. The Growth and Properties of Single Crystals of  $GaInTe_2$ , a Ternary Chalkogenide Semiconductor // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998, т.31, с.1433–1437.
5. Gonze X., Beuken J.M., Caracas R. et al. First Principles Computation of Material Properties: the ABINIT Software Project // Allam. Comput. Mater. Sci. 2002, v. 25, p. 478–492.

#### **$InGaSe_2$ VƏ $InGaTe_2$ BİRLƏŞMƏLƏRİNİN ALINMASI VƏ RENTGENOFAZA ANALİZİ**

**E.M.QOCAYEV, M.A.RAMAZANOV,  
Z.A.SAHANGİRLİ, Ü.S.ABDURƏHMANOVA, P.F.ƏLİYEV**

#### **XÜLASƏ**

İşdə  $InGaSe_2$  və  $InGaTe_2$  monokristalları sintez olunmuş və monokristalları yetişdirilmişdir. Rentgenofaza analiz üsulu ilə  $InGaSe_2$  və  $InGaTe_2$  üçqat birləşmələrinin

elementar qəfəs parametrləri təyin edilmişdir. İlk nəzəri hesablardan istifadə edərək nəzəri olaraq yuxarıda göstərilən birləşmələrin elementar qəfəs parametrləri hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, elementar qəfəs parametrlərinin eksperimental müəyyən edilmiş və nəzəri hesablanmış qiymətləri bir-biri ilə yaxşı uzlaşır.

**Açar sözlər:** InGaSe<sub>2</sub> и InGaTe<sub>2</sub> birləşmələri, rentgenofaza analizi, qəfəs parametrləri, Murnaghan tənliyi, ilkin hesablamalar.

## **OBTAINING AND X-RAY DIFFRACTION OF InGaSe<sub>2</sub> AND InGaTe<sub>2</sub> COMPOUNDS**

**E.M.GOJAYEV, M.A.RAMAZANOV, Z.A.JAHANGIRLI,  
U.S.ABDURAHMANOVA, P.F.ALIYEVA**

### **SUMMARY**

The unit cell parameters of InGaSe<sub>2</sub> and InGaTe<sub>2</sub> ternary compounds have been determined by X-ray analysis. Using first-principle theoretical calculations, the parameters of the unit cells of the above mentioned compounds have been determined. It is revealed that the experimentally determined and theoretically calculated values of the unit cell parameters of the InGaSe<sub>2</sub> (Te<sub>2</sub>) compounds are in good agreement.

**Key words:** InGaSe<sub>2</sub> and InGaTe<sub>2</sub> compounds, X-ray analysis, unit cell parameters, Murnaghan equation, first-principle calculations

*Принято к редакции: 18.03.2015 г.*

*Подписано к печати: 20.04.2015 г.*