

Термодинамические и упругие свойства AgInSe_2 и AgInTe_2

© А.В. Копытов, А.В. Кособуцкий

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: kosobutsky@kemsu.ru

(Поступила в Редакцию 7 сентября 2009 г.)

В рамках теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала выполнены расчеты теплоемкости при постоянном объеме в зависимости от температуры, а также упругих постоянных, коэффициентов сжимаемости и модулей объемной упругости кристаллов AgInSe_2 и AgInTe_2 со структурой халькопирита. Для соединения с теллуром выполнено сравнение вычисленной теплоемкости с результатами измерений, которое показывает хорошее согласие теории и эксперимента. Рассчитанные из первых принципов значения модулей объемной упругости AgInSe_2 и AgInTe_2 (60.4 и 50.1 GPa соответственно) несколько выше имеющих в литературе результатов, полученных ранее с помощью приближенных полуэмпирических формул.

Работа выполнена в рамках целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ 2009–2010 гг. (регистрационный номер 2.1.1/1230).

Группа соединений $A^I B^III C_2^{VI}$ со структурой халькопирита, к которой принадлежат рассматриваемые в настоящей работе кристаллы AgInSe_2 и AgInTe_2 , привлекает исследователей своими оптоэлектронными свойствами, подходящими для создания приборов нелинейной оптики и солнечных элементов. По сравнению с другими соединениями семейства $A^I B^III C_2^{VI}$ кристаллы AgInSe_2 и AgInTe_2 все еще являются малоизученными. В [1] представлены результаты расчетов из первых принципов структурных параметров и фононных спектров AgInSe_2 и AgInTe_2 , которые показывают согласие с экспериментом и возможность теоретических исследований фундаментальных характеристик этих соединений на хорошем уровне точности. В настоящей работе для рассматриваемых кристаллов выполнены расчеты из первых принципов теплоемкости при постоянном объеме C_V в зависимости от температуры, а также упругих постоянных, коэффициентов сжимаемости и модулей объемной упругости. Вычисления основывались на теории функционала плотности в локальном приближении с использованием плосковолнового базиса для разложения электронных волновых функций и метода псевдопотенциала. Расчеты выполнялись с применением программного пакета Quantum ESPRESSO [2], а использовавшиеся псевдопотенциалы и другие детали расчетной процедуры описаны в [1].

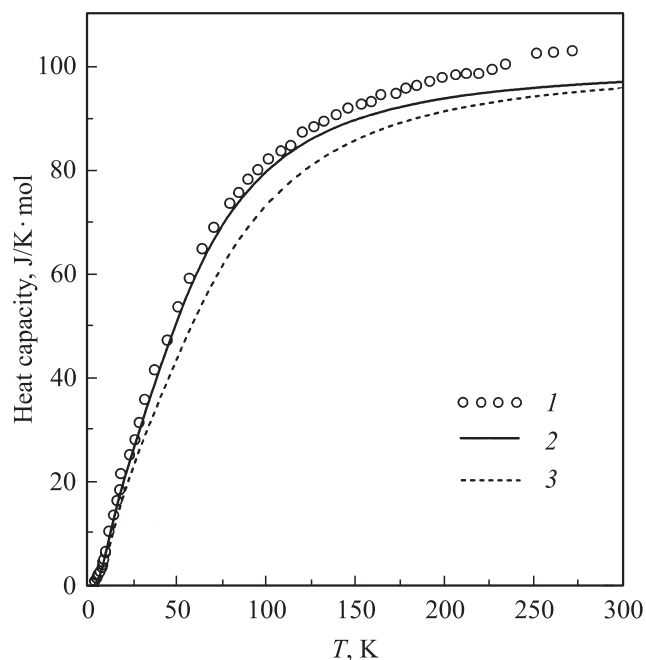
Для вычисления молярной теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)$ применялось гармоническое приближение, которое приводит к следующей известной формуле:

$$C_V(T) = 3nR \int_0^{\omega_m} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp(-\hbar\omega/kT)}{(1 - \exp(-\hbar\omega/kT))^2} d\omega,$$

где n — число атомов в формульной единице, R — универсальная газовая постоянная, \hbar — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, $g(\omega)$ — норми-

рованная на единицу плотность фононных состояний. Интегрирование ведется по всему спектру фононных частот ω с верхней границей ω_m . Плотность фононных состояний AgInSe_2 и AgInTe_2 , использовавшаяся при расчетах $C_V(T)$, была получена нами ранее в работе [1].

На рисунке приведены результаты расчета $C_V(T)$ для обоих соединений в температурном диапазоне от 0 до 300 К. На рисунке для сравнения также приводятся экспериментальные данные для молярной теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ AgInTe_2 , полученные в [3]. Отметим, что при низких температурах функции



Кривые теплоемкости кристаллов AgInSe_2 и AgInTe_2 . 1 — экспериментальная зависимость $C_p(T)$ для AgInTe_2 [3], 2 и 3 — рассчитанные функции $C_V(T)$ для AgInTe_2 и AgInSe_2 соответственно.

$C_V(T)$ и $C_p(T)$ мало отличаются друг от друга, что делает такое сопоставление возможным. Как видно из представленных данных, примерно до 120 К теория довольно близка к эксперименту, при этом теоретические значения теплоемкости AgInTe_2 немного ниже ее опытных значений. При более высоких значениях температуры между расчетными и опытными данными возникает растущее расхождение, которое можно связать с вкладом эффектов ангармонизма колебаний кристаллической решетки, приводящих к дополнительному увеличению теплоемкости.

Стоит отметить, что кривая зависимости теплоемкости от температуры для AgInTe_2 проходит выше кривой $C_V(T)$ соединения с селеном, что является следствием разности масс селена и теллура.

Тетрагональные кристаллы характеризуются шестью независимыми упругими постоянными c_{11} , c_{33} , c_{44} , c_{66} , c_{12} , c_{13} . Для нахождения c_{ij} в настоящей работе использовался обобщенный закон Гука, связывающий малые деформации кристаллической решетки с соответствующими им напряжениями линейной зависимостью. Анизотропия упругих свойств тетрагональных кристаллов требует для расчета использования трех типов деформаций: тетрагональных, орторомбических и сдвиговых. В качестве элементов периодичности была выбрана кристаллографическая элементарная ячейка, содержащая 16 атомов. Деформация элементарной ячейки задавалась ее удлинением и сжатием вдоль осей a и c в диапазоне 0.5–1.5%, а также сдвигами вдоль перпендикулярных граней ячейки на углы до 2°. Расчеты компонентов тензора напряжений производились после оптимизации координат атомов в напряженной решетке. Полученные значения c_{ij} приведены в таблице, точность их вычислений составляет 0.3 ГПа. С помощью известных соотношений [5] на основе найденных упругих постоянных были также определены коэффициенты линейной сжимаемости χ_a , χ_c вдоль осей a и c , объемная сжимаемость $\chi = 2\chi_a + \chi_c$ и модуль объемной упругости $B = 1/\chi$.

Как видно из представленных данных, величины упругих постоянных в парах c_{11} и c_{33} , c_{44} и c_{66} , c_{12} и c_{13} демонстрируют большую близость друг к другу, особенно ярко выраженную в случае соединения с теллуrom. Действительно, в последнем случае максимальная разность соответствующих значений c_{ij} не превышает 2.2%, тогда как c_{12} и c_{13} равны друг другу. Это позволяет сделать вывод о псевдокубическом поведении упругих свойств AgInSe_2 и AgInTe_2 . Ранее такое поведение было обнаружено и в других соединениях со структурой халькопирита [6,7]. В большей степени оно свойственно соединениям, содержащим медь (CuAlSe_2 , CuInSe_2 , CuInS_2), а не серебро, тогда как такие кристаллы, как AgGaS_2 и AgGaSe_2 , характеризуются заметно различающимися c_{ij} в указанных парах, особенно c_{11} и c_{33} [6]. Очевидно, в случае AgInSe_2 и AgInTe_2 псевдокубическое поведение обусловлено достаточно близкими параметрами химических связей $\text{Ag}-C^{VI}$ и $\text{In}-C^{VI}$, которые формируют

Упругие постоянные c_{ij} (GPa), сжимаемости χ_a , χ_c , χ (TPa^{-1}) и объемный модуль B (GPa) кристаллов AgInSe_2 , AgInTe_2 и LiInTe_2

Упругие параметры	AgInSe_2	AgInTe_2	LiInTe_2 [4]
c_{11}	73.8	63.4	37.1
c_{33}	71.4	62.4	42.6
c_{44}	22.4	22.5	16.6
c_{66}	24.0	23.0	14.0
c_{12}	54.0	43.6	22.1
c_{13}	54.2	43.6	25.3
χ_a	5.3	6.5	13.9
χ_c	6.0	6.9	6.9
χ	16.6	20.0	34.8
B	60.4	50.1	28.7

атомы Ag и In с анионом шестой группы $C^{VI}(\text{Se}, \text{Te})$. При замене теллура на селен происходит усиление этих связей и, как следствие, увеличение значений c_{ij} и объемного модуля B (см. таблицу). Стоит заметить, что рассчитанные нами через линейные сжимаемости значения объемного модуля практически совпадают с величинами B , вычисленными напрямую из выражения $B = -V(\partial p/\partial V)$ (60.6 ГПа для AgInSe_2 и 50.4 ГПа для AgInTe_2), что свидетельствует о надежности полученных результатов.

Представляет интерес сравнение полученных данных для AgInTe_2 с результатами вычислений упругих характеристик LiInTe_2 , выполненными в [4] из первых принципов с процедурой расчета, аналогичной использованной в настоящей работе (см. таблицу). Как видно из таблицы, замена катиона первой группы с серебра на литий при переходе от AgInTe_2 к LiInTe_2 значительно влияет на упругие свойства соединения, приводя к сильному понижению всех упругих постоянных и к возрастанию разницы между c_{11} и c_{33} , c_{44} и c_{66} , c_{12} и c_{13} . Однако интересен факт отсутствия каких-либо изменений в значении линейной сжимаемости χ_c вдоль оси четвертого порядка c , которая в обоих кристаллах характеризуется величиной 6.9TPa^{-1} . В то же время сжимаемость χ_a вдоль перпендикулярной оси a при такой замене изменяется практически вдвое. Это в явном виде показывает, что характер связи катиона первой группы с анионом $A-C$ в соединениях $A^I B^{III} C_2^{VI}$ напрямую влияет именно на упругие свойства кристалла в поперечном направлении по отношению к оси четвертого порядка, тогда как связь $B-C$ определяет упругие свойства преимущественно вдоль этой оси.

К сожалению, какие-либо экспериментальные или теоретические данные для c_{ij} рассматриваемых соединений в литературе отсутствуют. Поэтому мы можем сопоставить наши результаты только с расчетами по приближенным полуэмпирическим формулам объемного модуля, результаты которых можно найти в [8,9]. Представленные в [8,9] данные имеют значительный разброс

(для AgInSe_2 — от 39 до 58 GPa, для AgInTe_2 — от 30 до 44 GPa), обусловленный различными расчетными моделями. Полученные в настоящей работе значения B (см. таблицу) находятся выше верхних границ этих интервалов, что позволяет предсказать более высокую механическую прочность AgInSe_2 и AgInTe_2 .

Список литературы

- [1] А.В. Копытов, А.В. Кособуцкий. ФТТ **51**, 1994 (2009).
- [2] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi. <http://www.quantum-espresso.org>.
- [3] K.J. Bachmann, F.S.L. Hsu, F.A. Thiel, H.M. Kasper. J. Electron. Mater. **6**, 431 (1977).
- [4] A.V. Kosobutsky, Yu.M. Basalaev, A.S. Poplavnoi. Phys. Status Solidi B **246**, 364 (2009).
- [5] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1979). 640 с.
- [6] J. Łażewski, H. Neumann, P.T. Jochym, K. Parlinski. J. Appl. Phys. **93**, 3789 (2003).
- [7] T. Gürel, R. Eryiğit. J. Phys.: Cond. Matter **18**, 1413 (2006).
- [8] Q.-B. Meng, C.-Y. Xiao, Z.-J. Wu, K.-A. Feng, Z.-D. Lin, S.-Y. Zhang. Solid State Commun. **107**, 369 (1998).
- [9] V. Kumar, G.M. Prasad, D. Chandra. Phys. Status Solidi B **186**, K 45 (1994).