

УДК 621.315.592

Тепловое расширение и теплопроводность соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

© И.В. Боднар[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 18 июня 2013 г. Принята к печати 19 августа 2013 г.)

На монокристаллах соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворах $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$, выращенных направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена), исследовано тепловое расширения в интервале температур 80–600 К и теплопроводность (температурный интервал 300–600 К). По полученным данным проведен расчет коэффициента теплового расширения (α_L). Построены концентрационные зависимости α_L и теплопроводности (χ). Установлено, что α_L составом x изменяется линейно, χ с минимумом для средних составов.

1. Введение

Соединения In_2S_3 и CuIn_5S_8 относятся к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке 33 и 25% соответственно. Из-за наличия большого количества дефектов электрические свойства этих соединений слабо зависят от содержания примесей и сверхстехиометрических атомов, а также от радиационных воздействий. Коэффициент оптического поглощения кристаллов In_2S_3 и CuIn_5S_8 , в пределах спектрального диапазона солнечного излучения достигает значений ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$) что обеспечивает высокую поглощающую способность падающего излучения в тонких пленках таких соединений [1–5]. Сочетание указанных свойств обуславливает перспективность этих материалов при реализации разнообразных технических устройств — светодиодов линейно поляризованного излучения, дисплеев, электрооптических модуляторов, широкополосных фотопреобразователей естественного излучения и других устройств [6–8].

В данной работе впервые представлены результаты исследования теплового расширения и теплопроводности монокристаллов In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

2. Методика эксперимента

Кристаллы соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ предварительно синтезировали двухтемпературным методом из элементарных компонентов полупроводниковой степени чистоты. Полученные слитки измельчали и перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы до давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали

в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали со скоростью 250 К/ч до ~ 1400 К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 14 –20 мм и длину ~ 40 –45 мм, были однородными и гомогенными.

Состав выращенных монокристаллов соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбuditеля тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Равновесность соединений и гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Измерения теплового расширения проводили на кварцевом dilatометре в интервале температур 80–600 К [9]. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образца. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Нагревание образцов вели со скоростью 3–5 К/мин. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты. Погрешность измерений составляла $\pm 5\%$.

Измерение температурной зависимости относительного удлинения $\Delta l/l$ указанных материалов проводили на образцах монокристаллов, средними размерами $10 \times 4 \times 3$ мм. Коэффициент теплового расширения рассчитывали по общеизвестной формуле [9].

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

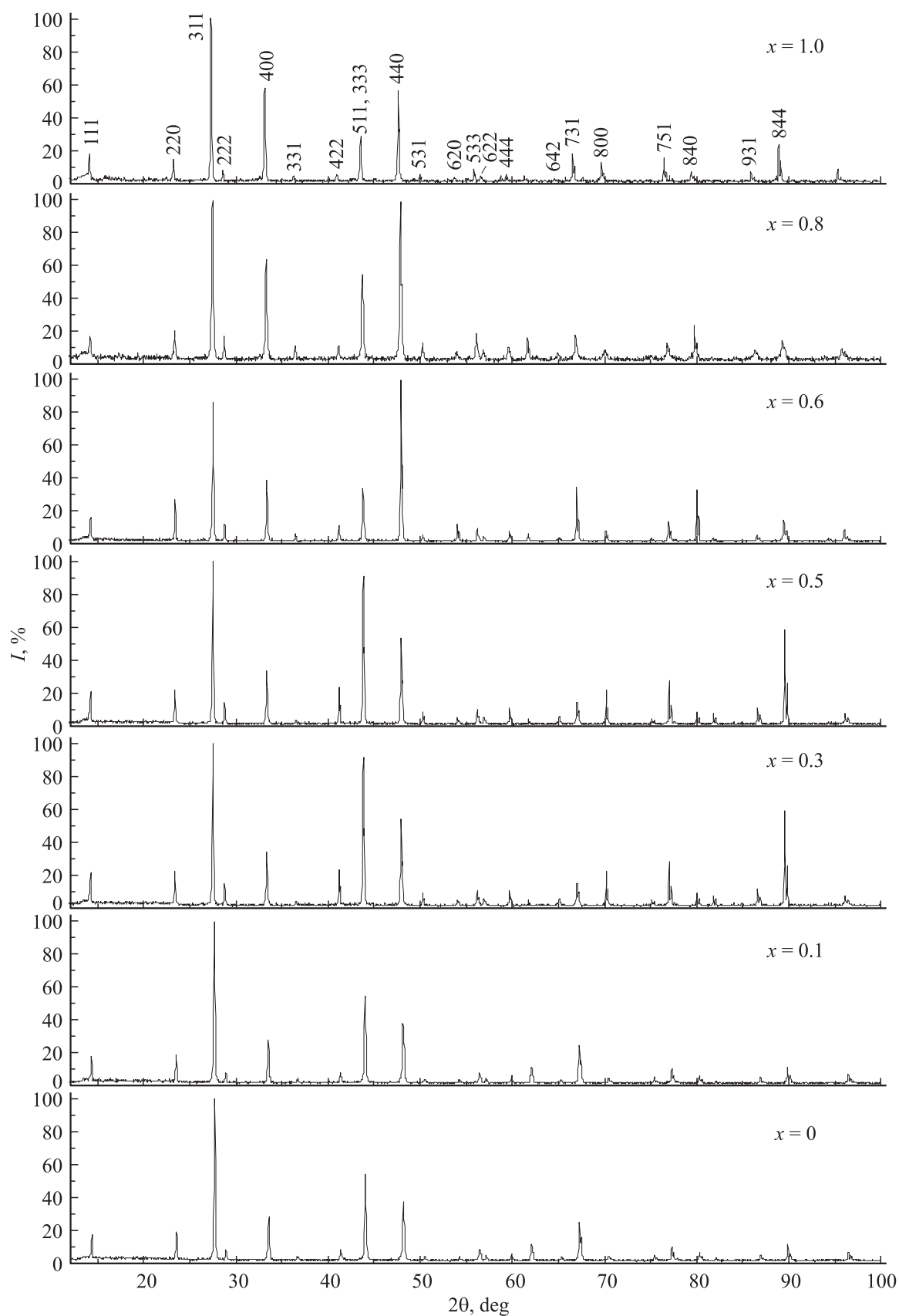


Рис. 1. Дифрактограммы соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

Данные микронзондового рентгеноспектрального анализа соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Состав, x	Содержание элементов, ат%					
	Cu, ат%		In, ат%		S, ат%	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
1.0	—	—	40.00	39.75	60.00	60.25
0.8	2.94	2.81	38.24	38.33	58.82	58.86
0.6	4.66	4.77	37.20	37.04	58.14	58.19
0.5	5.27	5.40	36.84	36.66	57.89	57.94
0.3	6.19	6.12	36.29	36.42	57.52	57.46
0.1	6.87	6.72	35.88	35.65	57.25	56.63
0.0	7.15	6.95	35.71	35.82	57.14	57.23

Теплопроводность измеряли абсолютным методом [10], в интервале температур 300–600 К. Образцы представляли собой параллелепипеды размерами 12–10×4×3 мм. Для создания теплового контакта между образцом, холодильником и нагревателем использовали серебряную пасту. Погрешность измерений составляла ~ 8%.

3. Экспериментальные результаты

Данные микронзондового рентгеноспектрального анализа представлены в таблице. Видно, что содержание компонент в выращенных кристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Дифрактограммы соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ представлены на рис. 1. Видно, что как исходные соединения, так и твердые растворы кристаллизуются в кубической структуре

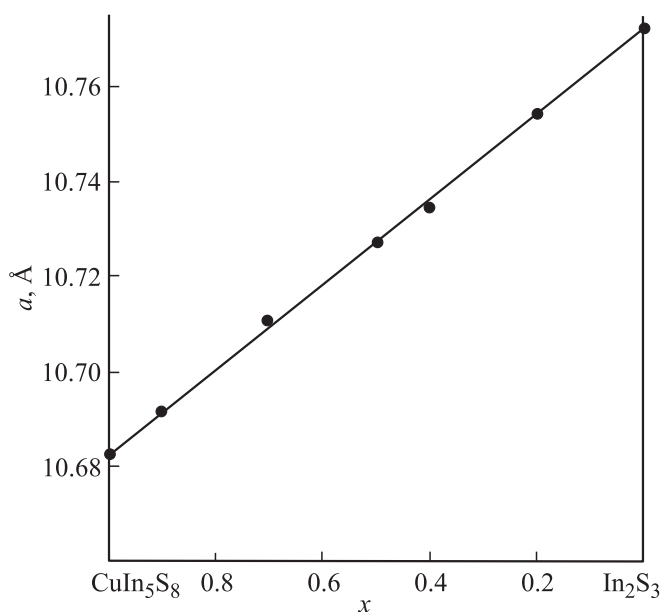


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

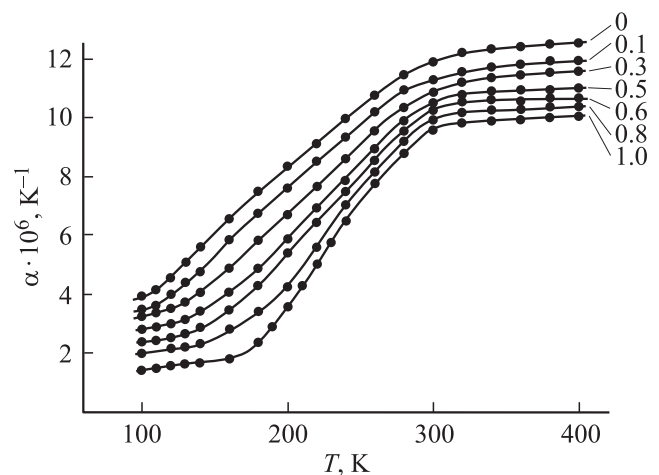


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

шпинели. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых $2\theta > 60^\circ$ равны: $a = (10.772 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для In_2S_3 и $a = (10.682 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для CuIn_5S_8 .

На рис. 2. представлена концентрационная зависимость параметра a с составом x . Видно, что изменение параметра a с составом x осуществляется линейно и описывается следующим соотношением:

$$a = 10.682 + 0.09x. \quad (1)$$

Результаты измерений теплового расширения представлены на рис. 3. Видно, что на температурных зависимостях коэффициента линейного теплового расширения (α_L) в исследованном интервале температур никаких аномалий не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в указанном интервале температур фазовые превращения в исследованных монокристаллах отсутствуют.

Анализ полученных результатов показывает, что коэффициент теплового расширения α_L для соединения CuIn_5S_8 и твердых растворов с его стороны в интервале

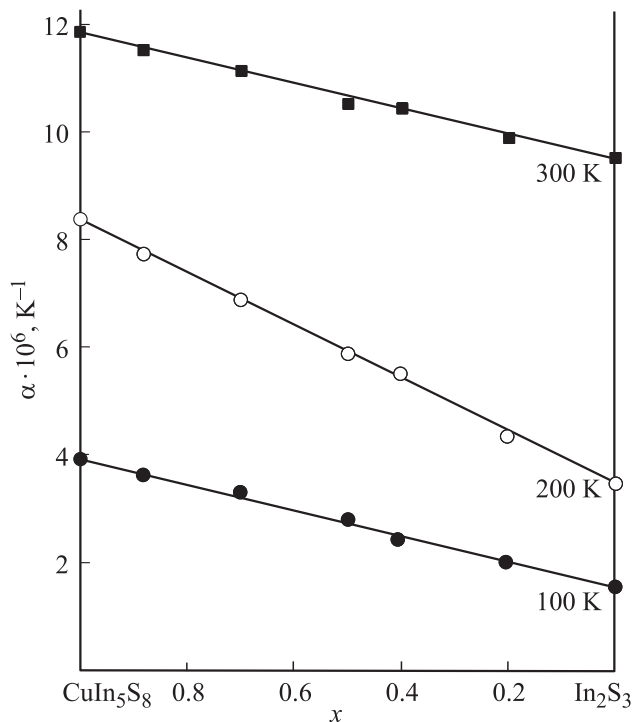


Рис. 4. Изотермы концентрационных зависимостей коэффициентов теплового расширения твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

температур 90–260 увеличивается от $(2.9–3.2) \cdot 10^{-6}$ до $(8.6–10.7) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, выше 260 К рост α_L замедляется и слабо зависит от температуры. Иной характер поведения α_L наблюдается для монокристаллов соединения In_2S_3 и твердых растворов с его стороны. Анализ указанной зависимости $\alpha_L(T)$ показывает, что α_L очень слабо изменяется в интервале 90–180 К, затем наблюдается резкий рост α_L вплоть до 300 К, после чего влияние температуры на величину α_L практически не сказывается. Такое поведение α_L связано, по-видимому, с количеством дефектов как в исходных соединениях, так и в твердых растворах.

На рис. 4 представлены температурные зависимости теплопроводности для соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов на их основе. Из приведенного рисунка можно заключить, что измеренная величина теплопроводности обусловлена решеточным вкладом, поскольку электронная составляющая теплопроводности, рассчитанная по соотношению Видемана–Франца [10], составляет $< 10^{-2} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, что не превышает 2% от измеренной величины.

Как для соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 , так и для твердых растворов на их основе теплопроводность во всем измеренном интервале температур описывается степенной зависимостью T^{-n} , где $0 < n < 1$, что свидетельствует о преимущественном протекании процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки. Следствием этого является слабая зависимость χ от температуры (рис. 5).

На рис. 6 приведена концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$. Видно, что χ с составом x изменяется с минимумом, который соответствует эквимольному составу. Значительное снижение χ для твердых

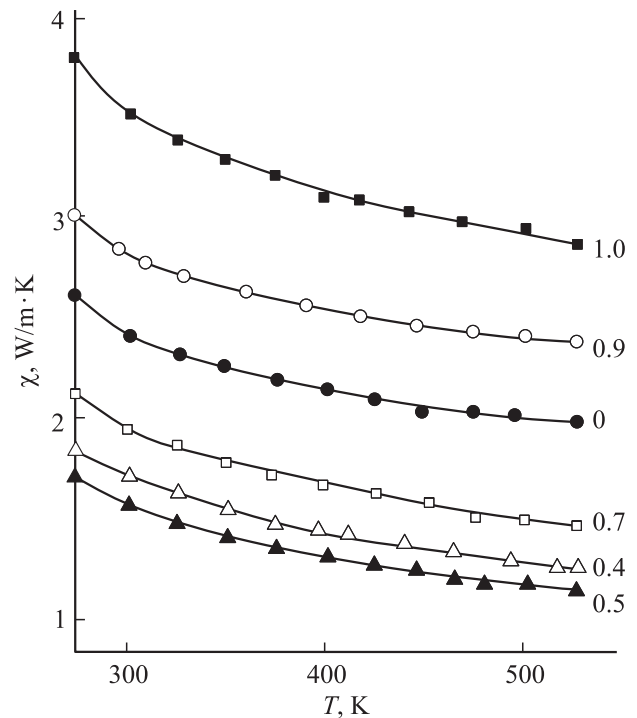


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

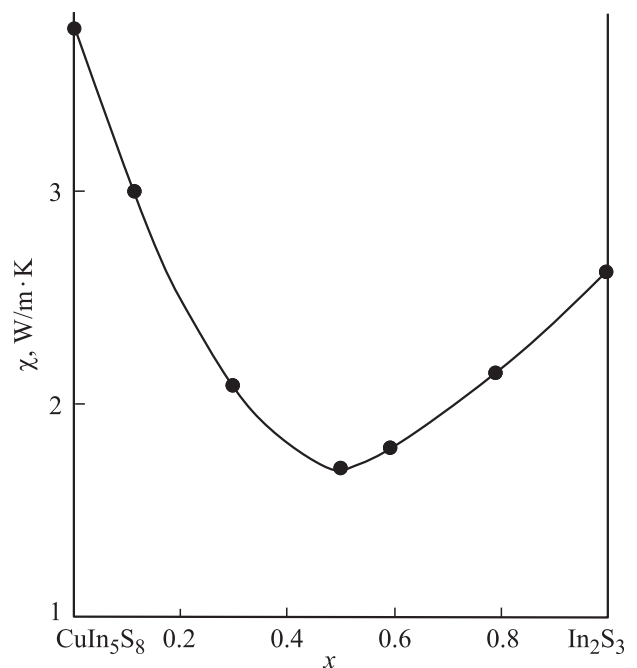


Рис. 6. Концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

растворов по сравнению с исходными соединениями связано не только с дефектами, которые характерны для исходных соединений, но и с нарушениями периодичности кристаллической решетки в твердых растворах $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ из-за статистического распределения атомов по эквивалентным узлам. Хотя атомы в твердых растворах и занимают правильное положение в узлах кристаллической решетки, но порядок расположения атомов разных сортов в ней не соблюдается. Вследствие этого массы атомов и силовые постоянные беспорядочно меняются от узла к узлу, что приводит к рассеянию фононов. С этой точки зрения твердые растворы можно рассматривать как переходные вещества между кристаллическим состоянием вещества, поскольку в них сохраняется кристаллическая решетка, и аморфным, так как для них характерен беспорядок в расположении атомов. Для твердых растворов максимальное разупорядочение соответствует средним составам, поэтому теплопроводность для них имеет минимальное значение.

4. Заключение

На монокристаллах соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворах $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ впервые измерено тепловое расширение и теплопроводность. Установлено, что коэффициент теплового расширения (α_L) с составом x изменяется линейно, теплопроводность имеет минимум в области средних составов.

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.И. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [2] T.T. John, C.S. Kartha, K.P. Vijayakawa, T. Abe, Y. Kashiwaba. *Appl. Phys. A. Mater. Sci. Processing*, **82**, 703 (2006).
- [3] F. Kessler, D. Herman, M. Powalla. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 491 (2005).
- [4] S. Sibentritt. *Solar Energy*, **77**, 767 (2004).
- [5] W. Chen, J.-O. Bovin, A.G. Joly, Sh. Wang, F. Su, G. Li. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11 927(2004).
- [6] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т. Коутса (М., Мир, 1988).
- [7] H. Lewerenz, H. Goslowsky, K.D. Husemann, S. Fiechter. *Nature*, **321**, 687 (1986).
- [8] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **32**, 1043 (1998).
- [9] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [10] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [11] А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев. *Теплофизические свойства полупроводников* (М., Атомиздат, 1972).

Редактор Т.А. Полянская

Thermal expansion and thermal conductivity of In_2S_3 , CuIn_5S_8 compounds and $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ solid solutions

I.V. Bodnar

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

Abstract The thermal expansion and thermal conductivity (temperature range of 300–600 K) are studied on the compounds of In_2S_3 , CuIn_5S_8 single crystals and solid solutions of $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ in the temperature range of 80–600 K. The compounds and solid solutions pointed above were obtained with the directed crystallization of the melt (the vertical method of Bridgeman). The coefficient of the thermal expansion (α_L) was calculated. Concentration dependences of α_L and thermal conductivity (χ) were built. According to the study the α_L containing x changes linearly and χ changes with minimum for the average composition.