

УДК 621.315.592

## Тепловое расширение и теплопроводность твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

© И.В. Боднар, А.А. Феценко, В.В. Хорошко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь  
E-mail: chemzav@bsuir.by

Поступила в Редакцию 14 октября 2020 г.  
В окончательной редакции 19 октября 2020 г.  
Принята к публикации 19 октября 2020 г.

Исследованы тепловое расширение и теплопроводность монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ , выращенных методом Бриджмена. Установлено, что коэффициент теплового расширения с составом (с величиной  $x$ ) изменяется линейно, теплопроводность имеет минимум при эквимольном составе. По экспериментальным значениям коэффициента теплового расширения рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения. Показано, что с увеличением содержания в твердых растворах атомов серебра температура Дебая увеличивается, а среднеквадратичные динамические смещения атомов в кристаллической решетке уменьшаются.

**Ключевые слова:**  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , тепловое расширение, теплопроводность, температура Дебая, среднеквадратичное смещение атомов.

DOI: 10.21883/FTP.2021.02.50492.9534

### 1. Введение

Соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  относятся к группе дефектных полупроводников с концентрацией вакансий в катионной подрешетке 33 и 25% соответственно. Соединения кристаллизуются в кубической структуре шпинели, обладают  $n$ -типом проводимости, высокой радиационной стойкостью и не испытывают влияния со стороны посторонних атомов [1]. Эти кристаллы являются перспективными материалами для создания фотопреобразователей солнечного излучения, электрооптических модуляторов и других устройств микро- и нанoeлектроники [2–7].

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

### 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  выращивали методом Бриджмена по методике, описанной в работе [8]. Там же указаны состав полученных монокристаллов и их структура.

Измерения теплового расширения проводили на кварцевом dilatометре в интервале температур  $T = 80\text{--}550\text{ K}$  [9] на образцах монокристаллов со средними размерами  $10 \times 4 \times 3\text{ мм}$ . Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образца. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. В интервале температур  $80\text{--}300\text{ K}$  происходил естественный нагрев образца за счет испарения

жидкого азота со скоростью  $\sim 3\text{ K/мин}$ , в интервале температур  $300\text{--}550\text{ K}$  — со скоростью  $3\text{--}5\text{ K/мин}$ . Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты. Погрешность измерений составляла  $\pm 5\%$ .

Теплопроводность измеряли абсолютным методом [10] в интервале температур  $300\text{--}540\text{ K}$ . Образцы представляли собой параллелепипеды с размерами, аналогичными использовавшимся при измерении теплового расширения. Для создания теплового контакта между образцом, холодильником и нагревателем использовали серебряную пасту.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения ( $\alpha_L$ ) для соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и некоторых твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ . Видно, что как для исходных соединений, так и для твердых растворов на их основе  $\alpha_L$  в интервале  $80\text{--}190\text{ K}$  очень слабо изменяется с ростом температуры. Выше  $190\text{ K}$  наблюдается резкий рост  $\alpha_L$  вплоть до  $300\text{ K}$ , после чего температура на величину  $\alpha_L$  оказывает слабое влияние. Такое поведение коэффициента теплового расширения связано с изменением степени ангармонизма тепловых колебаний атомов в исследованных монокристаллах.

На рис. 2 представлены изотермы концентрационных зависимостей коэффициентов теплового расширения при различных температурах. Видно, что зависимости  $\alpha_L(x)$  при различных температурах носят линейный характер.

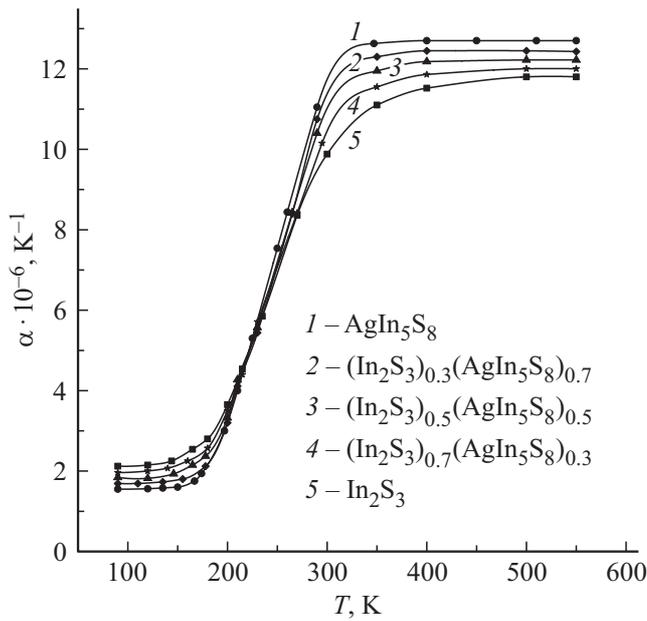


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения монокристаллов соединений In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и твердых растворов (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>.

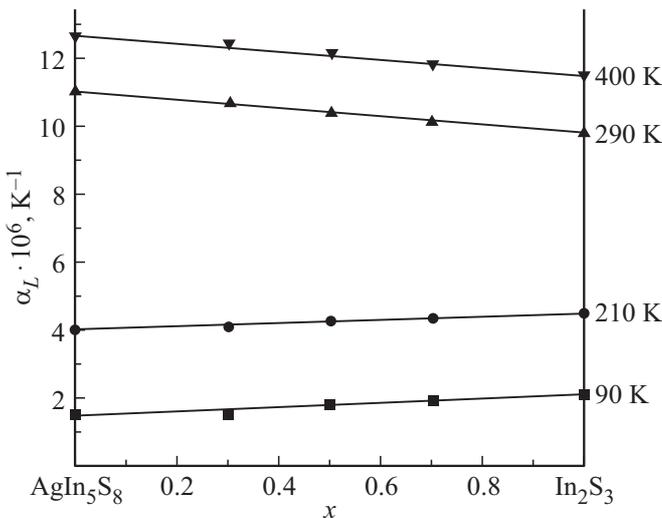


Рис. 2. Изотермы концентрационных зависимостей  $\alpha_L$  для твердых растворов (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>.

Полученные экспериментальные значения коэффициентов теплового расширения были использованы для расчета характеристических температур Дебая ( $\Theta_D^{\alpha_L}$ ) и среднеквадратичных динамических смещений атомов ( $\sqrt{u^2}$ ) по следующим соотношениям [11]:

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

где  $\alpha_L$  — коэффициент теплового расширения в K<sup>-1</sup>,  $M$  — средняя атомная масса в г,  $V$  — средний атомный

объем в см<sup>3</sup>,

$$\overline{u^2} = 4.3 \cdot 10^{-14} \frac{\left[ \frac{D(\Theta/T)}{\Theta/T} + \frac{1}{4} \right]}{M\Theta}, \quad (2)$$

где  $D(\Theta/T)$  — функция Дебая.

Результаты расчетов температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов для соединений In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и твердых растворов (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub> представлены на рис. 3 и 4. Видно, что с ростом температуры значения температуры Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов как в исходных соединениях, так и в твердых растворах увеличиваются. Такое поведение указанных величин свидетельствует об ослаблении химической связи в твердых растворах (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>.

На рис. 5 представлена температурная зависимость теплопроводности  $\kappa$  монокристаллов соединений In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> и твердых растворов (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>.

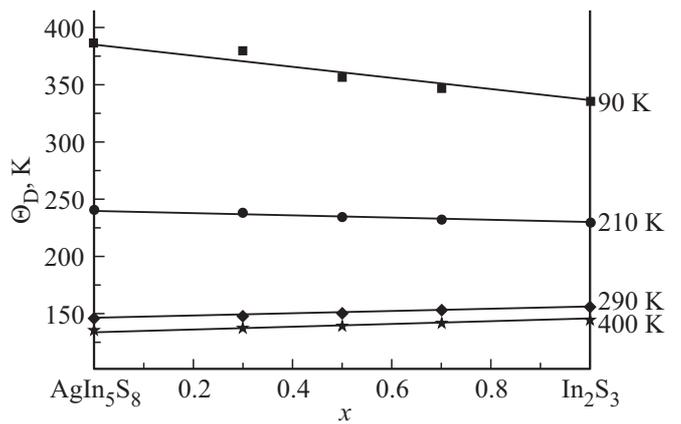


Рис. 3. Изменение температуры Дебая с составом (с  $x$ ) для твердых растворов (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>.

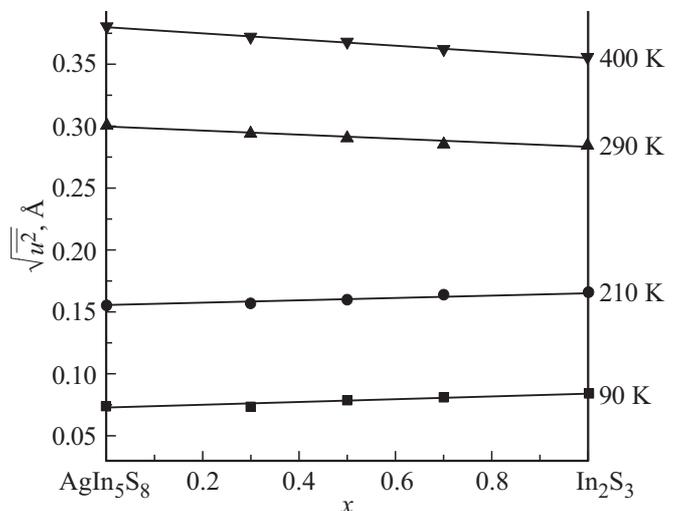
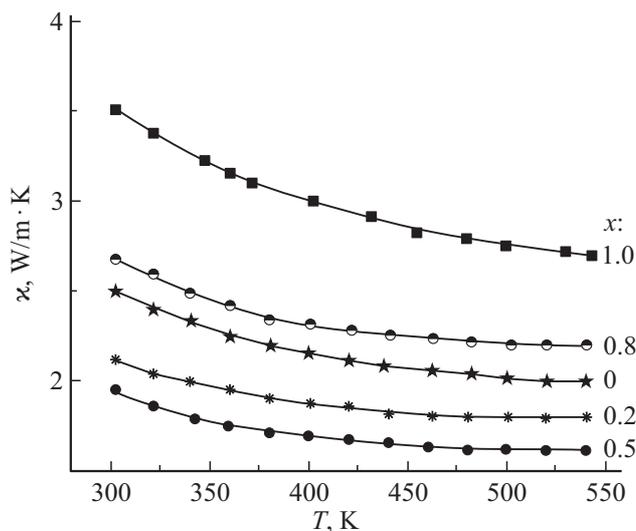
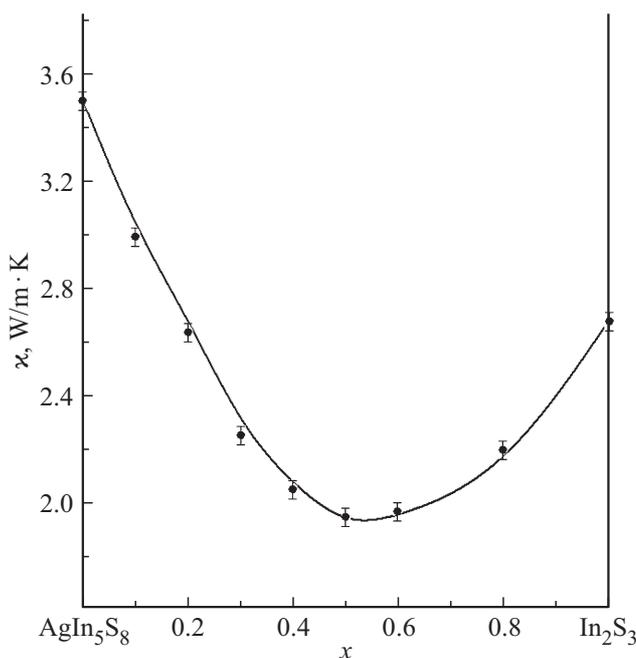


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичных смещений атомов с составом (с  $x$ ) для твердых растворов (In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>.



**Рис. 5.** Температурная зависимость теплопроводности для соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ .



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

Как следует из рисунка, в диапазоне температур  $T = 300\text{--}540$  К теплопроводность  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  имеет вид  $\propto T^{-n}$ , где  $n < 1$ . Следовательно, в этом диапазоне температур теплопроводность монокристаллов определяется преимущественно решеточным вкладом. Отличие показателя степени  $n$  от 1 свидетельствует о существенном влиянии дефектности монокристаллов на процессы теплопроводности, следствием чего является слабая зависимость  $\kappa$  от температуры.

На рис. 6 представлена концентрационная зависимость теплопроводности  $\kappa(x)$  для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ . Видно, что она имеет минимум, соответствующий среднему составу. Такое поведение теплопроводности (значительное снижение  $\kappa$  для твердых растворов по сравнению с исходными соединениями) связано не только с дефектностью монокристаллов, но и с нарушениями периодичности кристаллической решетки в твердых растворах из-за статистического распределения атомов по эквивалентным узлам. В твердых растворах, хотя атомы в кристаллической решетке занимают правильное положение в узлах, 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. В связи с этим твердые растворы можно рассматривать как переходные вещества между кристаллическим состоянием (сохранение кристаллической решетки) и аморфным (из-за наличия беспорядка в расположении атомов). Для твердых растворов максимальное разупорядочение соответствует среднему составу ( $x = 0.5$ ), поэтому и теплопроводность для них минимальна.

Для описания поведения теплопроводности твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  была использована квадратичная зависимость следующего вида:

$$\kappa(x) = \kappa_A + (\kappa_B - \kappa_A - c)x + cx^2, \quad (3)$$

где  $\kappa_A$  и  $\kappa_B$  — теплопроводности исходных соединений,  $c$  — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости  $\kappa$  для среднего состава ( $x = 0.5$ ), определяемый из выражения

$$c = 4\Delta\kappa(x = 0.5), \quad (4)$$

где  $\Delta\kappa = (\kappa_A + \kappa_B)/2 - \kappa(x = 0.5)$ .

Представленная концентрационная зависимость  $\kappa(x)$  для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  при  $T = 300$  К аналитически описывается следующим выражением:

$$\kappa(x) = 2.6 - 3.53x + 4.46x^2. \quad (5)$$

Расчетные значения  $\kappa(x)$  для твердых растворов на рис. 6 представлены сплошной линией. Видно, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными величинами.

#### 4. Заключение

Дилатометрическим методом исследовано тепловое расширение монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  в интервале температур  $80\text{--}550$  К. Рассчитаны коэффициенты теплового расширения ( $\alpha_L$ ) указанных монокристаллов. Показано, что  $\alpha_L$  как для исходных соединений, так и для твердых растворов слабо изменяется в интервале температур  $80\text{--}190$  К. Выше  $190$  К наблюдается резкий

рост  $\alpha_L$  вплоть до 300 К, после чего температура мало влияет на коэффициент теплового расширения. По полученным значениям  $\alpha_L$  рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения.

В интервале температур 300–540 К измерена теплопроводность монокристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов на их основе. Показано, что теплопроводность указанных монокристаллов с составом  $(c, x)$  имеет минимум для эквимольного состава.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T20MB-007).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [2] И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ю.Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **37**, 1346 (2003).
- [3] S. Sebentritt. *Solar Energy*, **77**, 767 (2004).
- [4] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **87**, 647 (2005).
- [5] T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 961 (2004).
- [6] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **32**, 1043 (1998).
- [7] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, И.В. Боднар, Т.Н. Ушакова. *ФТП*, **43**, 445 (2009).
- [8] И.В. Боднар, А.А. Фещенко, В.В. Хорошко. *ФТП*, **54**, 1350 (2020).
- [9] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [10] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [11] И.И. Францевич. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов* (Киев, Изд-во АН УССР, 1956).

Редактор Л.В. Шаронова

## Thermal expansion and thermal conductivity of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ solid solutions

I.V. Bodnar, A.A. Feshchenko, V.V. Khoroshko

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

**Abstract** Thermal expansion and thermal conductivity were investigated on single crystals of  $\text{In}_2\text{S}_3$  and  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  compounds and  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  solid solutions grown by the Bridgman method. It was found that the thermal expansion coefficient changed linearly with the composition (with  $x$ ), the thermal conductivity had a minimum for the equimolar composition. The experimental values of the thermal expansion coefficient were used to calculate the Debye temperatures and root-mean-square (rms) dynamic displacements. It was shown that with an increase in the content of silver atoms in the solid solutions, the Debye temperature increased and the rms dynamic displacements of atoms in the crystal lattice decreased.