

Аномалии теплового расширения и теплопроводности монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$

© И.В. Боднар, В.В. Хорошко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220072 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

Поступила в Редакцию 25 октября 2021 г.

В окончательной редакции 10 ноября 2021 г.

Принята к публикации 10 ноября 2021 г.

Методом Бриджмена из расплава выращены однородные монокристаллы $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ диаметром ~ 14 мм и длиной ~ 40 мм. Определен состав и структура полученных монокристаллов. Показано, что полученные монокристаллы кристаллизуются в гексагональной структуре. На ориентированных монокристаллах параллельно и перпендикулярно главной оси кристалла c исследована анизотропия теплового расширения и теплопроводности в интервале температур 80–650 К. Установлено, что на указанных монокристаллах, ориентированных параллельно главной оси кристалла наблюдаются аномалии теплового расширения и теплопроводности.

Ключевые слова: метод Бриджмена, монокристаллы, кристаллическая структура, тепловое расширение, теплопроводность.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52109.9759

1. Введение

Кристаллы $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ относятся к классу дефектных полупроводников с упорядоченными вакансиями. Указанные кристаллы образуются на квазибинарном разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при $n = 3$ [1–3], которые являются перспективными материалами для создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов с высокой радиационной стойкостью, для изготовления излучателей видимого и ИК диапазонов света и других приборов полупроводниковой и квантовой электроники [4–10].

В данной работе впервые представлены данные по исследованию анизотропии теплового расширения и теплопроводности монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ в интервале температур 80–650 К.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ были выращены методом направленной кристаллизации расплава в однозонной вертикальной печи (метод Бриджмена). Методика выращивания, состав и структура этих монокристаллов представлены в работе [11].

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа, выполненного на установке „Самеса-SX100“.

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывались на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Тепловое расширение монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ измеряли на кварцевом dilatометре в интервале темпера-

тур 80–650 К. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образца. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Нагревание образцов проводили со скоростью ~ 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 [12].

Исследование теплопроводности монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ проводили абсолютным стационарным методом в интервале температур 300–650 К [13]. Образцы представляли собой параллелепипеды, размеры которых указаны выше. Для создания теплового контакта между образцом, холодильником и нагревателем использовали серебряную пасту. Погрешность измерений составляла $\sim 8\%$.

3. Результаты и обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ присутствуют индексы отражения, характерные для гексагональной структуры. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные ме-

тодом наименьших квадратов по рефлексам, для которых $2\theta > 60^\circ$ равны: $a = 4.036 \text{ \AA}$, $c = 32.70 \text{ \AA}$.

На рис. 1 и 2 представлены результаты измерений температурной зависимости и изменения относительного удлинения $\Delta l/l_0$ для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных перпендикулярно и параллельно главной оси кристалла.

Из рис. 1 видно, что на зависимости $\Delta l/l_0$ монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных перпендикулярно главной оси кристалла в исследованном интервале температур, никаких особенностей не наблюдается. Относительное удлинение увеличивается с ростом температуры.

Иной характер поведения проявляет относительное удлинение для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных параллельно главной оси кристалла (рис. 2).

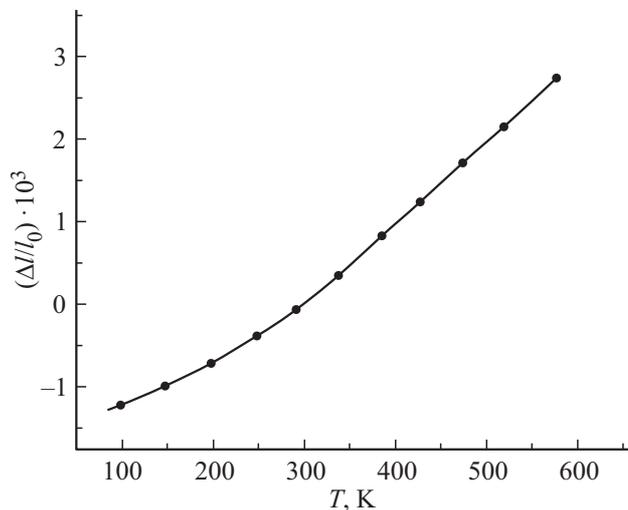


Рис. 1. Изменение относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ перпендикулярно главной оси кристалла.

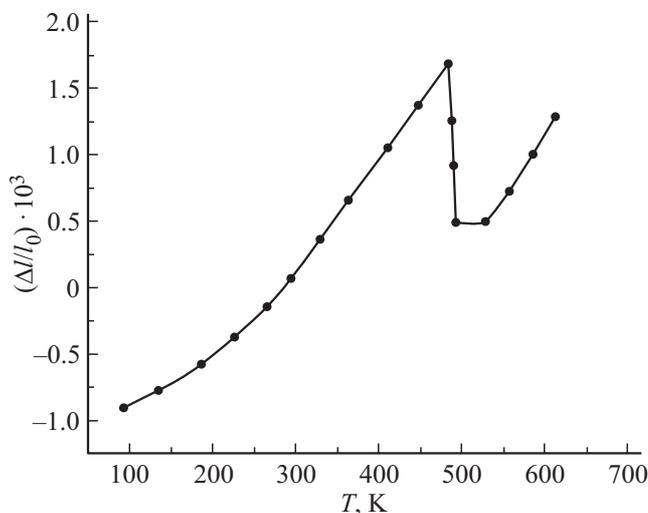


Рис. 2. Изменение относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ параллельно главной оси кристалла.

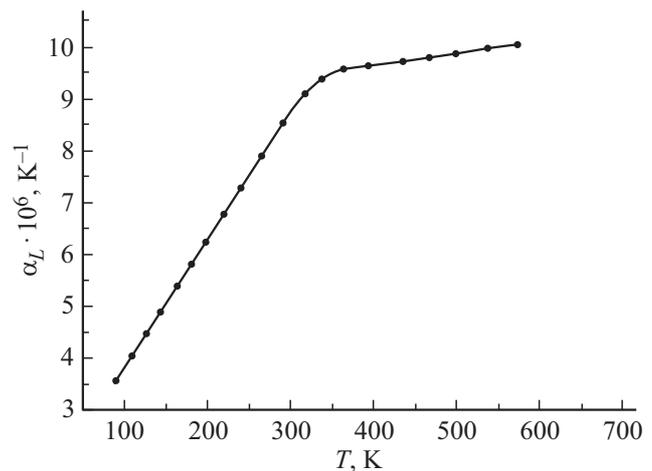


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (α_L) для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ перпендикулярно главной оси кристалла.

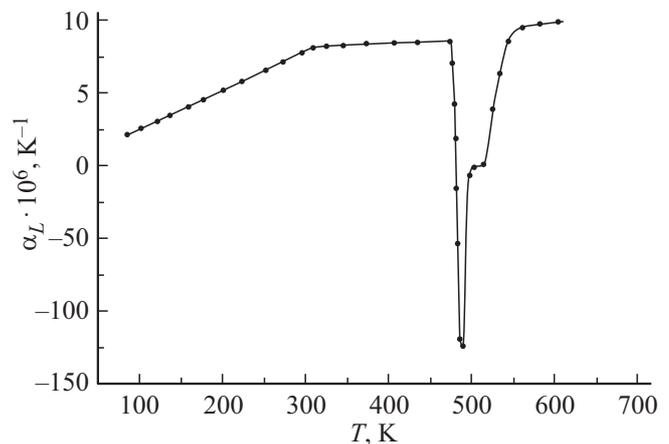


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (α_L) для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ параллельно главной оси кристалла.

Видно, что $\Delta l/l_0$ увеличивается с ростом температуры в интервале 90–485 К, затем резко падает в температурном интервале 485–490 К, достигая минимума, после чего удлинение не изменяется вплоть до 520 К, затем новый рост.

На рис. 3 и 4 показано изменение коэффициентов теплового расширения для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных перпендикулярно α_{\perp} и параллельно α_{\parallel} главной оси кристалла.

Из рис. 3 видно, что в интервале температур 90–350 К α_{\perp} резко возрастает от $\sim 3.5 \cdot 10^6$ до $9.5 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$, после чего температура оказывает слабое влияние на величину коэффициента теплового расширения.

На рис. 4 показано изменение коэффициента теплового расширения для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных параллельно главной оси кристалла (α_{\parallel}).

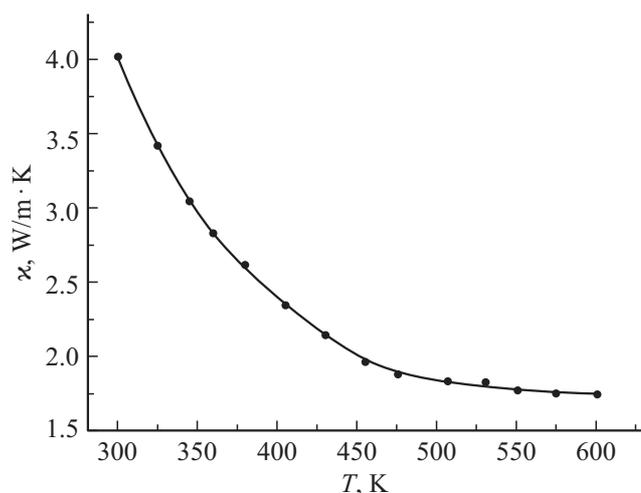


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности (χ) для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ перпендикулярно главной оси кристалла.

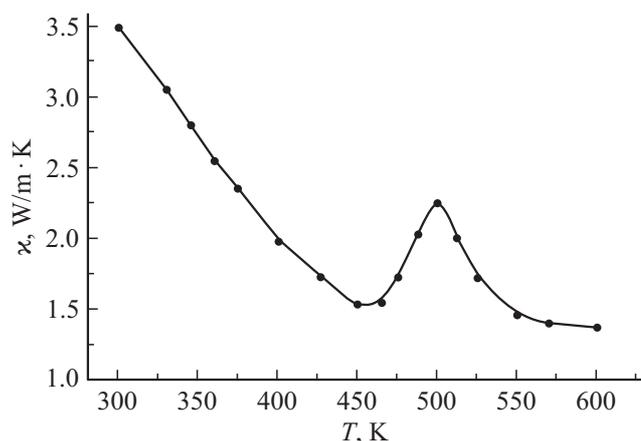


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности (χ) для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ параллельно главной оси кристалла.

Видно, что в интервале температур 90–475 К α_{\parallel} резко увеличивается от $\sim 2.3 \cdot 10^6$ до $8.65 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$, затем резко уменьшается до отрицательных значений, после чего снова начинается его рост. В интервале температур 504–509 К α_{\parallel} не изменяется, а затем начинается его новый рост. Такой характер поведения относительного удлинения и коэффициента теплового расширения связан, по-видимому, с фазовым переходом низкотемпературной (гексагональной) модификации в высокотемпературную (тригональную) модификацию.

Результаты исследования теплопроводности монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ представлены на рис. 5 и 6. Их особенностью является различный характер температурных зависимостей теплопроводности перпендикулярно χ_{\perp} и параллельно χ_{\parallel} главной оси кристалла.

Как следует из рис. 5, в зависимости теплопроводности для монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных

перпендикулярно главной оси кристалла, никаких особенностей во всем интервале температур не наблюдается. Теплопроводность описывается степенной зависимостью T^{-n} , где $0 < n < 1$, что свидетельствует о преимущественном протекании процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки. Следствием этого является слабая зависимость χ_{\perp} от температуры.

На рис. 6 представлена температурная зависимость теплопроводности монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$, ориентированных параллельно главной оси кристалла χ_{\parallel} . Видно, что на представленной зависимости наблюдается аномалия теплопроводности в интервале температур 480–500 К. Можно предположить, что это связано с фазовым переходом низкотемпературной (гексагональной) модификации в высокотемпературную (тригональную) модификацию (по аналогии с тепловым расширением, описанным выше).

4. Заключение

На монокристаллах $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ гексагональной структуры, выращенных методом Бриджмена (вертикальный вариант), впервые исследована анизотропия теплового расширения и теплопроводности в интервале температур 80–650 К.

Установлено, что на монокристаллах, ориентированных перпендикулярно главной оси s монокристалла, никаких аномалий не наблюдается во всем интервале температур. Для монокристаллов, ориентированных параллельно главной оси, наблюдаются аномалии как теплового расширения, так и теплопроводности, что связано, по-видимому, с фазовым превращением гексагональной структуры в тригональную.

Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках ГПНИ „Материаловедение, новые материалы и технологии“, Подпрограмма 8.1 „Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Hönle, G. Kühn, U.-C. Boehnke. Cryst. Res. Technol., **23** (10/11), 1347 (1988).
- [2] S.M. Wasim, C. Rincon, G. Marin. Phys. Status Solidi A, **194** (1), 244 (2002).
- [3] G. Marin, R. Marguez, R. Guewara, S.M. Wasim. Jpn. J. Appl. Phys., **39** (Suppl. 39-1), 44 (2000).
- [4] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, I. Molina. J. Appl. Phys., **93** (1), 780 (2003).

- [5] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ФТП, **36** (10), 1211 (2002).
- [6] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, B.Kh. Bairamov, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, M. Leon. Thin Sol. Films, **515** (15), 5763 (2007).
- [7] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ПЖТФ, **33** (3), 32 (2007).
- [8] L.D. Gulay, I.A. Ivashchenko, O.F. Zmiy, I.D. Olekseyuk. J. Alloys Compd., **384** (1/2), 121 (2004).
- [9] I.V. Bodnar, I.T. Bodnar, V.F. Gremenok, A.M. Kovalchuk, M. Leon. J. Cryst. Growth, **293** (2), 324 (2006).
- [10] I.V. Bodnar, D.V. Gorbachov, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud. Phys. Status Solidi C, **6** (5), 1133 (2009).
- [11] И.В. Боднар. Журн. неорганической химии, **55** (12), 2058 (2010).
- [12] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [13] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).

Редактор А.Н. Смирнов

Anomalies of thermal expansion and thermal conductivity of $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ single crystals

I.V. Bodnar, V.V. Khoroshko

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

Abstract Homogeneous single crystals of $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ with a diameter of ~ 14 mm and a length of ~ 40 mm were grown from the melt by the Bridgman method. The composition and structure of the obtained single crystals have been determined. It is shown that the obtained single crystals crystallize in a hexagonal structure. The anisotropy of thermal expansion and thermal conductivity in the temperature range 80–650 K has been investigated for oriented single crystals parallel and perpendicular to the main crystal axis in the temperature range 80–650 K.