

$A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (f.qr. S_4^2) TİP BİRLƏŞMƏLƏRDƏ ATOMLARARASI RABİTƏNİN GÜC SABİTLƏRİ

İ.Ə. MƏMMƏDOVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu, Bakı 1143,

H.Cavid pr. 131, Azərbaycan

e-mail: irada_mamedova@yahoo.com

$CdGa_2Te_4$ və $ZnGa_2Se_4$ birləşmələrində güc sabitləri modeli əsasında atomlararası rabitənin güc sabitləri hesablanmışdır. Dinamik matrisə ən yaxın qonşuların qarşılıqlı təsirini, eləcə də anion altqəfəsinin atomlarının qarşılıqlı təsirini nəzərə alan yeddi güc sabiti daxil edilmişdir. Alınmış nəticələr $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ -nin nəticələrilə müqayisəli şəkildə təhlil edilmişdir.

Acar sözlər: güc sabitləri, rəqsi hərəkət tezlikləri, $CdGa_2Te_4$, $ZnGa_2Se_4$

PACS: 539.24/27

GİRİŞ

S_4^2 fəza qrupunda kristallaşan $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A-Zn, Cd; B-Al, In, Ga; C-S, Se, Te) tipli yarımkəcirici birləşmələr halkopirit və sfalerit quruluşlu birləşmələrin kristalkimyəvi və izoelektron analoglarıdır. Halkopirit quruluşundan fərqli olaraq tioqallat quruluşu (f.qr. S_4^2) nizamlı kation vakansiyasına malikdir. Bu birləşmələr yarımkəciricilər cihazqayırmasında böyük maraq kəsb edən bir sıra xüsusiyyətlərə (ikili şüasinmə, parlaq fotoluminensensiya, fotohəssaslıq və s.) malik olduğuna görə, onların fiziki xassələrinin hərtərəfli tədqiqi böyük maraq kəsb edir. Bu baxımdan fundamental xarakteristikaların (zona quruluşu, rəqsi spektrlər, qəfəs dinamikası və s.) tədqiqi xüsusi yer tutur. Belə ki, istilik tutumu, istilikkeçiriciliyi, optik xassələrin izahında, zona quruluşunun, termodinamik parametrlərin hesablanmasında və s. bu xarakteristikalar çox əhəmiyyətlidir. Yuxarıda göstərilənlərə əsaslanaraq, hazırkı işdə $CdGa_2Te_4$ və $ZnGa_2Se_4$ -nin qəfəs dinamikası hesablamalarının nəticələri təqdim olunmuşdur. Alınmış nəticələr $CdGa_2Se_4$, $CdGa_2S_4$ birləşmələri ilə müqayisə olunaraq müzakirə edilmişdir.

$A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ ($CdGa_2S_4$ və $CdGa_2Se_4$) birləşmələrinin qəfəs dinamikası ilk dəfə olaraq [1]-də hesablanmışdır. Hesablamalar üçün Kitting modelini seçilmişdir [2]. Halkopirit ($A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ - $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$) və tioqallat ($A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ - $CdGa_2S_4$ və $CdGa_2Se_4$) quruluşlu birləşmələrin kristalkimyəvi oxşarlığını nəzərə alaraq hesablamalarda B^{III} - C^{VI} atomlararası rabitənin güc sabitləri $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$ -də olduğu kimi, A^{II} - C^{VI} , V - C^{VI} atomlararası rabitələrin güc sabitləri isə təcrübəli tezliklərə uyğun olaraq ən kiçik kvadratlar metodu ilə təyin olunmuşdur. Uzlaşdırma (fitting) üçün az sayda tezlikdən (bir A simmetriyalı mod, iki B və iki E simmetriyalı mod) istifadə olunmuşdur, bu isə atomlararası rabitənin güc sabitlərinin dəqiq hesablanması üçün kifayət deyildir. Bunu vurğulayaraq [1]-in müəllifləri qeyd edirlər ki, təcrübə ilə uzlaşmanın alınması üçün daha təkmil modellərə ehtiyac duyulur.

Yuxarıdakıları nəzərə alaraq $CdGa_2Te_4$ və $ZnGa_2Se_4$ -nin qəfəs dinamikasının hesablanması üçün [3]-dəki güc sabitləri modeli tətbiq edilmişdir. Bu modeldən $CdGa_2S_4$ və $CdGa_2Se_4$ -nin qəfəs dinamikasının hesablanmasında istifadə edilmişdir.

MÜZAKİRƏ

Şəkil 1-də S_4^2 fəza qrupunda kristallaşan birləşmələrin kristal qəfəsi (a) və Brillüen zonası (b) təsvir edilmişdir. $CdGa_2Te_4$, $ZnGa_2Se_4$ -nin elementar özləklərində 7 atom vardır. Atomların koordinatları belədir: $A(000)$, $B_1(a/2, a/2, 0)$, $B_2(0, a/2, c/2)$, $C_1(xyz)$, $C_2(x\bar{y}z)$, $C_3(xyz)$, $C_4(x\bar{y}\bar{z})$.

Kombinasion səpilmə spektri 21 budaqdan ibarətdir və aşağıdakı şəkildə ifadə olunur.

$$\Gamma(\text{rəqs}) = 3A(KS) + 6B(\dot{I}Q, KS) + 6E(\dot{I}Q, KS)$$

B simmetriyalı modlar infraqırmızı udulma spektrlərində \vec{E} -nin C tetraqonal oxla paralel polyarizasiyasında, E simmetriyalı modlar isə \vec{E} -nin C oxuna perpendikulyar polyarizasiyasında müşahidə olunur. Bütün A, B və E modlar işıqın kombinasiyalı səpilmə spektrində icazə veriləndir. Bir B simmetriyalı mod və bir ikiqat cırlaşmış E simmetriyalı mod akustik modlara aiddir.

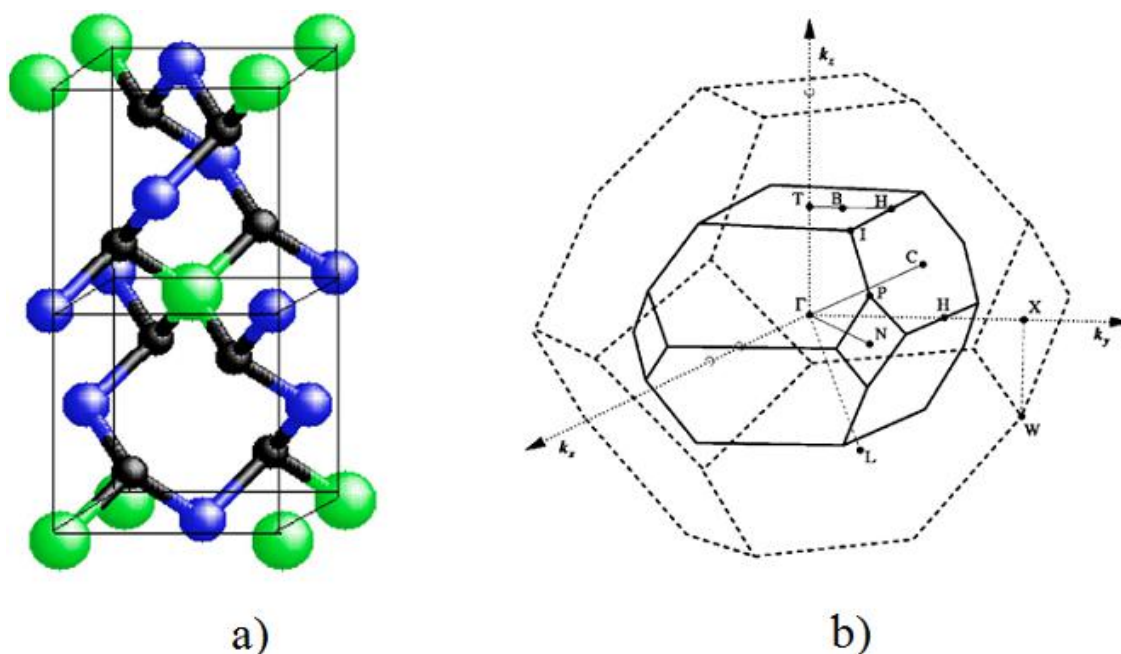
Dinamik matrisin elementlərinin tərtib edilməsi üçün yaxın qonşu atomlararası qarşılıqlı $f_1(A^{II}-C^{VI})$, $f_2(B^{III}_1-C^{VI})$, $f_3(B^{III}_2-C^{VI})$ təsiri, eləcə də kation $f_4(A^{II}-B^{III}_1)$, $f_5(A^{II}-B^{III}_2)$, $f_6(B^{III}_1-B^{III}_2)$ və anion $f_7(C-C)$ altqəfəsin atomlararası qarşılıqlı təsiri nəzərə alan yeddi güc sabiti ($f_n \neq 7$) daxil edilmişdir. Güc sabitləri $F = \sum(\omega_i^{exp} - \omega_i(f_m))^2$ funksiyasının minimumuna uyğun gələn dəyişənlər kimi qəbul edilmişdir. Minimumun axtarılması coxdəyişənli funksiyaların minimumlaşdırılması standart proqramı üzrə ən kiçik kvadratlar metodu ilə həyata keçirilmişdir. Eksperimental tezliklər kimi $B(TO)$ və $E(TO)$ simmetriyalı tezliklərin qiymətlərindən istifadə edilmişdir [5].

Kristal qəfəsin atomlarının ω rəqsi tezlikləri atomlararası f qarşılıqlı təsirlə və rəqsi hərəkətdə olan dipolların μ gətirilmiş kütlələri ilə $\omega^2 = \frac{f}{\mu}$ kimi bağlı olduğundan, elementar özləkdə müxtəlif kütləli atomları olan iki müxtəlif birləşmədə uyğun tezliklərinin nisbəti rəqsi hərəkətdə olan dipolların gətirilmiş kütlələri nisbətinin kvadrat kökünə bərabər olmalıdır. A simmetriyalı modlar anion altqəfəsinin atomlarının yerdəyişməsi ilə bağlı olduğundan, $CdGa_2Te_4$, $ZnGa_2Se_4$ -də bu

modların hesablanması üçün CdGa_2Se_4 -nin anion alt-qəfəsinin atomlarının götürülmüş kütlələrindən istifadə edilmişdir.

Cədvəl 1-də tezliklərin təcrübi ($\omega_{\text{təcr.}}$) və nəzəri ($\omega_{\text{nəz.}}$) qiymətləri verilmişdir. Atomlararası rabitənin güc sabitlərinin qiyməti cədvəl 2-də verilmişdir. Cədvəldə həmçinin CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 -nin güc sabitləri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ birləşmələrinin $f_1(A^{\text{II}}-C^{\text{VI}})$ güc sabitlərinin qiyməti $f_2(B^{\text{III}}-C^{\text{VI}})$ atomlararası rabitənin güc sabitlərindən xeyli böyükdür. Sonuncu onu göstərir ki, kadmium tetraedrlərində kimyəvi rabitənin təbiəti qallium tetraedrlərinə nisbətən daha çox kovalentdir. ZnGa_2Se_4 -də də CdGa_2S_4 , CdGa_2Se_4 və CdGa_2Te_4 -da olduğu kimi, Zn-Se rabitə-

sinin güc sabitləri Ga-Se-ə nisbətən xeyli böyükdür, lakin Cd-Se-dən kiçikdir. Bu isə Zn (64,41) atomunun kütləsinin Cd (112,42) atomunun kütləsindən 2 dəfə az olması ilə bağlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, hesablamalarda 6 güc sabitindən istifadə edilmişdir. Bu halda təcrübə və hesablama tezlikləri arasında uyğunsuzluq 20%-dən çox idi. Güc sabitlərindən 7-i ($f_n=7$) nəzərə alındıqda uyğunsuzluq 12% təşkil edirdi. Beləliklə, kadmium tetraedrlərində kovalent rabitə, qallium tetraedrlərində isə ion tipli rabitə üstünlük təşkil edir. Ona görə də bu nəticəyə gəlmək olar ki, S_4^2 (tioqallat) fəza qrupunda kristallaşan $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ birləşmələrində ion-kovalent tipli rabitə mövcuddur. Bu, [7]-dəki nəticələrə uyğun gəlir.



Şəkil 1. S_4^2 fəza qrupunda kristallaşan $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ tipli birləşmələrin kristal qəfəsi (a) və Brillüen zonası (b)

Cədvəl 1. CdGa_2Te_4 , ZnGa_2Se_4 , CdGa_2Se_4 , CdGa_2S_4 -də tezliklərin eksperimental və nəzəri qiymətləri

tezlik simmetriyası	CdGa_2Te_4		ZnGa_2Se_4		CdGa_2Se_4 [4]		CdGa_2S_4 [4]	
	Ω (təc.) [5]	ω (hes.) (bu iş.)	ω (təcr.) [6]	ω (hes.) (bu iş.)	Ω təc)	Ω (hes.)	Ω (təc.)	Ω (hes.)
A	210	190,4	194	202	266	231,3	360	335,7
	150	170,5	159,3	176	189,9	198,3	314	276,8
	120	134,6	135	145	140	156,4	221	270,8
B	232	245,1	278/255	247	254	266,6	366	359
	217	230,9	246/230	-	220	226,6	326	303,4
	192	194,0	200/192	174	194	197,3	256	251,6
	93	123,2	136/126	131	176	128,4	242	160,9
	53	108,3	81/79	77	112	100,9	166	119,8
E	223	233,4	275/250	236	250	258,4	364	352,5
	210	196,1	245/236	195	236	216	332	290,8
	197	163,6	200/190	150	174	171	240	214
	169	101,5		110	104	100	120	131,9
	130	53,5	82/80	75	67,6	59	82	82,4

CdGa₂Te₄, ZnGa₂Se₄, CdGa₂Se₄, CdGa₂S₄-də atomlararası rabitənin güc sabitlərinin eksperimental və nəzəri qiymətləri (10⁴ dn/sm² vahidlərində)

atomlararası rab. güc sabitləri	CdGa ₂ Te ₄ (bu iş.)	ZnGa ₂ Se ₄ (bu iş .)	CdGa ₂ Se ₄ [4]	CdGa ₂ S ₄ [4]
$f_1 (A^{II}-C^{VI})$	13,71	9,23	13,9	14,28
$f_2 (B_1^{III}-C^{VI})$	7,89	4,05	6,38	6,28
$f_3 (B_2^{III}-C^{VI})$	5,61	4,01	7,89	7,89
$f_4 (A^{II}-B_1^{III})$	-1,68	-0,08	-10,6	-0,6
$f_5 (A^{II}-B_2^{III})$	2,99	0,38	1,68	3,0
$f_6 (B_1^{III}-B_2^{III})$	1,87	3,92	1,03	3,0
$f_7 (C^{VI}- C^{VI})$	1,77	1,29	1,37	0,74

NƏTİCƏ

Güc sabitləri modeli çərçivəsində CdGa₂Te₄, ZnGa₂Se₄ birləşmələrində atomlararası rabitənin güc sabitləri hesablanmışdır. Alınmış nəticələr CdGa₂S₄, CdGa₂Se₄-in məlum nəticələri ilə müqayisə olunmuşdur. Atomlararası rabitənin güc sabitlərinin təhlili göstərdi ki, kadmium tetraedrlərində kimyəvi rabitənin təbiəti gallium tetraedrlərinə nisbətən daha çox kovalent-

dir, yəni $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ birləşmələrində ion-kovalent rabitə mövcuddur.

MİNNƏTDARLIQ

Təqdim olunan iş Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondu tərəfindən maliyyələşdirilmişdir- Grant № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1

- [1] *B.Г. Тютчев, С.И. Скачков, Л.А. Брыснева.* ФТТ, 1982.21, N8, с. 2236-2241.
- [2] *P.N. Keating.* Phys. Rev., 1966, 145, N2, p. 637-646.
- [3] *Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Лросс.* Теория колебательных спектров молекул- Мир, ИЛ, 1960, 327 с.
- [4] *Т.Г. Керимова, А.Ш. Хидиров, Э.Ю. Салаев, В.Я. Штейншрайбер.* ФТТ, 1985, 27, N6, p. 1570-1572
- [5] *P.M. Nolic and S. M. Stojkovic.* J. Phys. C: Sol. State Physics, 1981, 14, N19, L551-555.
- [6] *Т.Г. Керимова, И.А. Мамедова, Н.А. Абдуллаев, С.Г. Асадуллаева, З.И. Бадалова.* Физика и техника полупроводников, 2014, 48, N7, 894-897.
- [7] *Г.Г. Гусейнов, Т.Г. Керимова, Р.Х. Нани.* Уточнение кристаллической структуры CdGa₂S₄, Известия АН Азерб. ССР, 1980, N4, 59-61

I.A. Mamedova

FORCE CONSTANTS OF INTERATOMIC BONDS IN $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ TYPE COMPOUNDS

In the frame of force constants model there have been calculated force constants of the interatomic bonds for CdGa₂Te₄ and ZnGa₂Se₄. Seven force constants have been entered into a dynamical matrix, considering interaction both the nearest neighbors, and interaction of atoms of anion sub lattice. The obtained results were analyses together with data for CdGa₂S₄, CdGa₂Se₄. Conclusions are made on the nature of chemical bond.

И.А. Мамедова

СИЛОВЫЕ КОНСТАНТЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (пр.гр. S_4^2)

В модели силовых постоянных рассчитаны силовые константы межатомных связей для CdGa₂Te₄ и ZnGa₂Se₄. В динамическую матрицу были введены семь силовых констант, учитывающих взаимодействие как ближайших соседей, так и взаимодействие атомов анионной подрешетки. Полученные результаты анализированы совместно с данными для CdGa₂S₄, CdGa₂Se₄. Сделаны выводы о природе химической связи.

Qəbul olunma tarixi: 08.10.2021