

05;06;12

## Тепловое расширение и теплопроводность монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ , полученных методом движущегося растворителя

© И.В. Боднар, Л.В. Ясюкевич

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220027 Минск, Белоруссия  
e-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

(Поступило в Редакцию 13 октября 2004 г.)

Методом движущегося растворителя выращены монокристаллы твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ . Определен состав полученных кристаллов и их кристаллическая структура. Дилатометрическим методом измерено тепловое расширение указанных материалов и определены коэффициенты теплового расширения. Установлено, что коэффициенты теплового расширения с составом  $x$  изменяются линейно. Абсолютным методом измерена теплопроводность полученных кристаллов и построена ее концентрационная зависимость. Показано, что теплопроводность с составом  $x$  изменяется с минимумом для состава, близкого к эквимольному.

### Введение

$\text{CuInS}_2$  и  $\text{AgInS}_2$  относятся к тройным полупроводниковым соединениям типа I–III–VI<sub>2</sub>, большинство из которых кристаллизуется в структуре халькопирита. Указанные соединения обладают высоким коэффициентом поглощения ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) и прямыми межзонными переходами, что делает их перспективными материалами для создания на их основе светодиодов линейно поляризованного излучения, оптических фильтров и высокоэффективных фотопреобразователей [1–5]. Значительный практический интерес представляют и твердые растворы на основе этих соединений, поскольку в них можно плавно изменять различные физические параметры. Ранее, в работах [6,7], нами были изучены физико-химические свойства указанных материалов.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования теплового расширения и теплопроводности монокристаллов тройных соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$  и твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ , выращенных методом движущегося растворителя.

### Методика эксперимента

Предварительно соединения  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$  и твердые растворы  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$  синтезировали двухтемпературным методом (горизонтальный вариант) из элементарных компонентов (медь, серебро и индий марки В4, сера „ос.ч.“, дополнительно очищенная многократной пересублимацией) [7].

Полученные слитки были использованы для выращивания монокристаллов. Их растирали в порошок и загружали в графитизированные кварцевые ампулы внутренним диаметром 10–12 мм. В нижнюю часть ампулы помещали металлический индий в количестве 1.5–2.0 г, используемый в качестве растворителя. После

откачки ампулы ее помещали в вертикальную печь сопротивления с тремя независимыми зонами нагрева. Температуру верхней зоны поддерживали постоянной и равной 1150–1200 К, в зоне отжига —  $\sim 1020$ –1050 К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение 24 h, а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью  $\sim 0.18$ –0.26 мм/ч при градиенте температуры  $\sim 30$  К/см. После гомогенизирующего отжига температуру в печи понижали со скоростью  $\sim 5$  К/ч до 500 К и печь отключали от сети. Полученные по описанному методу монокристаллы имели диаметр 10–12 и длину до 50 мм, были гомогенными и однородными, что было установлено с помощью микрозондового рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав соединений и твердых растворов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа, который проводили на рентгеновском микроанализаторе JOEL. Результаты анализа представлены в таблице. Видно, что расчетные величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Равновесность соединений и гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Образцы для измерений готовили путем растирания кристаллов и последующей запрессовкой их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений в образцах, возникших при растирании кристаллов, проводили их отжиг при 650 К в течение 3 h.

### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что как тройные соединения  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$ , так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в структуре халькопи-

Результаты микронного рентгеноспектрального анализа тройных соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$  и твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$

$x$	Cu, mass%		Ag, mass%		In, mass%		S, mass%	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
0.0	—	—	37.61	37.84	40.03	39.67	22.36	22.06
0.2	4.57	4.48	31.05	31.20	41.31	41.50	23.07	22.82
0.4	9.45	9.50	24.05	23.93	42.67	42.79	23.83	23.78
0.6	14.65	14.57	16.58	16.49	44.12	44.22	24.65	24.72
0.8	20.22	20.30	8.58	8.46	45.68	45.77	25.52	25.47
1.0	26.20	26.15	—	—	47.35	47.80	26.45	26.05

рита. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о гомогенности выращенных кристаллов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны  $a = 5.523 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.125 \pm 0.005 \text{ \AA}$  для  $\text{CuInS}_2$  и  $a = 5.879 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.204 \pm 0.005 \text{ \AA}$  для  $\text{AgInS}_2$ , что согласуется с данными для кристаллов, полученных другими методами [8,9]. Изменение указанных выше параметров с составом  $x$  осуществляется линейно (в соответствии с законом Vegarda) и описывается следующими выражениями:

$$a = 5.523 + 0.356 \cdot x,$$

$$c = 11.125 + 0.079 \cdot x.$$

На кристаллах тройных соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$ , и их твердых растворах были проведены исследования теплового расширения. Эти исследования проводили на кварцевом dilatометре, в котором тепловое расширение твердых тел измеряется относительно теплового расширения кварца [10]. 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 вели со скоростью  $\sim 5 \text{ km/min}$ . Такие скорости позволяли получать воспроизводимые результаты. Измерение температурной зависимости относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) указанных материалов проводили на образцах монокристаллов, ориентированных параллельно ( $\alpha_{\parallel}$ ) и перпендикулярно ( $\alpha_{\perp}$ ) главной оси кристалла со средним размером  $10 \times 4 \times 3 \text{ mm}$ .

Коэффициент теплового расширения рассчитывали по соотношению

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \frac{dl}{dT}, \quad (1)$$

где  $l_0$  — начальная длина образца,  $dl/dT$  — изменение длины образца при нагревании на 1 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов твердого расширения ( $\alpha_L$ ) для соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$  и твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ . Анализ полученных результатов показывает, что тепловое расширение как для соединений, так и для твер-

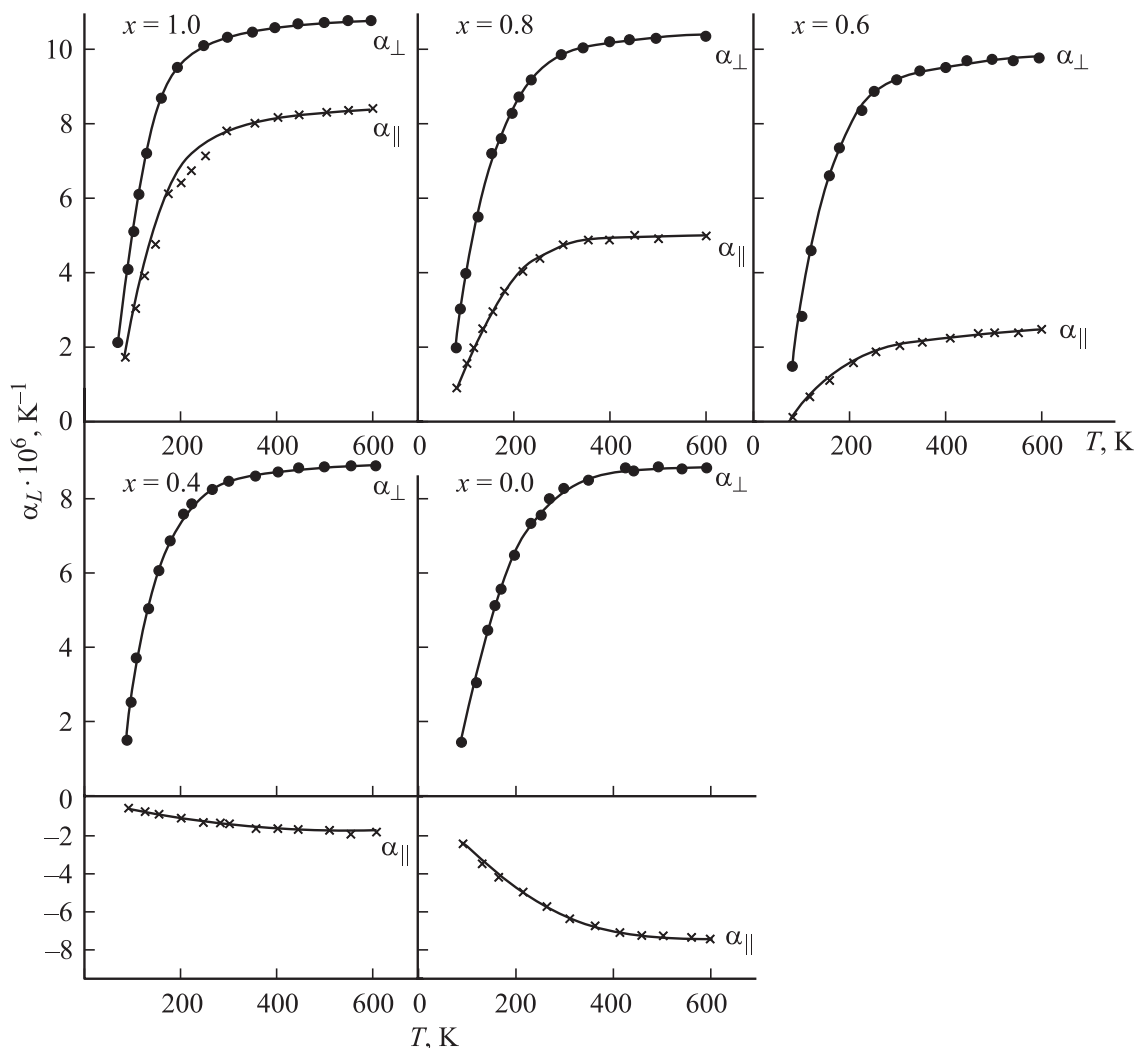
дых растворов на их основе анизотропно. Коэффициент теплового расширения  $\alpha_{\parallel} \ll \alpha_{\perp}$ . Для соединения  $\text{CuInS}_2$  и твердых растворов с  $x > 0.5$  оба коэффициента теплового расширения положительны, для  $\text{AgInS}_2$  и твердых растворов с  $x < 0.5$  коэффициент теплового расширения  $\alpha_{\perp}$  положителен,  $\alpha_{\parallel}$  отрицателен. Из рис. 1 видно, что оба коэффициента теплового расширения по абсолютной величине линейно растут с увеличением температуры в интервале 80–300 К. Выше 300 К их рост замедляется и слабо зависит от температуры. Такой вид температурной зависимости коэффициентов теплового расширения характерен и для других соединений типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и твердых растворов на их основе [11–13].

Концентрационные зависимости коэффициентов линейного расширения  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  при различных температурах представлены на рис. 2. Из приведенного рисунка видно, что указанные зависимости с составом  $x$  носят линейный характер. Отличие результатов, полученных в настоящей работе от данных работы [14], связано, по видимому, с разными методиками измерения теплового расширения. В [14] тепловое расширение измеряли рентгеновским методом, а как указано в [10], рентгеновский и dilatометрический методы определения КТР дают разные по физической сущности результаты. Рентгеновским методом определяют КТР кристаллической структуры, а dilatометрическим — непосредственно материала. Сказанным выше можно объяснить различие в поведении концентрационной зависимости коэффициентов теплового расширения  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$ .

Теплопроводность ( $\chi$ ) указанных соединений и их твердых растворов измеряли абсолютным стационарным методом [15] в интервале температур 300–550 К на образцах, размеры которых указаны выше. Точность измерений  $\sim 6\%$ . В этом методе количество тепла, прошедшего через образец, определяли по мощности нагревателя печи  $W = I \cdot V$ , а теплопроводность рассчитывали по выражению

$$\chi = W \cdot l / S \cdot \Delta T, \quad (2)$$

где  $l$  — расстояние между термопарами,  $S$  — поперечное сечение образца,  $\Delta T$  — температурный градиент.



**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения ( $\alpha_L$ ) для соединений  $CuInS_2$ ,  $AgInS_2$  и твердых растворов  $Cu_xAg_{1-x}InS_2$ .

На рис. 3 представлены температурные зависимости теплопроводности для соединений  $CuInS_2$ ,  $AgInS_2$  и твердых растворов  $Cu_xAg_{1-x}InS_2$ . Измеренная величина теплопроводности обусловлена решеточным вкладом, поскольку ее электронная составляющая, рассчитанная по соотношению Видемана–Франца не превышает 1% от измеренной величины.

Для соединений  $CuInS_2$ ,  $AgInS_2$  теплопроводность в интервале температур 300–400 К описывается степенной зависимостью  $T^{-1}$ , что характерно для трехфононных процессов рассеяния. Полученный результат согласуется с теорией Паерлса, согласно которой при температурах выше температуры Дебая  $\chi$  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 и появляются два новых, либо два фонона аннигилируют и рождается третий. При

более высоких температурах зависимость  $\chi$  описывается выражением вида  $T^{-n}$ , где  $0 < n < 1$ , что указывает на преобладание при таких температурах процессов рассеяния на примесях и дефектах кристаллической решетки. В твердых растворах  $Cu_xAg_{1-x}InS_2$  для теплопроводности во всем интервале температур наблюдается степенная зависимость  $T^{-n}$ , что свидетельствует о преимущественном протекании процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки. Следствием этого является слабая зависимость  $\chi$  от температуры.

На рис. 4 приведена концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов  $Cu_xAg_{1-x}InS_2$ . Видно, что  $\chi$  с составом  $x$  изменяется с минимумом, который расположен вблизи эквимолярного состава. Значительное снижение  $\chi$  для твердых растворов по сравнению с исходными соединениями связано с нарушениями периодичности кристаллической решетки в таких материалах из-за статистического распределения атомов по эквивалентным узлам. Хотя атомы в твердых

телах 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. С этой

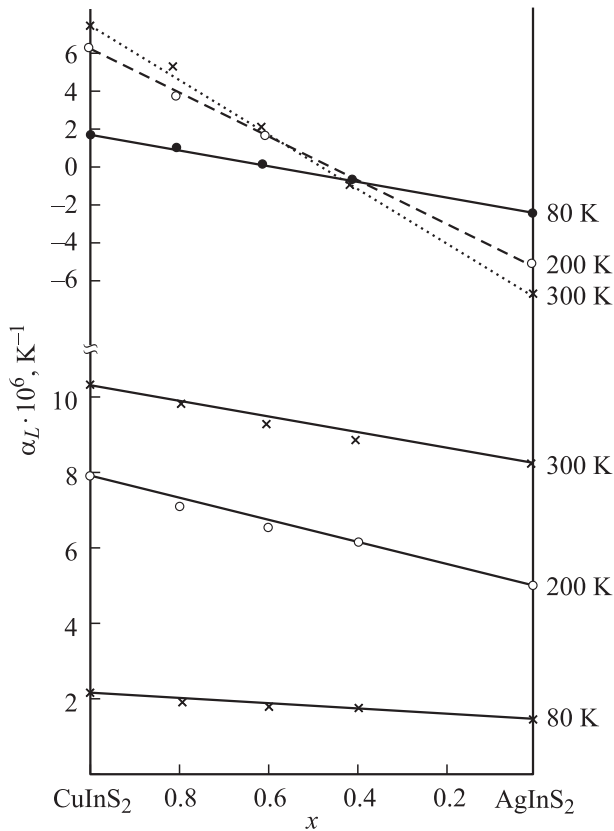


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов теплового расширения для твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ .

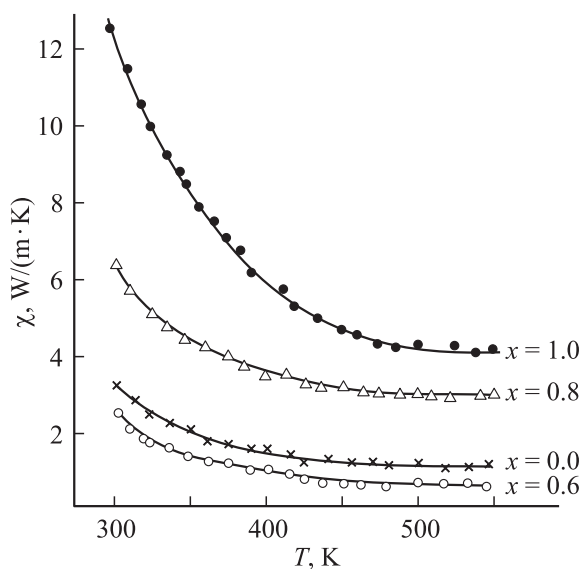


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности для соединений  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$  и твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ .

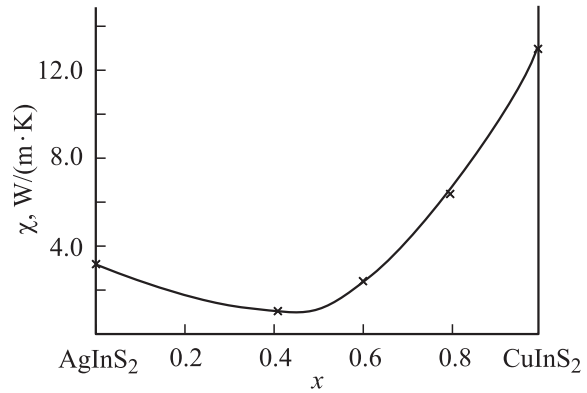


Рис. 4. Концентрационная зависимость теплопроводности для твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ .

точки зрения твердые растворы можно рассматривать как переходные между кристаллическим состоянием вещества, поскольку в них сохраняется кристаллическая решетка, и аморфным состоянием, так как для них характерен беспорядок в расположении атомов. Для твердых растворов максимальное разупорядочение соответствует эквимольному составу, поэтому и теплопроводность для них минимальна вблизи такого состава.

## Заключение

Методом движущегося растворителя выращены монокристаллы твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InS}_2$ , определен их состав и кристаллическая структура. На полученных кристаллах проведены измерения теплового расширения и теплопроводности. Установлено, что для твердых растворов с  $x > 0.5$  оба коэффициента теплового расширения положительны, для  $\text{AgInS}_2$  и твердых растворов с  $x < 0.5$  коэффициент теплового расширения  $\alpha_{\perp}$  положителен, параллельно  $\alpha_{\parallel}$  — отрицателен. Показано, что коэффициент теплового расширения с составом  $x$  изменяются линейно, теплопроводность с минимумом для состава, близкого к эквимольному.

## Список литературы

- [1] Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Химия, 1968. 265 с.
- [2] Рудь Ю.В., Паримбеков З.А. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 11. С. 2253.
- [3] Рудь Ю.В., Паримбеков З.А. // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 2. С. 281.
- [4] Mitchell K.W. // Appl. Rev. Mater. Sci. 1982. Vol. 12. N 2. P. 401–410.
- [5] Котус Т., Микин Дж. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. М.: Мир, 1988. 312 с.
- [6] Bodnar I.V., Korzun B.V., Yashukevich L.V. // J. Mater. Sci. 1998. Т. 33. N 2. P. 183–188.
- [7] Боднар И.В. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 1. С. 16–19.

- [8] *Abrahams G.S.C., Bernstein J.L.* // J. Chem. Phys. 1973. Т. 59. N 10. С. 5415–5422.
- [9] *Боднарь И.В., Орлова Н.С., Цырельчук И.Н.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 7. С. 899–904.
- [10] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 291 с.
- [11] *Боднарь И.В.* // ФТП. 2003. Т. 37. № 11. С. 1285–1289.
- [12] *Боднарь И.В.* Изв. АН СССР. // Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 4. С. 583–587.
- [13] *Vodnar I.V., Korzun B.V.* // Mater. Res. Bull. 1983. Т. 18. N 5. С. 519–523.
- [14] *Орлова Н.С., Боднарь И.В.* // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 9. С. 1084–1093.
- [15] *А.С. Охотин, А.С. Пушкарский, В.В. Горбачев.* Теплофизические свойства полупроводников. М.: Атомиздат, 1972. 200 с.