

05;06;12

Тепловое расширение и теплопроводность твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220072 Минск, Белоруссия
e-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

(Поступило в Редакцию 10 июля 2002 г. В окончательной редакции 13 ноября 2002 г.)

На кристаллах твердых растворов, полученных методом Бриджмена, исследовано тепловое расширение и теплопроводность твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$. Установлено, что коэффициент теплового расширения с составом x изменяется линейно, теплопроводность — с минимумом для эквимольного состава. По экспериментальным значениям коэффициента рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения. Показано, что с увеличением содержания в твердых растворах атомов индия температура Дебая уменьшается, а среднеквадратичные динамические смещения атомов в кристаллической решетке увеличиваются.

Введение

Соединения CuInTe_2 , CuGaTe_2 , как и твердые растворы $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$, кристаллизуются в структуре халькопирита (пространственная группа $D_{2d}^{12}-142d$) и являются электронно-химическими аналогами соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1]. Такие их свойства, как отсутствие центра инверсии, высокая нелинейная восприимчивость, естественный фотоплексоризм и многие другие, делают эти полупроводники перспективными материалами для квантовой и твердотельной электроники [2–4]. Свойства указанных материалов ранее были изучены в работах [5–8].

В [9,10] нами были исследованы физико-химические и оптические свойства твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$. В данной работе впервые представлены результаты исследования электрических и теплофизических свойств кристаллов указанных твердых растворов.

Экспериментальная часть

Кристаллы тройных соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ выращивали методом Бриджмена (горизонтальный вариант). Металлические компоненты (в кварцевой лодочке) и теллур находились в разных частях вакуумированной кварцевой ампулы. Ампулу размещали в двухзонной горизонтальной печи. Температуру зоны с металлическими компонентами устанавливали 1100–1170 К (в зависимости от соединения или состава твердого раствора), температуру зоны, где находился теллур, повышали со скоростью ~ 100 К/ч до 1000 К, выдерживали 3 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию путем понижения температуры расплава со скоростью ~ 2 К/ч до 1000 К и при этой температуре осуществляли гомогенизирующий отжиг образовавшихся кристаллов в течение 500 ч. Полученные слитки твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ были крупноблочными с максимальным размером отдельных блоков $10 \times 4 \times 4$ мм.

Состав соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ определяли с помощью микронного рентгеноспектрального анализа, который проводили на рентгеновском микроанализаторе Camera-MBX. Результаты анализа представлены в табл. 1. Видно, что расчетные величины согласуются с экспериментальными данными.

Равновесность соединений и гомогенность твердых растворов устанавливали с помощью рентгеновского анализа. Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. На дифрактограммах, снятых с разных частей слитка как для соединений, так и твердых растворов, присутствовала система линий, соответствующая структуре халькопирита. По измеренным значениям углов дифракции рассчитывали межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки. Для соединения CuInTe_2 они равны $a = 6.184 \pm 0.002$ Å, $c = 12.371 \pm 0.005$ Å, для CuGaTe_2 $a = 6.024 \pm 0.002$ Å, $c = 11.924 \pm 0.005$ Å, что согласу-

Таблица 1. Результаты микронного рентгеноспектрального анализа соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворов $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$

x	Cu, at.%		Ga, at.%		In, at.%		Te, at.%	
	I	II	I	II	I	II	I	II
1.0	25.0	25.4	25.0	24.8	–	–	50.0	49.8
0.9	25.0	25.3	22.5	22.4	2.5	2.4	50.0	49.9
0.8	25.0	25.1	20.0	19.8	5.0	5.4	50.0	49.7
0.6	25.0	24.8	15.0	15.3	10.0	9.4	50.0	50.5
0.5	25.0	25.2	12.5	12.7	12.5	12.2	50.0	49.9
0.4	25.0	24.7	10.0	10.1	15.0	14.8	50.0	50.4
0.2	25.0	24.8	5.0	5.1	20.0	20.3	50.0	49.8
0.0	25.0	24.9	–	–	25.0	24.7	50.0	50.4

Примечание. I — расчет, II — эксперимент.

ется с данными [5–8]. Изменение указанных параметров с составом x осуществляется линейно (в соответствии с законом Вегарда).

О гомогенности твердых растворов $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$ судили по разрешению высокоугловых линий на дифрактограммах ($2\theta > 60^\circ$).

На выращенных кристаллах проведены измерения углеродного сопротивления (ρ) и эффекта Холла по стандартной методике [11,12]. Образцы со средним размером $6 \times 2 \times 1$ mm вырезали из слитков, полученных, как описано выше. В качестве контактов использовали серебро в виде пасты (контактол), которое вжигали при температуре 520 K в атмосфере водорода. Измерения проводили в вакууме при 300 K. Расчет электрических параметров проводили по формулам, приведенным в [11,12]. Для исключения паразитных эффектов проводились четыре измерения при двух направлениях тока через образец и магнитного поля. В соответствии с данными измерений удельного сопротивления и эффекта Холла на различных парах зондов можно заключить, что исследованные кристаллы являются электрически однородными. Разброс значений измеренных величин не превышает 4%.

Результаты и их обсуждение

Как показали измерения, все исследованные образцы обладали p -типом проводимости. Величина удельного сопротивления для кристаллов тройных соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ составляла $\rho = 1.5\text{--}10 \Omega \cdot \text{cm}$, подвижность $20\text{--}50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ при концентрации дырок $2\text{--}8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Следует отметить снижение подвижности (до $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) и увеличение концентрации носителей заряда ($8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) для средних составов твердых растворов ($x = 0.4\text{--}0.6$), что можно объяснить процессами рассеяния на дефектах кристаллической решетки.

На кристаллах тройных соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ проведены исследования теплового расширения. Указанные исследования проводили на кварцевом dilatометре, в котором тепловое расширение твердых тел измеряется относительно теплового расширения кварца [13]. Перед измерениями установку вакуумировали и заполняли инертным газом, что препятствовало разложению образца и его окислению. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Погрешность измерений не превышала 5%. Нагревание образцов проводилось со скоростью $3\text{--}5 \text{ K/min}$. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты. Измерение температурной зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) указанных материалов проводили на кристаллах со средним размером $3 \times 3 \times 8 \text{ mm}$.

На кривых температурной зависимости $\Delta l/l_0(T)$ как для тройных соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 , так и для твердых растворов на их основе в области фазового пе-

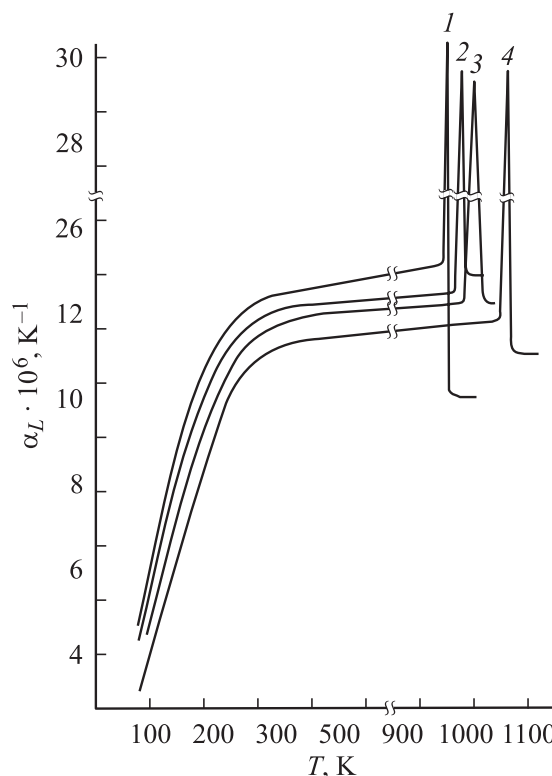


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения для тройных соединений CuInTe_2 (1), CuGaTe_2 (4) и твердых растворов $\text{CuGa}_{0.4}\text{In}_{0.6}\text{Te}_2$ (2), $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Te}_2$ (3).

рехода [9] наблюдается скачкообразное увеличение относительного удлинения ($\Delta l_{\alpha \rightarrow \beta}/l_0$). Температуры фазовых превращений для указанных веществ, полученные нами при исследовании теплового расширения, согласуются с результатами ДТА [9].

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (α_L) для тройных соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$. Видно, что как для соединений, так и для твердых растворов на их основе α_L линейно растет с увеличением температуры в интервале $80\text{--}290 \text{ K}$. Затем рост α_L замедляется вплоть до температуры фазового превращения. В области фазового превращения происходит λ -образное изменение коэффициента теплового расширения.

Таким образом, по данным ДТА [9] и по экспериментальным зависимостям $\alpha_L = f(T)$ можно заключить, что наблюдаемые в тройных соединениях CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворах $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ превращения являются фазовыми переходами первого рода, поскольку осуществляются они с тепловыми эффектами. Однако в отличие от типичных фазовых переходов первого рода, которые происходят при постоянной температуре, они близки к фазовым переходам второго рода, так как осуществляются они в интервале температур с λ -образным изменением α_L .

С другой стороны, известно, что в тройных соединениях $A^I B^{III} C_2^{VI}$ возможны два типа фазовых превращений [14], обусловленных катион-катионным и катион-анионным разупорядочениями. В работах [15,16] высокотемпературными рентгеновскими исследованиями было показано, что указанные тройные соединения в результате катион-катионного разупорядочения претерпевают переход из структуры халькопирита в структуру сфалерита. По аналогии с тройными соединениями $A^I B^{III} C_2^{VI}$ можно предположить, что в наблюдаемых твердофазных превращениях в твердых растворах $CuGa_{1-x}In_xTe_2$ также имеет место переход из структуры халькопирита в структуру сфалерита.

Физическую сущность происходящих твердофазных превращений в указанных веществах, которые являются переходами от упорядоченного, более низкосимметричного халькопирита к статическому, более высокосимметричному сфалериту, можно представить следующим образом. При катион-катионном разупорядочении, которое осуществляется в интервале температур 15–30 К, часть атомов в катионной подрешетке обменивается местами. До тех пор пока вероятность нахождения катионов в различных узлах неодинакова, эти узлы остаются неэквивалентными, структура не меняется и остается прежней (халькопирит). Но когда эти вероятности сравниваются и все узлы в катионной подрешетке становятся эквивалентными, структура халькопирита переходит в структуру сфалерита, а симметрия кристалла повышается. Для подтверждения высказанного была проведена закалка как соединений $CuInTe_2$, $CuGaTe_2$, так и твердых растворов $CuGa_{1-x}In_xTe_2$, нагретых выше температуры фазовых превращений, соответствующих катион-катионному разупорядочению, в жидкий азот. Ни для одного из указанных выше веществ не удалось зафиксировать высокотемпературную модификацию, соответствующую структуре сфалерита. Это также указывает на близость фазовых превращений к фазовым переходам второго рода, поскольку для таких переходов невозможно существование явлений перегрева или переохлаждения.

На рис. 2 представлены изотермы концентрационной зависимости коэффициентов теплового расширения. Видно, что α_L линейно увеличивается с ростом содержания в твердых растворах атомов галлия.

Полученные экспериментальные значения температур плавления и коэффициентов теплового расширения были использованы для расчета характеристических температур Дебая (Θ) и среднеквадратичных динамических смещений атомов ($\sqrt{\bar{u}}$) по следующим соотношениям [17,18]:

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

$$\Theta^{Tm} = 137 \cdot T_m^{1/2} / \bar{A}^{1/2} V^{1/3}, \quad (2)$$

$$\bar{u}^2 = 4.3 \cdot 10^{-14} [D(\Theta/T)/\Theta/T + 1/4] / \bar{A}\Theta, \quad (3)$$

где α_L — коэффициент теплового расширения, \bar{A} — средняя атомная масса, V — средний атомный объем,

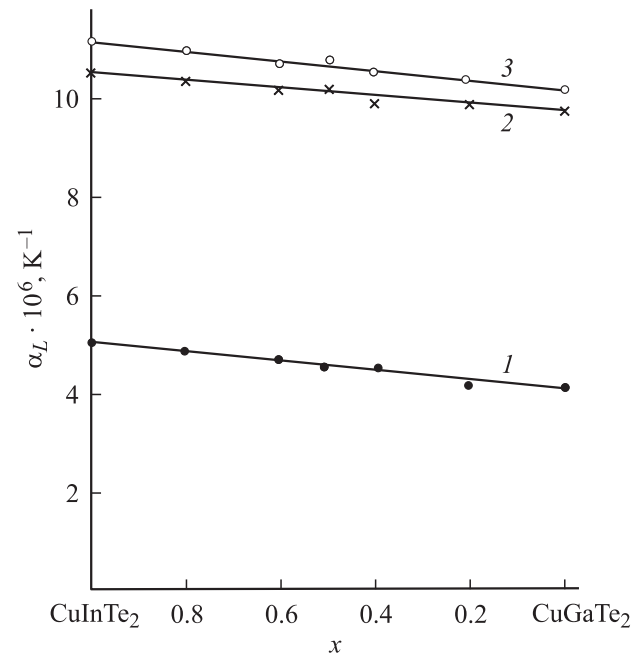


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента теплового расширения для твердых растворов $CuGa_{1-x}In_xTe_2$ при 100 (1), 300 (2), 600 К (3).

T_m — температура плавления, $D(\Theta/T)$ — функция Дебая.

Результаты расчетов представлены в табл. 2, из которой следует, что с увеличением содержания в твердых растворах атомов индия температура Дебая уменьшается, а среднеквадратичные динамические смещения атомов в кристаллической решетке растут. Такое поведение указанных величин свидетельствует об ослаблении химической связи в твердых растворах $CuGa_{1-x}In_xTe_2$ с ростом концентрации атомов индия.

Теплопроводность (χ) указанных соединений и твердых растворов на их основе измеряли абсолютным стационарным методом [19] в интервале температур 300–350 К на образцах, размеры которых указаны выше. Точность измерений 6%. Температурная зависимость χ для исследуемых материалов приведена на рис. 3. Для соединений теплопроводность в интервале 300–400 К

Таблица 2. Температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для соединений $CuInTe_2$, $CuGaTe_2$ и твердых растворов $CuGa_xIn_{1-x}Te_2$

Состав x	\bar{A}, g	V, cm^3	Θ_α, K	$\Theta_{пл}, K$	$\sqrt{\bar{u}}, \text{Å}$
0.0	108.4	17.9	163	165	0.214
0.2	106.1	17.6	166	168	0.210
0.4	103.9	17.3	171	171	0.207
0.5	102.8	17.1	173	173	0.206
0.6	101.6	17.0	175	175	0.205
0.8	99.4	16.7	179	180	0.202
1.0	97.1	16.4	185	185	0.198

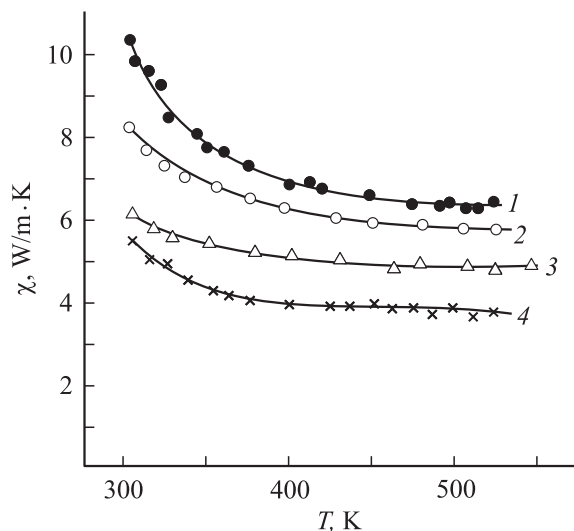


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности для твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$. $x = 0.0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 1.0 (4).

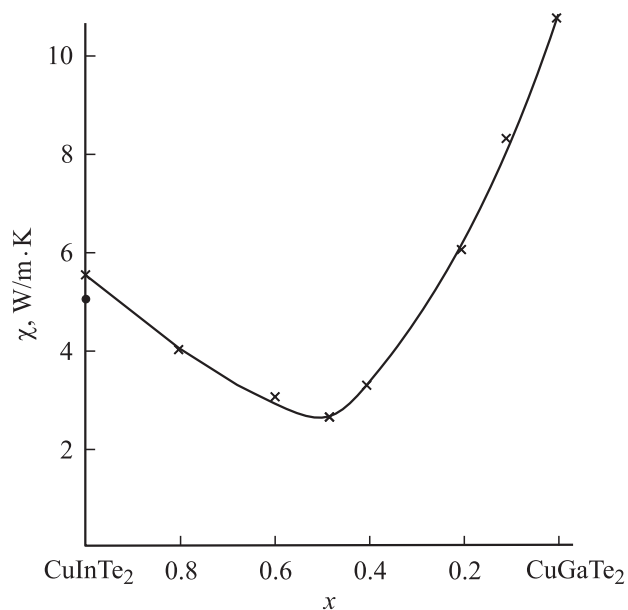


Рис. 4. Концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$.

изменяется пропорционально T^{-1} , что характерно для трехфононных процессов рассеяния. Полученный результат согласуется с теорией Паерлса, согласно которой при температурах выше температуры Дебая χ должна быть обратно пропорциональна температуре. При этом имеет место фонон-фононное рассеяние, при котором происходит обмен энергией между тремя фононами (трехфононные процессы). В результате таких процессов один фонон аннигилирует, появляются два новых либо два фонона аннигилируют и рождается третий. При более высоких температурах χ описывается выражением вида T^n , где $0 < n < 1$, что указывает на преобладание

при таких температурах процессов рассеяния на примесях и дефектах кристаллической решетки. Следствием этого является слабая зависимость χ от температуры. В твердых растворах для теплопроводности во всем интервале температур наблюдается степенная зависимость T^{-n} , что свидетельствует о преимущественном протекании процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$. Видно, что зависимость χ от состава x имеет минимум, соответствующий эквимолярному составу. Такое поведение χ (значительное снижение χ для твердых растворов по сравнению с исходными соединениями) связано с нарушениями периодичности кристаллической решетки в твердых растворах из-за статического распределения атомов по эквивалентным узлам. В твердых растворах атомы в кристаллической решетке хотя и 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 эквимолярному составу, поэтому и теплопроводность для них минимальна.

Заключение

На кристаллах тройных соединений CuInTe_2 , CuGaTe_2 и твердых растворах $\text{CuGe}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$, полученных методом Бриджмена, проведены измерения теплового расширения и теплопроводности. Установлено, что $\Delta l/l_0(T)$ как в тройных соединениях, так и в твердых растворах на их основе в области фазового превращения наблюдается скачкообразное увеличение относительного удлинения ($\Delta l_{\alpha \rightarrow \beta}/l_0$), α_L изменяется λ -образно. Показано, что коэффициент теплового расширения с составом x изменяется линейно, теплопроводность — с минимумом для эквимолярного состава.

Список литературы

- [1] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Химия, 1968. 265 с.
- [2] Diaz R., Merino J.M., Leon M. // J. Phys. D. 1995. Vol. 28. N 6. P. 1162–1167.
- [3] Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Боднарь И.В., Гременок В.Ф. // ФТП. 1999. Т. 33. № 7. С. 824–827.
- [4] V.F. Gremenok, R.W. Matrin, I.V. Bodnar et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 394. P. 24–49.
- [5] Kuhn B., Kaefer W., Fess K., Friemelt K. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1997. Vol. 162. N 2. P. 661–678.

- [6] Roy S., Guha P., Chaudhuri S., Pal A.K. // Phys. St. Sol. (a). 2002. Vol. 189. N 1. P. 209–221.
- [7] Essaleh L., Wasim S.M., Marin G., Choukri E., Galibert J. // Phys. St. Sol. (b). 2001. Vol. 225. N 1. P. 203–208.
- [8] Krustok J., Collan H., Hjelt H., Yakushev M.V., Hill A.E., Tomlinson R.D., Mändar H., Neumann H. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 8. N 12. P. 7867–7872.
- [9] Боднарь И.В., Викторов И.А., Забелина И.А. ЖНХ. 1993. Т. 38. № 5. С. 871–875.
- [10] Боднарь И.В., Забелина И.А. ЖПС. 1994. Т. 60. № 3–4. С. 320–323.
- [11] Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Сов. радио, 1974. 328 с.
- [12] Рембеза С.И. Методы измерения основных параметров полупроводников. Воронеж, 1989. 224 с.
- [13] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 291 с.
- [14] Палатник Л.С., Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П. // ФТТ. 1962. Т. 4. Вып. 9. С. 2365–2371.
- [15] Палатник Л.С., Рогачева Е.И. // ДАН СССР. 1967. Т. 174. № 1. С. 80–83.
- [16] Binsma J.J.L., Giling L.J., Bloem J. // J. Cryst. Growth. 1980. Vol. 50. N 2. С. 429–436.
- [17] Bodnar I.V., Korzun B.V., Chernyakova A.P. // Phys. St. Sol. (a). 1987. Vol. 101. N 2. P. 409–419.
- [18] Францевич И.И. Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов. Вып. 3. Киев: Изд-во АН СССР, 1956. 22 с.
- [19] Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.