

Аномалии теплопроводности и электропроводности кристаллов CuIn_5Se_8

© В.П. Мигаль*, А.В. Бут*†, И.В. Боднарь+

* Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского „ХАИ“, 61070 Харьков, Украина

+ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Белоруссия

(Получена 28 марта 2013 г. Принята к печати 16 апреля 2013 г.)

В кристаллах CuIn_5Se_8 выявлены анизотропия, асимметрия и другие аномалии электрических и тепловых свойств. Показано, что природа этих аномалий связана с естественным сосуществованием порядка и беспорядка в этих упорядоченно-дефектных соединениях.

1. Введение

Тройное соединение CuIn_5Se_8 весьма перспективно для создания высокоэффективных широкополосных фотопреобразователей нового поколения, а также элементов полупроводниковой техники и нелинейной оптики [1,2]. Указанное соединение образуется на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ и относится к упорядоченно-дефектным соединениям. В зависимости от динамики выращивания соединения CuIn_5Se_8 может существовать в нескольких структурных модификациях: гексагональной (γ_H), тригональной (γ_T), тетрагональной (α) [3–7] и слоистой (β) [8–10]. Функциональные возможности соединений CuIn_5Se_8 также определяются соотношением упорядоченности и дефектности. Очевидно, характер взаимосвязи между ними должен проявляться в особенностях таких явлений переноса, как электропроводность и теплопроводность, которые в сложных тройных соединениях $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_{2n+1}^{\text{III}}\text{C}_{3n+2}^{\text{VI}}$ ($n = 1, 2 \dots$) и CuIn_5Se_8 , в частности, изучены недостаточно. Это обуславливает ряд технологических, исследовательских и диагностических проблем [1,9,11]. Для их решения необходимы комплексные исследования влияния упорядоченности и дефектности [8–11] на явления переноса (теплопроводность и электропроводность) и на другие свойства соединения CuIn_5Se_8 . Это и являлось основной целью данной работы.

2. Образцы и методы исследования

Исследовались монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 со слоистым характером структуры [9], которые выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) в вакуумированных двойных кварцевых ампулах [1].

Исследование электропроводности и теплопроводности кристаллов CuIn_5Se_8 проводили в диапазоне температур 300–575 К. Спектры фотопроводимости $I(h\nu)$ кристаллов измеряли в автоматическом режиме с помощью электрометрического преобразователя на осно-

ве операционного усилителя AD820 (Analog Devices). Напряженность внешнего постоянного поля устанавливалась в пределах $E = 10-50$ В/см. Исследования теплопроводности кристаллов проводили на автоматизированном измерителе ИТ- λ -400 в режиме монотонного нагрева со скоростями 0.1 и 0.3 К/с.

3. Результаты и обсуждение

В исследованных образцах CuIn_5Se_8 выявлено существенное отличие электропроводности вдоль $\sigma_{\parallel c}$ и перпендикулярно $\sigma_{\perp c}$ главной оси c кристалла. Так, в некоторых образцах коэффициент анизотропии электропроводности $\varepsilon_{\sigma} = \sigma_{\perp c} / \sigma_{\parallel c}$ достигал 10^3 при температуре 300 К. При этом температурные зависимости электропроводности $\sigma_{\parallel c}(T)$ и $\sigma_{\perp c}(T)$ существенно отличаются и имеют соответственно полупроводниковый и „металлический“ характер. Это свидетельствует о различии механизмов протекания тока вдоль и перпендикулярно главной оси c кристалла [12], а также о сложном энергетическом спектре дефектов. На это указывают спектр и анизотропия фотопроводимости соединений CuIn_5Se_8 .

Как и ожидалось, максимальная фотопроводимость (ФП) была обнаружена при измерении вдоль главной оси c кристалла. Более того, в этом направлении величина и спектр фотопроводимости $I(h\nu)$ зависят от направления смещающего поля E (рис. 1, *a*, кривые 1, 2). Это свидетельствует о том, что наряду с анизотропией фотопроводимости соединениям CuIn_5Se_8 присуща асимметрия фотопроводимости. При этом структура спектров ФП $I(h\nu)$ размыта и проявляется лишь в соответствующих параметрических сигналах $I(h\nu) - dI/d(h\nu)$ (рис. 1, *b*, кривые 1, 2).

Сигнатура $I(h\nu) - dI/d(h\nu)$ представляет собой последовательность не четко выраженных дугообразных участков [13]. Площадь S , охватываемая сигнатурой, может быть представлена как мощность подмножества фотоиндуцированных микросостояний $|W|$. Натуральный логарифм $\ln W$ по сути определяет энтропию спектрального фототклика $h \propto \ln W$, которая является мерой разупорядоченности распределения микросостояний W .

† E-mail: khai_physical_lab@xai.edu.ua

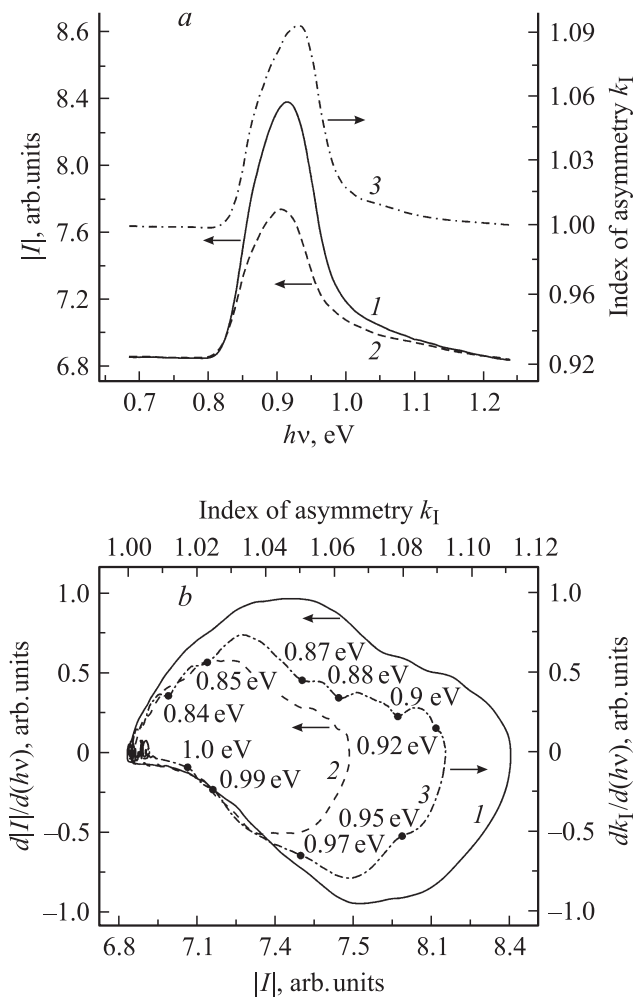


Рис. 1. Спектральные зависимости ФП $I(h\nu)$ (a) и их сигнатуры $I(h\nu) - dI/d(h\nu)$ (b) кристалла CuIn_5Se_8 , полученные при противоположных направлениях смещающего поля \mathbf{E} : прямом (сплошная линия) и обратном (штриховая линия). Коэффициент асимметрии $k_1(h\nu)$ ФП (a) (штрихпунктирная линия) и его параметрическая сигнатура $k_1(h\nu) - dk_1/d(h\nu)$ (b) (штрихпунктирная линия).

При этом различие энтропий H спектрального фотоотклика $I(h\nu)$ для противоположных направлений смещающего поля $H^\uparrow \neq H^\downarrow$ свидетельствует о связи внутреннего поля вдоль главной оси c кристалла с разупорядоченностью процессов фотопроводимости. Следствием этой связи является асимметрия фотопроводимости, интегративным показателем которой может служить отношение площадей сигнатур $K_1 = S^\uparrow/S^\downarrow$. В свою очередь в спектральной зависимости коэффициента асимметрии ФП $k_1(h\nu) = I(h\nu)^\uparrow/I(h\nu)^\downarrow$ кристалла CuIn_5Se_8 (рис. 1, a, кривая 3) скрыта информация о характере связи между внутренним полем и разупорядоченностью. Для ее выявления и анализа представим зависимость $d_1(h\nu)$ в виде параметрической сигнатуры $k_1(h\nu) - dk_1/d(h\nu)$ (рис. 1, b, кривая 3). В сравнении с сигнатурами $I(h\nu) - dI/d(h\nu)$ спектров ФП (рис. 1, b,

кривые 1, 2) увеличивается количество четко выраженных дугообразных участков (рис. 1, b, кривая 3), которые отображают структуру $k_1(h\nu)$. Эти участки отличаются длиной l , крутизной $T = \frac{dv}{dx}$ и кривизной $C = \frac{d^2y}{dx^2}$, где $v = dk_1/d(h\nu)$, а $x = k_1(h\nu)$. Как видим (см. рис. 1, b, кривая 3), естественная декомпозиция конфигурации сигнатуры $k_1(h\nu) - dk_1/d(h\nu)$ на дугообразные участки позволяет разрешить энергетическую структуру спектра электрически активных дефектов. Количество n составляющих структуры сигнатуры, а также их параметры l_i , T_i и C_i , где $i \in [1, n]$, являются индивидуальной характеристикой каждого образца. К тому же часть этих параметров чувствительна к внешним воздействиям, например, напряженности смещающего поля. Характерно, что применение вейвлет-подобного электрического воздействия при измерении спектра ФП данных кристаллов позволило выявить разные масштабы фотоотклика в направлениях осей c и a кристалла, а также повысить разрешение энергетического спектра дефектов. Эта возможность ранее была показана на примере кристаллов CdZnTe [14]. Поэтому, с одной стороны, асимметрию фотопроводимости кристаллов CuIn_5Se_8 естественно связать с пространственной упорядоченностью дефектов структуры на одном масштабном уровне. С другой — сложная структура спектральной зависимости $k_1(h\nu)$ может быть обусловлена разупорядоченностью дефектов и их скоплениями на другом масштабном уровне. Приведенные выше результаты указывают на связь структуры (конфигурации) сигнатуры $k_1(h\nu) - dk_1/d(h\nu)$ с особенностями динамики выращивания кристаллов CuIn_5Se_8 .

В целом структура спектральной зависимости коэффициента асимметрии ФП $k_1(h\nu)$ косвенно подтверждает связь между пространственной упорядоченностью дефектов структуры и дефектностью соединений CuIn_5Se_8 . Такая связь характерна для упорядоченно-дефектных полупроводников [1,2,9].

В этой связи особый интерес представляют результаты исследования теплопроводности соединения

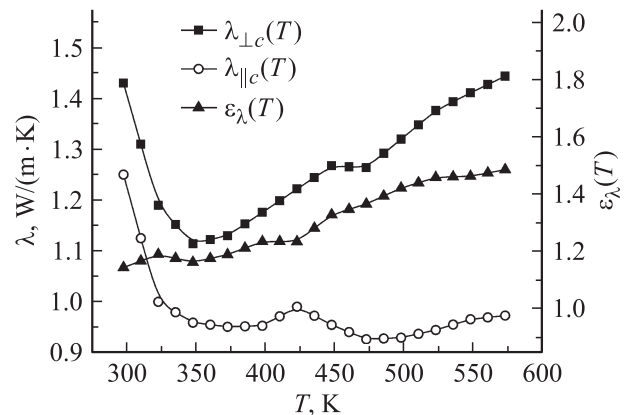


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов теплопроводности $\lambda_{\perp c}(T)$ и $\lambda_{\parallel c}(T)$, а также коэффициента анизотропии теплопроводности $\epsilon_\lambda(T) = \lambda_{\perp c}(T)/\lambda_{\parallel c}(T)$ кристалла CuIn_5Se_8 .

CuIn_5Se_8 . Их особенностью является различный характер температурных зависимостей теплопроводности вдоль $\lambda_{\parallel c}$ и перпендикулярно $\lambda_{\perp c}$ главной оси c кристалла в интервале температур 300–575 К (рис. 2). Это различие отчетливо проявляется в температурной зависимости коэффициента анизотропии теплопроводности $\varepsilon_\lambda(T) = \lambda_{\perp c}(T)/\lambda_{\parallel c}$ (рис. 2, кривая $\varepsilon_\lambda(T)$). Как следует из рис. 2, в диапазоне 300–350 К теплопроводность CuIn_5Se_8 в направлениях осей c и a кристалла имеет вид $T^{-\gamma}$, где $\gamma < 1$. Следовательно, в этом диапазоне температур теплопроводность кристалла определяется преимущественно решеточным вкладом. Отличие степенного коэффициента γ от 1 свидетельствует о существенном влиянии дефектности кристалла на процессы теплопроводности [15] в направлениях осей c и a кристалла.

Наблюдаемый рост теплопроводности $\lambda_{\perp c}(T)$ в области $T > 350$ К (рис. 2) свидетельствует об увеличении вклада в общую теплопроводность биполярной диффузии носителей заряда в направлении оси a . Очевидно, она обусловлена появлением собственной проводимости. Более того, на зависимостях $\lambda_{\perp c}(T)$ и $\lambda_{\parallel c}(T)$ в диапазонах 450–475 и 425–475 К соответственно наблюдаются аномалии теплопроводности (рис. 2). С ними связан „ступенчатый“ характер зависимости коэффициента анизотропии теплопроводности $\varepsilon_\lambda(T)$ (рис. 2). Можно предположить, что это обусловлено изменением соотношения порядка и беспорядка в кристалле CuIn_5Se_8 при перестройке внутреннего поля.

Действительно, увеличение скорости нагрева с 0.1 на 0.3 К/с сопровождается заметным изменением зависимостей $\lambda_{\perp c}(T)$ и $\lambda_{\parallel c}(T)$. Подобные изменения происходят также при повторных измерениях (рис. 3). При этом в диапазоне температур 300–350 К степенной показатель коэффициента теплопроводности γ при измерении вдоль оси c кристаллов становится меньше, чем вдоль оси a . Это подтверждает различную дефектность соединений CuIn_5Se_8 в этих направлениях, а также перестройку внутреннего поля. Более того, при повторных измерениях в области температур 410–435 К изменения максимальны на зависимостях $\lambda_{\perp c}(T)$ (рис. 3, *a*) и минимальны на зависимостях $\lambda_{\parallel c}(T)$ (рис. 3, *b*). Все это можно связать с самосогласованной перестройкой внутреннего упругого поля, в результате которой упорядоченность процессов переноса в одном направлении сопровождается их разупорядоченностью в другом. Также с самосогласованной перестройкой внутреннего поля можно связать асимметрию теплопроводности $k_\lambda(T) = \lambda(T)^\dagger/\lambda(T)^\ddagger$, которая проявляется в различии температурных зависимостей теплопроводности для противоположных направлений („ \uparrow “ и „ \downarrow “) теплового потока через кристалл. Подобные аномалии температурных зависимостей теплопроводности наблюдались ранее на кристаллах селенида цинка, содержащих двумерные дефекты структуры [16]. Следовательно, выявленные в кристаллах CuIn_5Se_8 аномалии могут быть связаны с

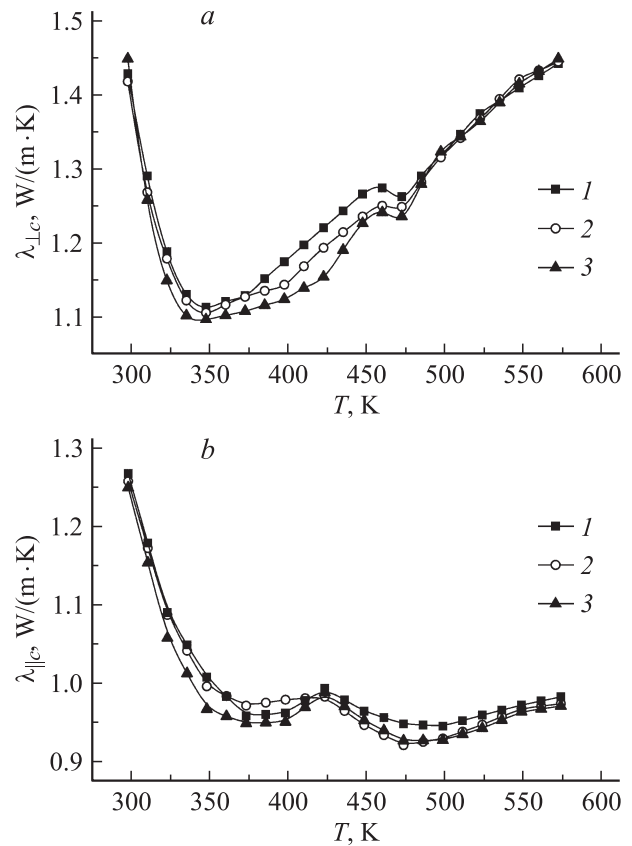


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности кристалла CuIn_5Se_8 при 3-кратном последовательном измерении: *a* — $\lambda_{\perp c}(T)$; *b* — $\lambda_{\parallel c}(T)$.

формированием асимметричного потенциального рельефа в процессе перестройки полей двумерных дефектов структуры, на что косвенно указывает асимметрия спектров ФП (рис. 1, *a*).

4. Заключение

Упорядоченно-дефектным кристаллам CuIn_5Se_8 наряду с анизотропией электрических, фотоэлектрических и тепловых свойств свойственны асимметрия и другие аномалии. Их природа связана с перестройкой внутреннего поля, характер которой определяется упорядоченностью двумерных дефектов на одном масштабном уровне и пространственной разупорядоченностью дефектов и их скоплений на другом масштабном уровне. Поэтому совместный анализ температурных зависимостей коэффициентов анизотропии $\varepsilon_\sigma(T)$, $\varepsilon_\lambda(T)$ и асимметрии $k_1(h\nu)$ и $k_\lambda(T)$ электрических и тепловых свойств позволяет выявлять и исследовать соотношение упорядоченности и дефектности в тройных соединениях CuIn_5Se_8 , которое влияет на их функциональные возможности.

В этой связи соединение CuIn_5Se_8 может служить уникальным модельным материалом при исследовании

влияния порядка/беспорядка на функциональные свойства и возможности сложных полупроводниковых соединений. В данных кристаллах сочетаются возможности получения той или иной модификации или их смеси при выращивании и изменении степени взаимосвязи между упорядоченностью и дефектностью при термической или другой обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] И.В. Боднарь. ФТП, **41** (1), 27 (2007).
- [2] S. Levchenko, N.N. Syrbu, E. Arushanov et al. J. Appl. Phys., **99**, 073 513 (2006).
- [3] U.C. Boehnke, G. Kuhn. J. Mater. Sci., **22**, 1635 (1987).
- [4] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, R. Marquez, L. Nieves, G.S. Perez, E. Medina. J. Appl. Phys., **90** (9), 4423 (2001).
- [5] N. Kohara, S. Nishiawaki, T. Negami, T. Wada. Jap. J. Appl. Phys., **39**, pt 1, 6316 (2000).
- [6] L. Duran, S.M. Wasim, C.A.D. Rincon, E. Hernandez, C. Rincon, J.M. Delgado, J. Castro, J. Contreras. Phys. Status Solidi A, **199**, 220 (2003).
- [7] Н.С. Орлова, И.В. Боднарь, Т.Л. Кушнер, А.М. Ковальчук. В сб.: *Актуальные проблемы физики твердого тела* (Минск, Изд-во БГУ, 2005) т. 2, с. 132.
- [8] A.T. Tham, D.S. Su, W. Neumann, P. Schubert-Bischoff, C. Beilharz, K.W. Benz. Cryst. Res. Technol., **36** (3), 303 (2001).
- [9] И.В. Боднарь, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь и др. Письма в ЖТФ, **32** (23), 10 (2006).
- [10] N. Frangis, G. van Tendeloo, C. Manolikas, J. van Landuyt, S. Amelinck. Phys. Status Solidi A, **96** (1), 53 (1986).
- [11] C.D.R. Ludwig, T. Gruhn, C. Felser, J. Windeln. Phys. Rev. B, **83**, 174 112 (2011).
- [12] А.В. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. Неорг. матер., **43** (12), 1415 (2007).
- [13] А.В. Бут, В.П. Мигаль, А.С. Фомин. ФТП, **45** (2), 157 (2011).
- [14] А.В. Бут, В.П. Мигаль, А.С. Фомин. Письма ЖТФ, **35** (17), 72 (2009).
- [15] И.В. Боднарь. ЖТФ, **73** (5), 64 (2003).
- [16] В.К. Комарь, В.П. Мигаль, О.Н. Чугай. Письма ЖТФ, **19** (1), 47 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

Thermal and electrical conductivity anomalies of CuIn_5Se_8 crystals

V.P. Mygal*, A.V. But*, I.V. Bodnar⁺

* National Aerospace University „KhAI“,
61070 Kharkiv, Ukraine
⁺ Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Anisotropy, asymmetry and other anomalies of electrical and thermal properties are revealed in CuIn_5Se_8 crystals. It is shown that nature of these anomalies is associated with natural coexistence of order and disorder in these ordered defect compounds.