

УДК 621.315.592

## Анизотропия теплового расширения монокристаллов $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ двух структурных модификаций

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

(Получена 10 ноября 2015 г. Принята к печати 16 ноября 2015 г.)

На монокристаллах двух структурных модификаций (тригональной и гексагональной) соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , выращенных направленной кристаллизацией расплава, исследовано тепловое расширение в интервале температур 80–700 К. По полученным данным проведен расчет коэффициентов теплового расширения для обеих структурных модификаций. Установлено, что тепловое расширение в исследуемом интервале температур для указанных модификаций анизотропно. Для тригональной модификации коэффициент теплового расширения в направлении оси  $c$  ( $\alpha_c$ ) больше коэффициента теплового расширения вдоль перпендикулярной ей оси  $a$  ( $\alpha_a$ ). Для гексагональной модификации  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  коэффициент теплового расширения в направлении оси  $c$  проявляет аномальный характер: с ростом температуры он увеличивается, после чего происходит спад до отрицательных значений с достижением минимума, затем дальнейший его рост. Такое поведение  $\alpha_c$  связано с фазовым превращением гексагональной модификации соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  в тригональную.

### 1. Введение

Кристаллы соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  относятся к классу дефектных полупроводников типа  $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$  с упорядоченными вакансиями, которые образуются на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  при  $n = 2$  [1–3]. Указанное соединение характеризуется прямыми межзонными переходами и является перспективным материалом для создания на его основе новых оптоэлектронных приборов различного назначения: высокоэффективных радиационно-стойких преобразователей солнечной энергии, инфракрасных детекторов, различных типов гетеропереходов и других устройств [1–5]. Указанное соединение может существовать в нескольких структурных модификациях, но при комнатной температуре устойчивой является гексагональная [6–9].

В данной работе впервые представлены результаты исследования теплового расширения монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  двух модификаций в интервале температур 80–700 К.

### 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  выращивали направленной кристаллизацией расплава из элементарных компонентов чистотой  $> 99.999\%$ , которые загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем, который присоединяли к вибратору. После вакуумирования ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее помещали в однозонную вертикальную печь с заданным градиентом температуры. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое в значительной

мере ускоряет образование соединения и препятствует взрыву ампул.

Температуру в печи повышали со скоростью  $\sim 50$  К/ч до  $\sim (1000-1020)$  К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение  $\sim 2$  ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до 1250 К и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до  $\sim 1020$  К, и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг полученных слитков в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  имели диаметр  $\sim 14$  мм и длину  $\sim 40$  мм, были гомогенными и однородными, что установлено с помощью микронзондового рентгеноспектрального, рентгеновского и дифференциального термического анализов (ДТА).

Для получения тригональной модификации после отжига проводили закалку полученных монокристаллов ледяной водой.

Поэлементный состав полученных монокристаллов определяли с помощью микронзондового рентгеноспектрального анализа на установке „Cameca-SX100“. Относительная погрешность определения компонентов составляла  $\pm 5\%$ .

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом рентгеновском аппарате ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Регистрацию термограмм проводили на установке, позволяющей вести запись зависимости  $\Delta T = f(T)$ , где  $T$  — температура,  $\Delta T$  — разность температур между исследуемым образцом и эталоном.

Тепловое расширение монокристаллов измеряли на кварцевом dilatометре в интервале 80–700 К. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образца. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Нагревание образцов проводили со скоростью  $\sim 5$  К/мин, что позволяло получать воспроизводимые результаты. Погрешность измерений составляла  $\pm 5\%$ .

Измерение температурной зависимости относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) указанных материалов проводили на образцах монокристаллов, ориентированных перпендикулярно и параллельно главной оси кристаллов со средними размерами  $3 \times 3 \times 12$  мм. Коэффициент теплового расширения рассчитывали по общеизвестной формуле [10].

### 3. Экспериментальные результаты

Результаты микронзондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных монокристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

**Таблица 1.** Рентгенометрические данные для кристаллов гексагональной модификации  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$

$2\theta$ , град	$d$ , Å	$2\theta$ , град	$d$ , Å	$hkl$	$I$ , %
эксперимент		расчет			
16.24	5.458	16.21	5.462	006	18
18.90	4.691	18.93	4.684	007	4
21.67	4.100	21.67	4.100	008	100
26.79	3.3249	26.76	3.3285	103	3
27.20	3.2757	27.18	3.2780	0.0.10	30
27.66	3.2225	27.70	3.2177	104	4
32.77	2.7308	32.76	2.7315	0.0.12	18
35.57	2.5217	35.56	2.5224	109	2
37.58	2.3914	37.58	2.3914	1.0.10	2
39.70	2.2684	39.70	2.2684	1.0.11	3
41.92	2.1532	41.93	2.1528	1.0.12	5
44.15	2.0495	44.17	2.0486	0.0.16	3
44.85	2.0191	44.85	2.0191	110	3
46.64	1.9457	46.64	1.9457	1.0.14	1
47.09	1.9282	47.09	1.9282	0.0.17	2
49.12	1.8532	49.12	1.8532	1.0.15	5
50.04	1.8212	50.04	1.8212	0.0.18	4
51.72	1.7659	51.72	1.7659	119	2
56.06	1.6391	56.06	1.6391	0.0.20	3
62.26	1.4901	62.26	1.4901	0.0.22	2
68.64	1.3661	68.66	1.3658	0.0.24	10
71.95	1.3112	71.95	1.3112	0.0.25	2
75.29	1.2611	75.31	1.2608	0.0.26	3
78.74	1.2143	78.75	1.2142	0.0.27	2
82.30	1.1705	82.29	1.1707	0.0.28	2
85.90	1.1305	85.91	1.1304	0.0.29	2
89.64	1.0927	89.65	1.0926	0.0.30	3
97.49	1.0246	97.52	1.0243	0.0.32	1
106.06	0.9641	106.05	0.9642	0.0.34	1

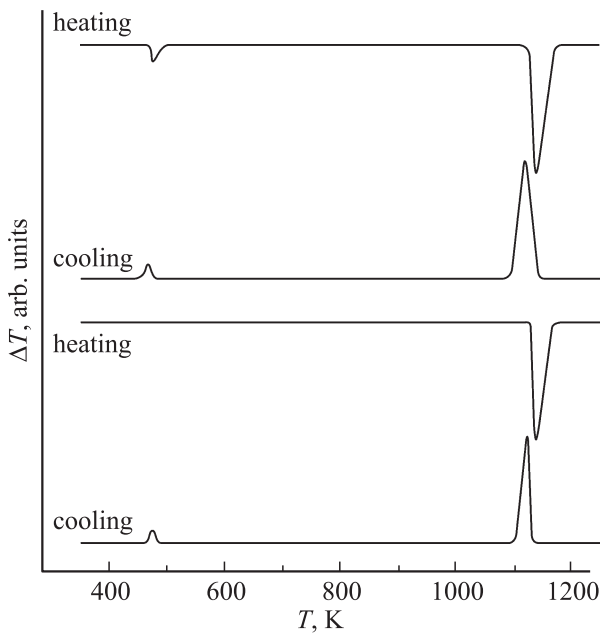
Углы отражения ( $2\theta$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ), относительные интенсивности рефлексов ( $I$ ), индексы Миллера плоскостей ( $hkl$ ) для кристалло соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  представлены в табл. 1 и 2. Там же приведены рассчитанные значения указанных величин. Как видно из табл. 1 и 2, имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными. Из таблиц также следует, что монокристаллы соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  в зависимости от способа охлаждения могут быть получены в двух структурных модификациях: гексагональной (при медленном охлаждении до комнатной температуры) и тригональной (при закалке монокристаллов).

Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны  $a = 4.038$  Å,  $c = 32.78$  Å для гексагональной модификации и  $a = 12.125$  Å,  $c = 46.04$  Å для тригональной. Полученные нами результаты удовлетворительно согласуются с известными литературными данными [1–3].

Термограммы соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  обеих структурных модификаций представлены на рис. 1. Видно, что на термограммах нагрева и охлаждения кристаллов

**Таблица 2.** Результаты рентгеновского анализа кристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  тригональной модификации

$2\theta$ , град	$d$ , Å	$2\theta$ , град	$d$ , Å	$hkl$	$I$ , %
эксперимент		расчет			
11.49	7.695	11.52	7.675	006	18
13.48	6.563	13.45	6.577	007	4
15.40	5.749	15.38	5.756	008	100
17.36	5.1038	17.33	5.1126	009	3
19.28	4.5996	19.26	4.6044	0.0.10	30
21.20	4.1873	21.21	4.1853	0.0.11	1
23.15	3.8388	23.16	3.8372	0.0.12	100
25.14	3.5392	25.12	3.5420	0.0.13	5
25.52	3.4874	25.50	3.4901	301	1
27.12	3.2852	27.11	3.2864	0.0.14	3
27.47	3.2412	27.49	3.2418	1.1.12	5
29.10	3.0661	29.08	3.0680	0.0.15	3
31.08	2.8751	31.05	2.8777	0.0.16	3
35.06	2.5573	35.05	2.5579	0.0.18	1
37.10	2.4211	37.08	2.4224	0.0.19	2
38.52	2.3351	38.54	2.3340	409	5
39.54	2.2772	39.50	2.2794	4.0.10/412	4
41.64	2.1671	41.65	2.1666	4.0.12	3
42.73	2.1143	42.76	2.1129	2.0.20	2
43.25	2.0902	43.22	2.0914	3.3.15	2
44.78	2.0222	44.80	2.0214	2.2.17	1
45.27	2.0014	45.26	2.0018	0.0.23	3
46.12	1.9665	46.13	1.9661	4.1.12	7
47.68	1.9057	47.68	1.9057	3.3.18	2
48.38	1.8797	48.38	1.8797	4.1.14	3
51.59	1.7701	51.57	1.7707	0.0.26	2
51.97	1.7580	51.98	1.7577	3.3.13	2
53.35	1.7161	53.36	1.7155	3.3.14	2

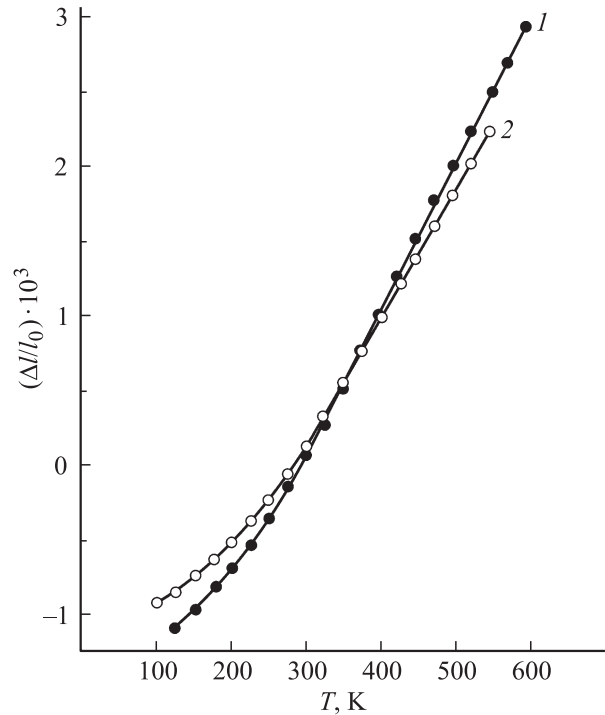


**Рис. 1.** Термограммы соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной (верхние кривые) и тригональной (нижние кривые) модификаций.

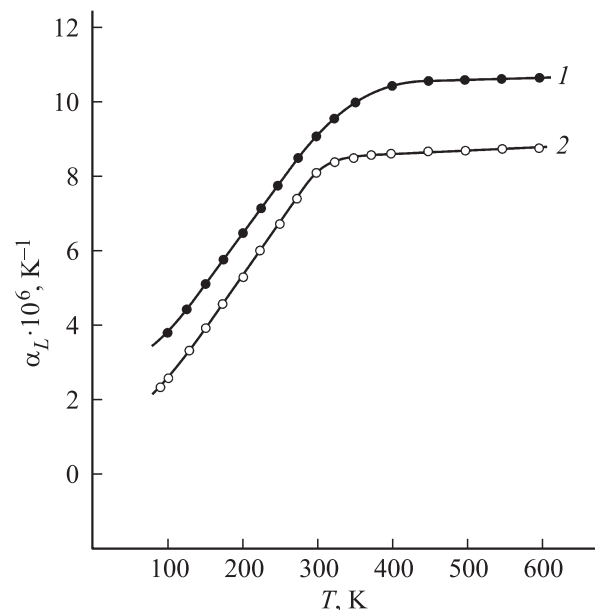
гексагональной модификации  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (верхние кривые) присутствуют два тепловых эффекта. Первый тепловой эффект наблюдается в интервале температур 487–498 К и соответствует переходу, при котором гексагональная структура трансформируется в тригональную, второй тепловой эффект, при  $T = 1145$  К, соответствует плавлению этого соединения. На термограмме нагрева тригональной модификации (нижние кривые) присутствует один тепловой эффект при  $T = 1145$  К (плавление соединения), на термограмме охлаждения — два эффекта, что свидетельствует о трансформации кристалла в гексагональную модификацию при медленном охлаждении.

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерений температурной зависимости относительного удлинения  $(\Delta l/l_0)$  и коэффициента линейного теплового расширения  $(\alpha_L)$  для монокристаллов тригональной модификации  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , ориентированных параллельно  $(\alpha_c)$  и перпендикулярно  $(\alpha_a)$  главной оси кристалла. Анализ полученных результатов показывает, что для исследованных монокристаллов характерна значительная анизотропия теплового расширения. Коэффициент теплового расширения вдоль оси  $c$   $(\alpha_c)$  больше, чем вдоль перпендикулярной оси  $a$   $(\alpha_a)$  при всех температурах измерения, т.е. кристаллическая решетка расширяется в направлении  $[001]$ . Наиболее значительные изменения коэффициентов теплового расширения характерны для интервала температур 80–280 К, после чего влияние температуры заметно снижается, и выше 300 К указанные величины изменяются незначительно. Такой характер анизотропии теплового расширения тригональной модификации  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  связан с особенностями кристал-

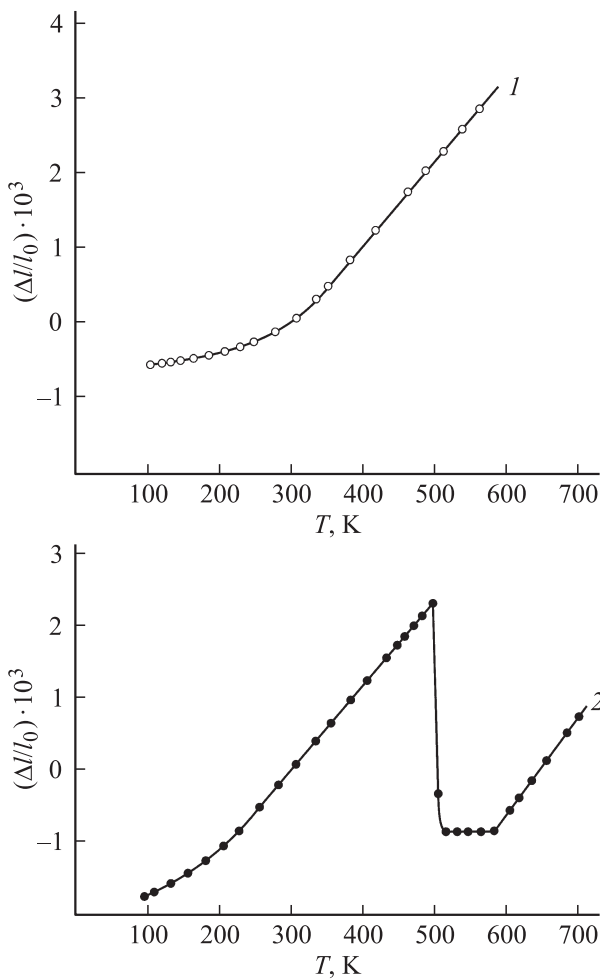
лической структуры этого соединения и указывает на более слабое межатомное взаимодействие вдоль главной оси кристалла. Полученные нами результаты для указанного соединения несколько отличаются от данных,



**Рис. 2.** Изменение относительного удлинения  $(\Delta l/l_0)$  для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  тригональной модификации параллельно (1) и перпендикулярно (2) главной оси кристалла.



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $(\alpha_L)$  для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  тригональной модификации параллельно (1) и перпендикулярно (2) главной оси кристалла.



**Рис. 4.** Изменение относительного удлинения  $(\Delta l/l_0)$  для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной модификации перпендикулярно (1) и параллельно (2) главной оси кристалла.

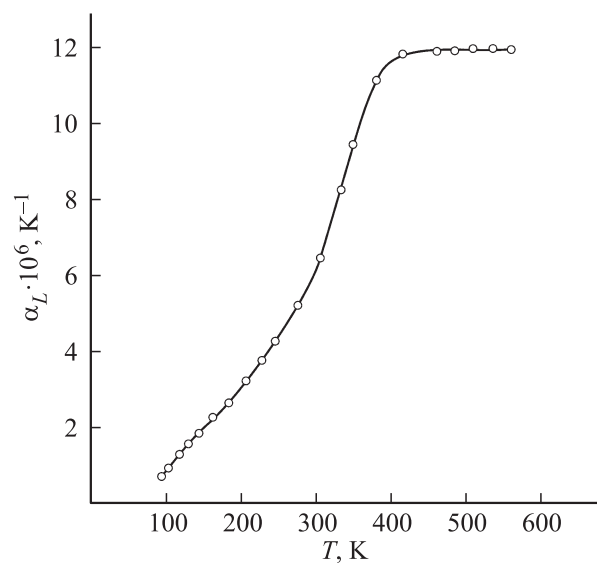
представленных в работе [11], что связано, по-видимому, с разными методиками измерения теплового расширения. В [11] тепловое расширение измеряли рентгеновским методом и, как указано в [10], рентгеновский и dilatометрический методы дают разные по физической сущности результаты. Рентгеновским методом определяют коэффициент теплового расширения кристаллической структуры, dilatометрическим — непосредственно материала.

На рис. 4 (кривые 1 и 2) представлены результаты измерений относительного удлинения  $\Delta l/l_0$  для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной модификации, ориентированных перпендикулярно и параллельно главной оси кристалла. Видно (рис. 4, кривая 1), что на указанной зависимости никаких особенностей не наблюдается,  $\Delta l/l_0$  увеличивается с ростом температуры.

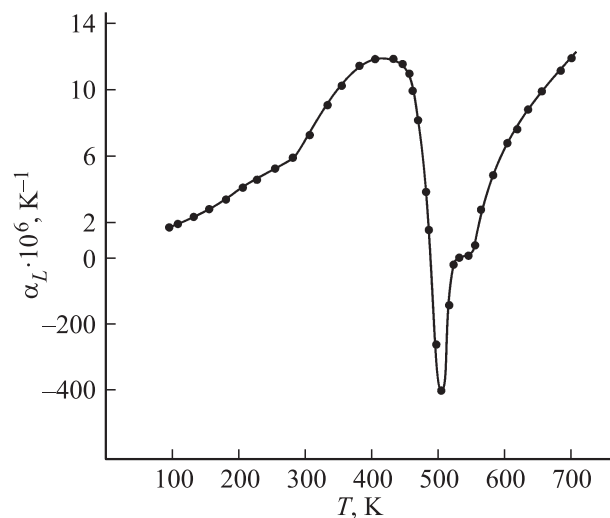
Изменение коэффициента теплового расширения монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , ориентированных перпендикулярно главной оси кристалла  $\alpha_a$  показано на рис. 5. Видно, что в интервале температур 90–400 К  $\alpha_a$  резко

увеличивается от  $\sim 0.8 \cdot 10^6$  до  $11.4 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ , после чего температура оказывает слабое влияние на величину коэффициента теплового расширения.

Иной характер поведения относительное удлинение проявляет для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , ориентированных параллельно главной оси кристалла  $\alpha_c$ . Видно, что  $\Delta l/l_0$  увеличивается с ростом температуры в интервале 90–494 К, затем в интервале температур 494–508 К резко падает до отрицательных значений, достигая минимума, после чего удлинение не изменяется вплоть до 600 К. Такой характер поведения относительного удлинения и коэффициента теплового расширения (рис. 6), вероятнее всего, связан с фазовым



**Рис. 5.** Температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $(\alpha_L)$  для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной модификации перпендикулярно главной оси кристалла.



**Рис. 6.** Температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $(\alpha_L)$  для монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной модификации параллельно главной оси кристалла.

переходом низкотемпературной (гексагональной) модификации соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  в высокотемпературную (тригональную) модификацию.

#### 4. Заключение

На монокристаллах  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  тригональной и гексагональной модификаций, выращенных методом Бриджмена (вертикальный вариант), впервые исследовано тепловое расширение dilatометрическим методом. Определены коэффициенты теплового расширения и построены их температурные зависимости. Установлено, что тепловое расширение обеих модификаций анизотропно. Для тригональной модификации коэффициент теплового расширения вдоль оси  $c$  больше коэффициента теплового расширения вдоль перпендикулярной ей оси  $a$ , т.е. кристаллическая решетка расширяется преимущественно в направлении  $[001]$ .

#### Список литературы

- [1] W. Hönle, G. Kühn, U.-C. Boehnke. Cryst. Res. Technol., **23**, 1347 (1988).
- [2] S.M. Wasim, C. Rincon, G. Marin. Phys. Status Solidi A, **194**, 244 (2002).
- [3] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ФТП, **36**, 1211 (2002).
- [4] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, B.Kh. Bairamov, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, M. Leon. Thin Sol. Films, **515**, 5763 (2007).
- [5] S.M. Wasim, C. Rincon, G. Marin. Phys. Status Solidi A, **194**, 244 (2002).
- [6] U.C. Boehnke, G. Kuhn. J. Mater. Sci., **22**, 1635 (1987).
- [7] S. Levchenko, M. Leon, G. Gurieva, R. Serna, J.M. Merino, E.J. Fridriech, E. Arushanov, I.V. Bodnar. Mat. Chem. Phys., **125**, 77 (2011).
- [8] G. Marin, R. Marquez, R. Guewara, S.M. Wasim, J.M. Delgado, C. Rincon, S. Perez. Jpn. J. Appl. Phys., **39-1**, 44 (2000).
- [9] J.M. Merino, S. Mahanty, M. Leon, R. Diaz, F. Rueda, J.L. Martin. Thin Solid Films, **361-362**, 70 (2000).
- [10] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [11] Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, А.М. Ковальчук. *Сб. докл. Межд. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела»* (Минск, 2005) т. 2, с. 132.

Редактор Л.В. Шаронова

### Thermal expansion anisotropy of $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ single crystals of two structure modifications

I.V. Bodnar

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Belarus

**Abstract** Heat expansion in the temperature interval of 80–700 K has been studied on crystals of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  of two crystal modifications (trigonal and hexagonal) grown by directional crystallization of the melt. Thermal expansion coefficients for both structural modifications have been calculated on the base of data obtained. It is established that the thermal expansion for the indicated modifications in the studied temperatures interval is anisotropic. For trigonal modification the thermal expansion coefficient in the direction of the  $c$  axis ( $\alpha_c$ ) is greater than in the direction along perpendicular to it the  $a$  axis ( $\alpha_a$ ). For hexagonal modification of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  the thermal expansion coefficient in the direction of  $c$  axis exhibits anomalous behavior: at first it increases with increase of temperature and then it decreases to a negative value achieving a minimum, then increases again. Such behavior of  $\alpha_c$  is connected with phase transformation of hexagonal modification of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  compound to trigonal one.