УДК 535.14, 548.31

О ВЗАИМОСВЯЗИ ОПТИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРОЙНЫХ И СМЕШАННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

***Исаев В. А.*[1], *Сережкин В. Н.*[2], *Аванесов А. Г.*[3]**

CORRELATION BETWEEN OPTICAL AND CRYSTAL-STRUCTURE CHARACTERISTICS OF SINGLE CRYSTALS OF TRIPLE AND MIXED CHALCOGENIDES

Isaev V. A., Serezhkin V. N., Avanesov A. G.

Phase equilibriums in the quasi-ternary systems $CdS–Ga_2S_3$, $CdGa_2S_4–ZnGa_2S_4$ and $CdGa_2S_4–MgGa_2S_4$ were investigated using DTA and XRD analysis. Single crystals of $Cd_{1\text{-}x\text{-}y}Mg_xZn_yGa_2S_4$ have been synthesized and investigated. Features of the S neighbouring atoms have been analyzed with the application of the Voronoy-Dirichlet polyhedrons and a method of crossing spheres. Correlation between optical (isotropic point) and crystal structure characteristics single crystals properties has been shown.

Введение

Нелинейные, акустооптические, сегнетоэлектрические свойства, большая ширина запрещенной зоны, высокая чувствительность к видимому и ультрафиолетовому излучению, эффекты переключения, памяти и фильтрации (твердые растворы на основе $AgGaS_2$ и $CdGa_2S_4$) позволяют использовать тиогаллаты со структурой халькопирита и дефектного халькопирита в полупроводниковой технике и оптоэлектронике [1, 2]. Особое место среди нелинейно-оптических кристаллов, позволяющих осуществить параметрическую генерацию в среднем ИК диапазоне, занимают кристаллы Ag_3AsS_3, $HgGa_2S_4$, GaSe, $AgGaS_2$, $Hg_{1-x}Cd_xGa_2S_4$, для которых в качестве источника накачки может использоваться серийный Nd: YAG лазер. Использование этих материалов предоставляет новые возможности для исследования в областях молекулярной спектроскопии, мониторинга атмосферы и сверхчувствительного детектирования.

Тиогаллат кадмия и тиогаллат ртути относятся к классу дефектных тройных алмазоподобных полупроводников типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. Кристаллизуется в тетрагональной структуре (пространственная группа S_4^2–$I\overline{4}$) с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Их структура характеризуется тетраэдрической координацией катионов и выводится из структуры халькопирита $CuFeS_2$, в которой две позиции в катионной решетке вакантны (по кадмию), в связи с чем она и называется дефектной халькопиритной структурой.

Важной особенностью тиогаллата кадмия является существование точки пересечения спектральных зависимостей обыкновенного (n_o) и необыкновенного (n_e) показателей преломления. Длину волны λ_o, для которой $n_o = n_e$, принято называть изотропной точкой (ИТ), поскольку анизотропный по структуре и свойствам кристалл ведет себя при λ_o как оптически изотропная среда. Исследование дисперсии показателей преломления и двулучепреломления монокристаллов тиогаллатов серебра и кадмия привели авторов работы [1] к выводу о том, что двулучепреломление кристаллов (Δn) со структурой халькопирита определяется двумя противоположными факторами: анизотропией локального поля, дающего положительный вклад в Δn, и пространственной ориентацией связей, вклад которой отрицательный. Авторы считают, что существование ИТ обусловлено особенностями строения энергетических зон кристалла и анизотропией межзонных переходов, определяющих быстрый рост одного из показателей

[1]Исаев Владислав Андреевич, канд. хим. наук, доцент кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета; e-mail: vlisaev@rambler.ru

[2]Сережкин Виктор Николаевич, д-р хим. наук, заведующий кафедрой неорганической химии Самарского государственного университета.

[3]Аванесов Андраник Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой экспериментальной физики Кубанского государственного университет.

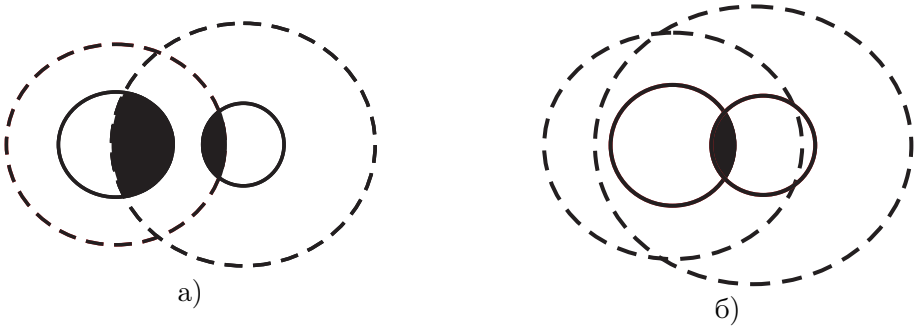

Рис. 1. Схематическое изображение перекрывания (пересечения) типов $П_3$ (*а*) и $П_4$ (*б*) «двухсферных» атомов. Для каждого атома, ядро которого находится в общем центре двух сфер, сплошной линией обозначена сфера радиуса r_S, а пунктирной — радиуса $R_{СД}$

преломления с приближением к краю фундаментальной полосы и изменения знака двулучепреломления. Поэтому ИТ расположена обычно вблизи края собственного поглощения кристалла с длинноволновой его стороны. Вместе с тем, несмотря на предпринимавшиеся попытки, до настоящего времени не удалось установить взаимосвязь гиротропных свойств кристаллов с их структурными особенностями. Авторы [1] отмечают, что соображения, основанные на анализе симметрии, лишь разрешают гиротропию, но не доказывают ее существование.

1. Стереоатомный анализ соединений со структурой дефектного халькопирита

Поскольку ИТ в кристаллах со структурой дефектного халькопирита обнаружена только в тиогаллате кадмия, проведем кристаллохимический анализ изоструктурных соединений $ZnGa_2S_4$(I), $CdGa_2S_4$(II), $HgGa_2S_4$(III), $CdGa_2Se_4$(IV) и $CdGa_2Te_4$(V) с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов, опирающийся на использование характеристик полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД). В рамках этой модели при анализе взаимодействия любой пары атомов каждый из них представляется в виде двух сфер с общим центром в ядре атома. Одна из сфер характеризует изолированный атом, и ее радиус r_S в структуре любого соединения постоянен и равен квазиорбитальному слейтеровскому радиусу. Другая сфера характеризует химически связанный атом в структуре конкретного кристалла, и ее радиус $R_{СД}$ соответствует радиусу сферического домена, объем которого равен объему полиэдра Вороного-Дирихле. Таким образом, согласно [3], любому атому в кристалле присущи два радиуса: фиксированный r_S, величина которого обусловлена химической природой этого атома, и переменный $R_{СД}$, значение которого однозначно определяется взаимным пространственным размещением атомов. В зависимости от межатомного расстояния A–X теоретически возможны пять разных вариантов взаимного пересечения «двухсферных» атомов, из которых наиболее прочным химическим связям отвечают пересечения типов $П_3$ и $П_4$. В одном случае (тип $П_3$, рис. 1а) одновременно пересекаются три пары сфер — внешние, а также внутренняя сфера каждого атома с внешней сферой соседнего. В другом случае (тип $П_4$, рис. 1б) к указанным пересечениям добавляется четвертое — пересечение внутренних сфер атомов.

Для некоторой связи A–X обозначим пересечение внутренней сферы (r_S) левого атома A с внешней сферой ($R_{СД}$) правого атома X как

1) $r_S \times R_{СД}$, а внешней сферы левого атома и внутренней сферы правого как

2) $R_{СД} \times r_S$.

Согласно [3], ненулевые по величине пересечения 1) или 2) можно интерпретировать как наличие переноса электронной плотности с валентной оболочки атома радиуса r_S на вакантные валентные орбитали соседнего атома с радиусом $R_{СД}$. В тех случаях, когда оба произведения 1) или 2) одновременно не равны нулю, что реализуется только при пересечениях типа $П_3$ или $П_4$ (рис. 1), реально возможны две ситуации [3]. Так, если взаимодействующие атомы идентичны как химически (при этом их значения $r_S = \mathrm{const}$), так и кристаллографически (при этом их значения $R_{СД} = \mathrm{const}$), то пересечения $r_S \times R_{СД} \equiv R_{СД} \times r_S > 0$ и возникающая связь будет ковалентной неполярной, так как перенос электронной плотности от левого атома к правому (определяется пересечением 1)) будет полностью компенсироваться идентичным по величине переносом от правого ато-

ма к левому (определяется пересечением 2)). Если же при перекрывании типа $П_3$ или $П_4$ из-за химической и (или) кристаллографической неэквивалентности взаимодействующих атомов значения произведений 1) и 2) отличаются, то соответствующую связь можно считать ионно-ковалентной (или полярной ковалентной). При этом в некоторой связи A–X атомом, приобретающим заряд δ^+, будет являться тот атом, значение r_S которого входит в большее по абсолютной величине произведение 1) или 2). Например, если для связи A–X $r_S(A)\times R_{СД}(X) > R_{СД}(A)\times r_S(X) > 0$, то итогом химического взаимодействия изначально нейтральных атомов A и X явится увеличение электронной плотности (возникнет некоторый заряд δ^-) в области действия атома X, тогда как у атома A, являющегося более сильным донором (или более слабым акцептором) электронов, возникнет равный по абсолютной величине заряд δ^+. Таким образом, согласно стереоатомной модели [3] при пересечениях типа $П_2$, $П_3$ или $П_4$ перенос электронной плотности между атомами A и X при возникновении связи A–X, в общем случае должен быть пропорционален разности

$$\Delta П(A - X) = \\ = |r_S(A) \times R_{СД}(X) - R_{СД}(A) \times r_S(X)|. \quad (1.1)$$

С указанных позиций рассмотрим некоторые характеристики изоструктурных соединений I–V. На основании имеющихся кристаллоструктурных сведений (из базы данных [4]) с помощью программ Dirichlet и AutoCN комплекса TOPOS [5] для I–V были рассчитаны параметры ПВД всех атомов и по методу [3] определены типы пересечений, которые отвечают всем межатомным взаимодействиям, а также установлены численные значения всех возможных пересечений, а именно — $r_S \times r_S$, $r_S \times R_{СД}$, $R_{СД} \times r_S$, $R_{СД} \times R_{СД}$ (здесь и далее первым указан соответствующий радиус левого атома в связи A–X, а вторым — правого).

Согласно полученным данным (табл. 1), в изоструктурных $A^{II}Ga_2X_4$(I–V) каждый атом халькогена X (X = S, Se или Te) образует только три химических связи (две с атомами Ga и одну с атомом A). В зависимости от природы халькогена и металла M (M = Ga, Zn, Cd или Hg) трем связям X–M в кристаллах I–V соответствуют пересечения только типов $П_3$ или $П_4$ (предпоследняя колонка табл. 1). Существенно, что во всех случаях $R_{СД}(X)\times r_S(M) > r_S(X)\times R_{СД}(M)$. В соответствии с уравнением (1.1) этот результат доказывает, что при образовании связей X–M в кристаллах I–V происходит перенос электронной плотности с орбиталей атомов металлов M на орбитали атомов халькогенов X. В то же время, в зависимости от природы халькогена и атомов металла, общая величина переноса электронной плотности (сумма $\Sigma\Delta П$, последняя колонка табл. 1) для I–V заметно различается. Так как объем ПВД ($V_{ПВД}$, указан во второй колонке табл. 1) атомов халькогенов также зависит от состава соединения, то для сравнения степени переноса электронной плотности используем безразмерную величину $\mu = \Sigma\Delta П \ / \ V_{ПВД}$. Для кристаллов I–V μ равно соответственно 0,137; 0,157; 0,146; 0,100 и 0,025. Таким образом, в изоструктурных соединениях I–V максимальная величина μ (в рамках модели [3] ее можно рассматривать как суммарную степень ионности всех связей атома X) и, как следствие, максимальный отрицательный заряд δ^- на атомах халькогена отвечает кристаллам $CdGa_2S_4$(II), обладающим точкой изотропии. Поэтому указанные данные позволяют предположить, что особенности оптических свойств изоструктурных соединений I–V зависят от суммарной степени ионности связей атомов халькогенов с атомами металлов. Имеющиеся экспериментальные данные [1, 6, 7] дают основание считать, что точкой изотропии обладают кристаллы веществ только с относительно высокой степенью ионности связей X–M ($\mu \geqslant$0,15), тогда как у веществ с более низкой ($\mu <$0,15) степенью ионности связей X–M точка изотропии отсутствует.

2. Оптические и кристаллоструктурные характеристики монокристаллов тройных и смешанных халькогенидов

Попытки получения монокристаллов тиогаллата кадмия с однородным химическим составом по всему объему показали, что, в отличие от данных [8–10], максимум конгруэнтного плавления не отвечает стехиометрическому составу $CdGa_2S_4$. С целью уточнения области существования твердого раствора на основе тиогаллата кадмия было проведено исследование системы CdS–Ga_2S_3 с использованием высокотемпературной установки для разделения фаз [7]. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М, оптические — на спектрофотометре СФ-8.

На основании полученных данных изучена микродиаграмма состояния системы CdS-Ga_2S_3 в области соединения $CdGa_2S_4$ и установлено, что наиболее высокотемпературной фазе, конгруэнтно плавящейся при

Таблица 1. Характеристика трех самых коротких связей атома халькогена (S, Se или Te) в кристаллах некоторых изоструктурных полупроводников типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (пространственная группа S_4^2 — $I\bar{4}$, Z=2)

Соединение	Центр. атом C и объем его ПВД (Å^3)	Атом окружения M	Величина перекрывания (Å^3) двух сфер с радиусами				Тип пересечения	ΔП (C-M), Å^3
			$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{СД}$	$R_{СД} \times r_S$	$R_{СД} \times R_{СД}$		
$ZnGa_2S_4$	S	Ga(2)	0,001	0,2344	1,2444	2,8504	П4	1,01
(I)		Zn	0,0043	0,2242	1,3573	2,8243	П4	1,13
{53604}	22,14	Ga(1)	0	0,2109	1,0958	2,7831	П3	0,88
								Сумма: 3,02
$CdGa_2S_4$	S	Ga(2)	0	0,2317	1,32	3,1104	П3	1,09
(II)		Ga(1)	0	0,198	1,0931	3,0102	П3	0,90
{31354}	23,82	Cd	0,0243	0,1643	1,9116	2,8866	П4	1,75
								Сумма: 3,74
$HgGa_2S_4$	S	Ga(1)	0,0006	0,2496	1,3642	3,1543	П4	1,11
(III)		Ga(2)	0,0005	0,239	1,3556	3,1073	П4	1,12
{67220}	23,67	Hg	0	0,1165	1,3321	2,6609	П3	1,22
								Сумма: 3,45
$CdGa_2Se_4$	Se	Ga(1)	0,0029	0,4608	1,2104	3,5019	П4	0,75
(IV)		Ga(2)	0,0022	0,4474	1,1948	3,46	П4	0,75
{30908}	26,75	Cd	0,0082	0,2794	1,4447	3,0048	П4	1,17
								Сумма: 2,67
$CdGa_2Te_4$	Te	Ga(1)	0,0312	1,0765	1,166	4,3947	П4	0,09
(V)		Ga(2)	0,027	1,0502	1,1392	4,3386	П4	0,09
25646	33,36	Cd	0,0615	0,8161	1,4679	3,9053	П4	0,65
								Сумма: 0,83

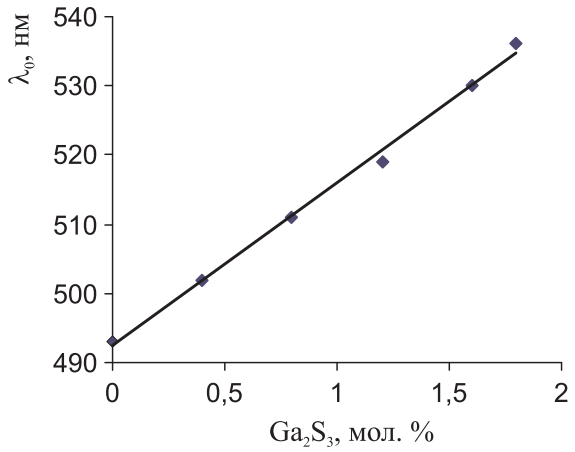

Рис. 2. Зависимость длины волны изотропии от состава твердого раствора в системе $CdGa_2S_4$–Ga_2S_3

Таблица 2. Структурные данные для расчетов в системе $CdGa_2S_4$–$ZnGa_2S_4$ (пространственная группа S_4^2 – $I\overline{4}$, Z=2)

Состав	Параметры ячейки, Å		Координаты атома серы			Средний радиус r_S атома Cd/Zn, Å
	a	c	X'	Y'	$Z'o$	
$CdGa_2S_4$	5,549	10,162	0,2585	0,2513	0,1368	1,55
$Cd_{0.8}Zn_{0.2}Ga_2S_4$	5,497	10,200	0,2576	0,2494	0,1357	1,51
$Cd_{0.6}Zn_{0.4}Ga_2S_4$	5,445	10,239	0,2567	0,2475	0,1346	1,47
$Cd_{0.4}Zn_{0.6}Ga_2S_4$	5,394	10,277	0,2559	0,2456	0,1336	1,43
$Cd_{0.2}Zn_{0.8}Ga_2S_4$	5,342	10.316	0,2550	0,2437	0,1325	1,39
$ZnGa_2S_4$	5,290	10,354	0,2541	0,2418	0,1314	1,35

990°C, отвечает состав $Cd_{0.498}Ga_{1.004}S_{2.004}$. Для оценки влияния состава твердых растворов на основе тиогаллата кадмия на их длину волны изотропии из предварительно синтезированной шихты составов $Cd_{0.511}Ga_{0.978}S_{1.978}$, $Cd_{0.506}Ga_{0.988}S_{1.988}$, $Cd_{0.502}Ga_{0.996}S_{1.996}$, $Cd_{0.498}Ga_{1.004}S_{2.004}$, $Cd_{0.494}Ga_{1.012}S_{2.012}$, $Cd_{0.490}Ga_{1.020}S_{2.020}$ и $Cd_{0.486}Ga_{1.028}S_{2.028}$ по методу Бриджмена–Стокбаргера были получены монокристаллы. Экспериментальные данные показывают, что наиболее однородное распределение λ_0 по всей длине кристалла отвечает составу $Cd_{0.498}Ga_{1.004}S_{2.004}$, который соответствует точке конгруэнтного плавления. Кроме того, для твердого раствора в системе CdS–Ga_2S_3 имеем практически линейную зависимость λ_0 от содержания Ga_2S_3 в тиогаллате кадмия (рис. 2). Вместе с тем отметим, что получить монокристаллы с однородным распределением длины волны изотропии по оптическому элементу размерами 10×10×10 мм для $\lambda_0 \neq 492{,}7$ нм методом направленной кристаллизации не представляется возможным из-за эффекта сегрегации.

В системе $CdGa_2S_4$–$ZnGa_2S_4$ существует непрерывный ряд твердых растворов [7], причем для кристаллов $CdGa_2S_4$ изотропная точка существует и наблюдается при $\lambda_0 = 493$ нм, тогда как для $ZnGa_2S_4$ она отсутствует. На основании имеющихся данных о структуре твердых растворов по методу пересекающихся сфер был проведен анализ координации атомов серы. В процессе расчетов учитывались кристаллоструктурные данные, указанные в табл. 2, которые были рассчитаны с учетом линейного приближения зависимости параметров ячейки, координат атома серы и значения слейтеровского радиуса r_s для атомов Cd/Zn (правило Вегарда) от состава твердого раствора.

Полученные результаты (табл. 3) показывают, что замещение атомов кадмия атомами цинка сопровождается закономерным понижением суммы $\Delta\Pi$ (последняя колонка табл. 3) в твердых растворах $Cd_{1-x}Zn_xGa_2S_4$. При этом с ростом концентрации цинка x безразмерный параметр $\mu = \Sigma\Delta\Pi \ / \ V_{ПВД}$ практически линейно уменьшается, составляя при $x = 0$; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 соответственно 0,157; 0,153; 0,149; 0,145; 0,141 и 0,137. Существенно, что для всех твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xGa_2S_4$ при $x \leqslant 0,2$, параметр $\mu \geqslant 0,153$, и поэтому такие твердые растворы, как и $CdGa_2S_4$, должны обладать точкой изотропии, что экспериментально подтверждено авторами данными для образцов с $x < 0,072$ (рис. 3). Анализ полученных данных свидетельствует, что длина волны изотропии закономерно увеличивается с ростом содержания цинка в твердом растворе $Cd_{1-x}Zn_xGa_2S_4$.

Диаграмма состояния системы $CdGa_2S_4$ – $MgGa_2S_4$, построенная на основе результатов дифференциального термического, микроструктурного и рентгенофазового анализа [7], показывает, что в области твердого раствора на основе $CdGa_2S_4$ параметры тетрагональной решетки изменяются от $a = 5,551$, $c = 10,166$ Å для $CdGa_2S_4$ до $a = 5,521$, $c = 10,162$ Å для $Cd_{0.55}Mg_{0.45}Ga_2S_4$ (то есть параметр c практически не изменяется, тогда как параметр a практически линейно уменьшается с ростом содержания магния. Причем, коэффициент распределения $MgGa_2S_4$ в матрице $CdGa_2S_4$ меньше единицы, то есть концентрирование $MgGa_2S_4$ при направленной кристаллизации твердого раствора происходит в верхней части кристалла. Для изучения влияния легирования были выращены монокристаллы составов $Cd_{0.99}Mg_{0.01}Ga_2S_4$, $Cd_{0.94}Mg_{0.06}Ga_2S_4$, $Cd_{0.93}Mg_{0.07}Ga_2S_4$ и $Cd_{0.92}Mg_{0.08}Ga_2S_4$. Исследования показали, что, как и в случае с Ga_2S_3, с ростом содержания $MgGa_2S_4$ в тиогаллате кадмия длина волны изотропии увеличивается, причем эффективный коэффициент распределения $MgGa_2S_4$ в матрице тиогаллата кадмия больше, чем k (Ga_2S_3). Данные по из-

Таблица 3. Характеристика трех самых коротких связей атома серы в кристаллах твердых растворов в системе $CdGa_2S_4$–$ZnGa_2S_4$

Содержание цинка, замещающего кадмий	Объем ПВД (Å^3) центр. атома S	Атом окружения X	Величина перекрывания (Å^3) двух сфер с радиусами				Тип пересечения	ΔП (S-X), Å^3
			$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{СД}$	$R_{СД} \times r_S$	$R_{СД} \times R_{СД}$		
20 %	S	Ga(2)	0,0001	0,2321	1,3065	3,0564	П4	1,07
		Ga(1)	0	0,2008	1,0931	2,9657	П3	0,89
	23,48	Cd/Zn	0,0192	0,177	1,7947	2,8813	П4	1,62
								Сумма: 3,58
40 %	S	Ga(2)	0,0002	0,2325	1,2922	3,0036	П4	1,06
		Ga(1)	0	0,2035	1,0935	2,921	П3	0,89
	23,15	Cd/Zn	0,0146	0,1894	1,6811	2,8727	П4	1,49
								Сумма: 3,44
60 %	S	Ga(2)	0,0004	0,233	1,2771	2,952	П4	1,04
		Ga(1)	0	0,2059	1,093	2,8753	П3	0,89
	22,81	Cd/Zn	0,0103	0,2009	1,5671	2,8588	П4	1,37
								Сумма: 3,30
80 %	S	Ga(2)	0,0007	0,2336	1,2612	2,9009	П4	1,03
		Cd/Zn	0,007	0,2127	1,4605	2,8433	П4	1,25
	22,48	Ga(1)	0	0,2085	1,0942	2,8297	П3	0,89
								Сумма: 3,16

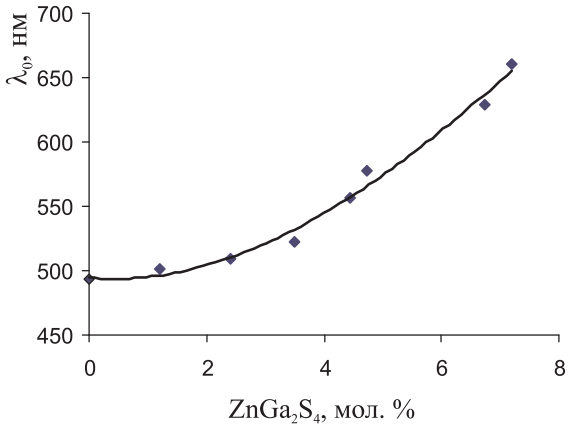

Рис. 3. Зависимость длины волны изотропии от концентрации $ZnGa_2S_4$ в системе $CdGa_2S_4$–$ZnGa_2S_4$

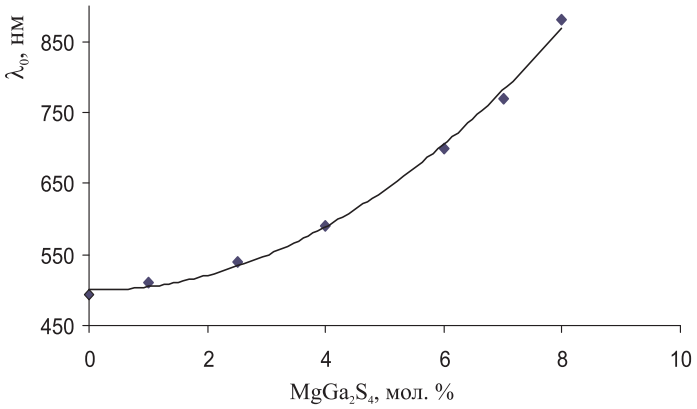

Рис. 4. Зависимость длины волны изотропии от концентрации $MgGa_2S_4$ в системе $CdGa_2S_4$–$MgGa_2S_4$

Таблица 4. Характеристика четырех связей атома халькогена X (S, Se) в изоструктурных кристаллах $A^{I}B^{III}X_2^{VI}$ с халькопиритной структурой (пространственная группа $D_{2d}^{12} = I\bar{4}2d$, Z=4)

Соединение	Атом X и объем его ПВД (Å^3)	Атом M	Величина перекрывания (Å^3) двух сфер атомов X и M соответственно с радиусами				Тип пересечения	ΔП (X-M), Å^3
			$r_S \times r_S$	$r_S \times R_{СД}$	$R_{СД} \times r_S$	$R_{СД} \times R_{СД}$		
$AgGaS_2$	S	2Ga	0,0073	0,2720	1,2886	2,8425	$П_4$ $П_3$	1,02 (×2)
(VI)	21,24	2Ag	0	0,0828	1,2284	2,1566		1,15 (×2)
{87323}								ΣΔП = 4,34
$AgGaSe_2$	Se	2Ga	0,005	0,4703	0,9914	3,0201	$П_4$	0,52 (×2)
(VII) {156127}	23,45	2Ag	0,0663	0,3368	1,5766	2,6946	$П_4$	1,24 (×2) ΣΔП =3,52
$CuGaS_2$	S	2Ga	0,0075	0,2584	1,0595	2,4031	$П_4$ $П_3$	0,80 (×2)
(VIII) {42126}	18,73	2Cu	0	0,1836	0,8467	2,1828		0,66 (×2) ΣΔП =2,92
$CuInSe_2$	Se	2Cu	0,0177	0,4735	1,1941	3,1181	$П_4$ $П_4$	0,72 (×2)
(IX) {86870}	24,00	2In	0,0189	0,3206	1,3049	2,7388		0,98 (×2) ΣΔП= 3,40

мерению длины волны изотропии для указанных монокристаллов приведены на рис. 4.

Однотипное влияние $MgGa_2S_4$ и Ga_2S_3 на изменение длины волны изотропии тиогаллата кадмия, а также тот факт, что коэффициенты распределения $k(Ga_2S_3)$ и $k(MgGa_2S_4)$ <1, тогда как $k(ZnGa_2S_4)$ >1, позволяют совместно использовать тиогаллаты цинка и магния для взаимной компенсации влияния на длину волны изотропии тиогаллата кадмия. В результате дополнительных исследований установлено, что за счет изменения исходного химического состава расплава путем введения в матрицу $CdGa_2S_4$ магния и цинка в количествах, соответствующих составам $Cd_{1-x-y}Mg_xZn_yGa_2S_4$ ($0 < x \leqslant 0,08$, $0 < y \leqslant 0,001$), удается вырастить кристаллы с практически одинаковым значением длины волны изотропии по всей длине кристалла и расширить диапазон фильтрации оптического излучения до 880 нм.

Расчеты показали, что в исследуемых кристаллах длина волны изотропии закономерно увеличивается с уменьшением объема полиэдра Вороного-Дирихле атома серы.

Аналогичные исследования для систем твердых растворов $CdGa_2S_4$–$CdGa_2Se_4$, $CdGa_2S_4$–$HgGa_2S_4$ и $CdGa_2S_4$–$CdGa_2Te_4$ показывают, что в этих системах существуют области составов, которые, подобно $CdGa_2S_4$, должны обладать точкой изотропии (две последние системы на наличие ИТ до сих пор не исследовались). В частности, в системе $CdGa_2S_4$–$CdGa_2Se_4$ составом, который еще может обладать ИТ, является $CdGa_2S_{3,7}Se_{0,3}$. Причем, как показано в [6], для состава $CdGa_2S_{3,92}Se_{0,08}$ длина волны изотропии λ_o равна 654 нм.

В заключение рассмотрим применимость предлагаемого подхода к кристаллам структурного типа халькопирита — $A^{I}B^{III}X_2^{VI}$, поскольку некоторые из них также обладают изотропной точкой. В частности известно [1], что для $AgGaS_2$(VI), $AgGaSe_2$ (VII) и $CuGaS_2$ (VIII) длина волны изотропии λ_o равна соответственно 497,4; 810 и 640 нм, тогда как для изоструктурного $CuInSe_2$ (IX) ИТ отсутствует. В табл. 3 приведены результаты кристаллохимического анализа VI–IX по вышеописанной методике. Отметим, что в отличие от I–V, имеющих дефектную халькопиритную структуру, в кристаллах VI–IX, как и в халькопирите, атомы халькогенов X образуют уже не три, а четыре связи с атомами металлов M, причем из-за сайт-симметрии $C_2 = 2$ позиций атомов халькогена связи X–M попарно равны.

Согласно полученным данным для VI–IX соответственно $\mu = 0,204$; 0,150; 0,156 и 0,142. Таким образом, как и для I–V, в случае изоструктурных халькогенидов типа $A^{I}B^{III}X_2^{VI}$ $\mu \geqslant 0,15$ также только для кристаллов, обладающих изотропной точкой. Итак, представленные результаты дают основание считать, что параметр μ может быть использован для выявления веществ, обладающих точкой изотропии, при кристаллохимическом анализе соединений (или твердых растворов на их основе), гиротропные свойства которых разрешены симметрией кристаллов.

Заключение

В результате исследований предложен критерий, который позволяет путем анализа структурных данных установить наличие гиротропных свойств, а, как следствие, изотропной точки для кристаллов, гиротропные свойства которых допускаются симметрией. Показано, что одновременное легирование матрицы $CdGa_2S_4$ магнием и цинком позволяет вырастить монокристаллы, пригодные для изготовления оптических элементов фильтрующих устройств с λ_0 от 492,7 нм до 880 нм с разбросом не более 0,3 нм по апертуре элемента.

Литература

1. *Сусликов Л. М., Сливка В. Ю., Лисица М. П.* Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. Киев: Интерпрес ЛТД. 1998. 293 с.
2. *Фишер Р., Кулевский Л. А.* Оптические параметрические генераторы света // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. №2. С. 245.
3. *Сережкин В. Н., Михайлов Ю. Н., Буслаев Ю. А.* Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. №12. С. 2036–2077.
4. Inorganic Crystal Structure Database. Karlsruhe: GmelinInstitut fur Anorganische Chemie & FIC, 2007.
5. *Блатов В. А., Шевченко А. П., Сережкин В. Н.* TOPOS — комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34. №5. С. 183–185.
6. *Баландина А. И., Исаев В. А., Лаптева Д. Р., Попов В. В.* Выращивание крупных легированных монокристаллов тиогаллата кадмия // 7 Всесоюзная конференция по росту кристаллов. Расширенные тезисы. Т. 3. Рост кристаллов из расплава. М., 1988. С. 166–167.
7. *Исаев В. А., Аванесов А. Г., Сережкин В. Н.* Системы $CdGa_2S_4$–MGa_2S_4 (M=Zn, Mg) и гиротропные кристаллы на основе тиогаллата кадмия // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. №7. С. 1103–1108.
8. *Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V., Halka V. O. et al.* Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag_2S–CdS–Ga_2S_3 // J. Alloys Compounds. 2001. Vol. 325. No. 1–2. P. 167–179.
9. *Olekseyuk I. D., Piskach L. V., Parasyuk O. V. et al.* Solid-liquid equilibria in the quasi-ternary system CdS–Ga_2S_3–GeS_2 // J. Alloys Compounds. 2006. Vol. 421. No. 1–2. P. 91–97.
10. *Венгер Е. Ф., Ермолович И. Б., Миленин В. В., Папуша В. П.* Влияние состава твердого раствора CdS и Ga_2S_3 на его свойства и дефектную структуру // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. №7. С. 817–825.

Ключевые слова: тиогаллат кадмия, фазовые равновесия, полиэдры Вороного-Дирихле, длина волны изотропии, совместное легирование.

Статья поступила 7 апреля 2008 г.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Самарский государственный университет, г. Самара
© Исаев В. А., Сережкин В. Н., Аванесов А. Г., 2008