

Тепловое расширение и температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов CuIn_5S_8

© И.В. Боднар[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 4 октября 2011 г. Принята к печати 31 октября 2011 г.)

Направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы тройного соединения CuIn_5S_8 . Определены состав и структура полученных кристаллов. Дилатометрическим методом измерено относительное удлинение, и рассчитаны коэффициенты теплового расширения. Из полученных данных рассчитаны температуры Дебая (Θ_D) и среднеквадратичные динамические смещения ($\sqrt{\bar{u}^2}$) атомов в соединении CuIn_5S_8 . По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20–300 К определена ширина запрещенной зоны, и построена ее температурная зависимость.

1. Введение

Тройное соединение CuIn_5S_8 кристаллизуется в структуре шпинели (пространственная группа $O_h^7-Fd\bar{3}m$) и относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке $\sim 25\%$ [1–3]. Указанное соединение характеризуется прямыми межзонными переходами и является перспективным для создания ряда новых оптоэлектронных приборов: высокоэффективных радиационно стойких преобразователей солнечной энергии, инфракрасных детекторов, различных типов гетеропереходов и других устройств [4–6]. В [7] нами было показано, что соединение CuIn_5S_8 является перспективным материалом для изготовления широкополосных фотопреобразователей естественного излучения в диапазоне энергии фотонов $\hbar\omega = 1.8\text{--}2.7\text{ эВ}$.

В настоящей работе представлены результаты исследования теплового расширения и температурной зависимости ширины запрещенной зоны монокристаллов CuIn_5S_8 .

2. Методика эксперимента

Монокристаллы CuIn_5S_8 выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена) из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. Полученные кристаллы перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи повышали со скоростью $\sim 100\text{ К/ч}$ до $\sim 1383\text{ К}$,

выдерживали 2 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью $\sim 2\text{ К/ч}$ до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1070 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы CuIn_5S_8 имели диаметр $\sim (16\text{--}18)$ мм и длину ~ 50 мм.

Состав монокристаллов CuIn_5S_8 определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Сатеса-МВХ“.

Равновесность монокристаллов CuIn_5S_8 определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монокристаллом. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и их последующей запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч.

Тепловое расширение исследовали на образцах монокристаллов CuIn_5S_8 со средними размерами $10 \times 3 \times 3$ мм в интервале температур $T = 80\text{--}500\text{ К}$ на кварцевом дилатометре по методике, описанной в [8]. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало разложению образца и его окислению. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Нагревание образцов вели со скоростью $\sim (3\text{--}5)\text{ К/мин}$. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты.

Спектры пропускания (T_{opt}) в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре „Perkin-Elmer-Lambda-19“ в интервале температур $T = 20\text{--}300\text{ К}$. Для измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси слитка, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм. Непосредственно перед измерениями образцы подвергали обработке в травителе состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Br}_2 = 3:1$.

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах соответствует формульному — $[Cu]:[In]:[S] = 1:5:8$.

Дифрактограммы, записанные из разных участков монокристаллов, соответствовали кубической структуре шпинели. Данные рентгеновских исследований представлены в табл. 1. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых угол $2\theta > 60^\circ$, составляет $a = (10.682 \pm 0.005) \text{ \AA}$, что удовлетворительно согласуется с результатами [2,3].

Результаты измерений теплового расширения представлены на рис. 1, 2. Видно, что на температурных зависимостях удлинения ($\Delta l/l_0$) и 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 отсутствуют.

Анализ полученных результатов показывает, что α_L в интервале температур 90–250 К резко возрастает от $\sim 3.18 \cdot 10^{-6}$ до $9.95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, выше 250 К рост α_L замедляется и слабо зависит от температуры. Такое поведение α_L связано, по-видимому, с изменением степени ангармонизма тепловых колебаний атомов в монокристаллах тройного соединения CuIn_5S_8 . Полученные данные несколько отличаются от результатов, полученных в работах [9,10]. Отличие связано, по-видимому, с разными методиками измерения теплового расширения. В [9,10] тепловое расширение измеряли рентгеновским методом, и, как указано в [8], рентгеновский и дилатометрический методы определения коэффициента теплового расширения (КТР) дают разные по физической сущности

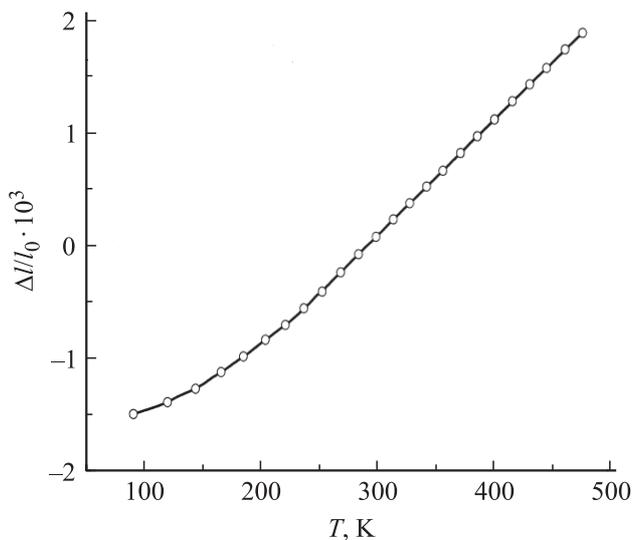


Рис. 1. Изменение с температурой относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) кристаллов CuIn_5S_8 .

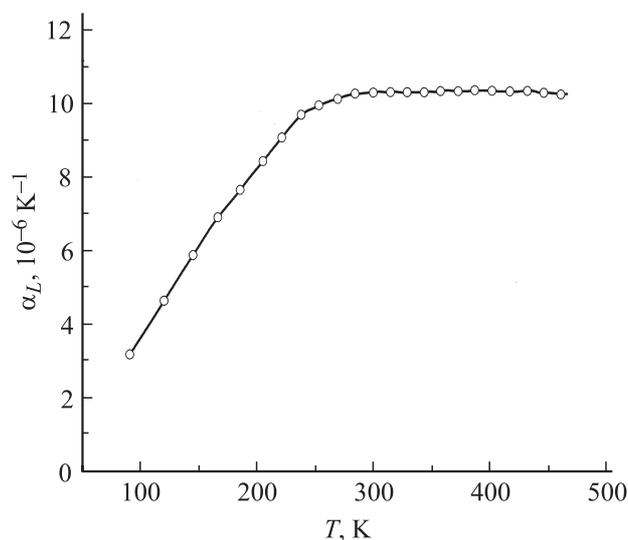


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (α_L) кристаллов CuIn_5S_8 .

Таблица 1. Рентгенометрические данные кристаллов CuIn_5S_8

2θ		I	hkl	2θ		I	hkl
расчет	эксперимент			расчет	эксперимент		
14.35	14.38	17	111	61.99	62.00	6	711
23.54	23.55	19	220	65.31	65.32	4	642
27.68	27.70	100	311	67.27	67.27	25	731
28.94	28.95	8	222	70.46	70.46	4	800
33.53	33.53	28	400	75.45	75.43	5	822
33.64	36.65	4	331	77.29	77.29	10	751
41.37	41.37	8	422	80.32	80.33	6	840
44.01	44.00	54	333	82.13	82.12	3	911
48.15	48.16	37	440	86.92	86.93	5	931
50.50	50.51	4	531	89.90	89.90	11	844
54.26	54.26	4	620	96.47	96.45	7	951
56.44	56.45	8	533	104.35	104.35	3	104.2
57.15	57.15	4	622	106.21	106.19	3	775
59.94	59.94	6	444	109.33	109.32	4.2	880

Примечание. I — интенсивности в отн. ед.

результаты. Рентгеновским методом определяют КТР кристаллической структуры, а дилатометрическим — непосредственно материала.

Полученные нами экспериментальные данные были использованы для расчета температуры Дебая (Θ_D) и среднеквадратичных динамических смещений атомов ($\sqrt{\bar{u}^2}$) по следующим соотношениям:

$$\Theta_D = \frac{14.3}{\alpha_L^{1/2} \bar{A}^{1/2} V^{1/3}}, \quad (1)$$

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \frac{4.3 \cdot 10^{-14} [D(\Theta_D/T) / (\Theta_D/T) + 1/4]}{\bar{A} \Theta_D}, \quad (2)$$

где α_L — коэффициент линейного теплового расширения, \bar{A} — средняя атомная масса, V — средний атомный объем, $D(\Theta_D/T)$ — функция Дебая [11].

Данные расчетов величин Θ_D и $\sqrt{\bar{u}^2}$ по выражениям (1) и (2) представлены в табл. 2. Видно, что с ростом температуры значения температуры Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов в соединении CuIn_5S_8 увеличиваются. Такое поведение величин Θ_D и $\sqrt{\bar{u}^2}$ свидетельствует об

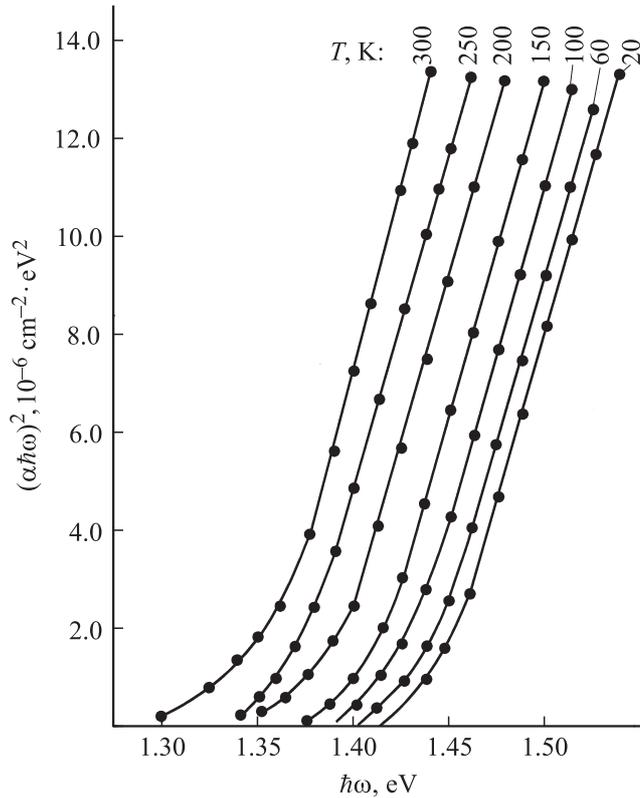


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в координатах $(\alpha \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ кристаллов CuIn_5S_8 при различных температурах.

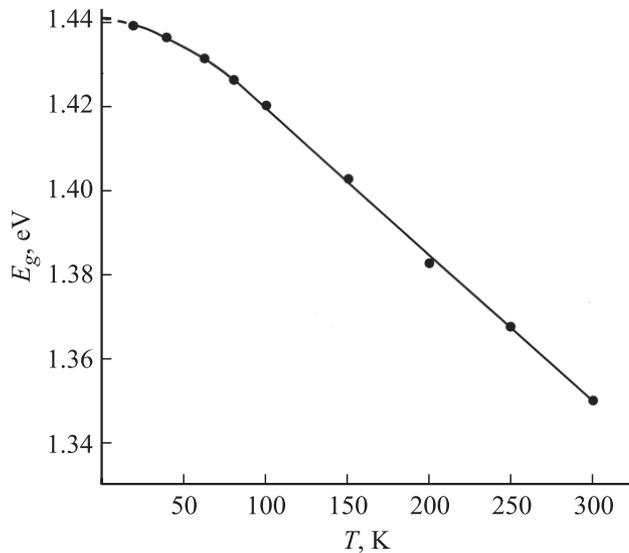


Рис. 4. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны кристаллов CuIn_5S_8 .

Таблица 2. Коэффициент теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для кристаллов CuIn_5S_8

T, K	$\alpha, 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Θ_D, K	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{\AA}$
90	3.18	280	0.404
110	4.16	245	0.336
128	5.07	222	0.297
144	5.86	206	0.274
165	6.89	190	0.251
185	7.64	180	0.236
198	8.19	175	0.226
209	8.64	170	0.219
220	9.07	166	0.215
252	9.95	158	0.204
300	10.30	156	0.191
347	10.32	156	0.180
400	10.35	155	0.172

ослаблении химической связи в соединении CuIn_5S_8 с ростом температуры.

Из зарегистрированных спектров пропускания (T_{opt}) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [12]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T_{\text{opt}}} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T_{\text{opt}}} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (3)$$

где d — толщина образца, коэффициент отражения $R \approx 0.27$.

Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс (рис. 3).

На рис. 4 представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$. Видно, что зависимость имеет вид, характерный для полупроводников, с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает [12].

Для описания зависимости $E_g(T)$ было использовано следующее соотношение [13]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma\Theta}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^2 + \left(\frac{2T^4}{\Theta^4} \right)} - 1 \right), \quad (4)$$

где γ — константа. Значение Θ связано с температурой Дебая (Θ_D) для тройных соединений выражением $\Theta = (3/4)\Theta_D$. В расчетах использовали следующие величины: $\gamma = 3.70 \cdot 10^{-4}$, $E(0) = 1.441$ эВ, $\Theta_D = 156$ К. Расчетные величины на рис. 4 представлены сплошной линией. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с кривой, рассчитанной согласно (4).

4. Заключение

Исследовано тепловое расширение и температурная зависимость спектров пропускания в области края собственного поглощения монокристаллов CuIn_5S_8 , выращенных методом Бриджмена. Для монокристаллов CuIn_5S_8 dilatометрическим методом измерена температурная зависимость относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) и определен коэффициент линейного теплового расширения. Из спектров пропускания определена ширина запрещенной зоны при различных температурах, построена зависимость $E_g(T)$ и проведен ее теоретический расчет. Показано, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется хорошее согласие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X11RK-031).

Список литературы

- [1] C. Paorici, L. Zanotti, L. Gastaldi. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 469 (1979).
- [2] J.J.M. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. *J. Cryst. Growth*, **50**, 429 (1980).
- [3] L. Gastaldi, L. Scaramuzza. *Acta Crystallogr.*, **36 B**, 2751 (1980).
- [4] G. Dagan, S. Endo, G. Hodes, G. Sawatzky, D. Cahen. *Sol. Energy Mater.*, **11**, 57 (1984).
- [5] L. Makhova, R. Szargan, I. Konovalov. *Thin Sol. Films*, **472**, 157 (2005).
- [6] H. Lewerenz, H. Goslowsky, K.D. Husemann, S. Fiechter. *Nature*, **321**, 687 (1986).
- [7] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **32**, 1043 (1998).
- [8] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [9] И.В. Боднар, Н.С. Орлова, Е.А. Кудрицкая. *Неорг. матер.*, **33**, 932 (1997).
- [10] N.S. Orlova, I.V. Bodnar, E.A. Kudritskaya. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 37 (1998).
- [11] И.И. Францевич. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов* (Киев, Наук. думка, 1956).
- [12] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [13] R. Pässler. *J. Appl. Phys.*, **90**, 3956 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermal expansion and temperature dependence of the CuIn_5S_8 single crystal band gap

I.V. Bodnar

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

Abstract Single crystals of CuIn_5S_8 ternary compound have been grown by directional crystallization of the melt (vertical Bridgman method). The composition and structure of crystals obtained were determined. The relative elongation was measured by dilatometric method, and thermal expansion coefficients were calculated for the indicated single crystals. Debye temperatures and mean-root-square-dynamic shifts of atoms in CuIn_5S_8 compound were calculated using thermal expansion coefficients data. Band gap of CuIn_5S_8 single crystals was determined and its temperature dependence was built using transmission spectra in the intrinsic absorption edge region in the temperature interval 20–300 K.