

УДК 536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ CuGaTe_2 И CuInTe_2 В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 300–800 К

© 2019 г. Ш. М. Исмаилов¹, З. А. Исаев², С. М. Оракова^{1, 2, *}, Х. Ш. Яхьяева²¹ФГБУН “Институт физики им. Х.И. Амирханова” ДНЦ РАН, г. Махачкала, Россия²ФГБОУ ВО “Дагестанский государственный аграрный университет им. М.М. Джамбулатова”, г. Махачкала, Россия

*E-mail: orakova.s@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 19.06.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

Измерена теплопроводность CuGaTe_2 и CuInTe_2 при высоких температурах (300–800 К). Проанализированы возможные механизмы переноса тепла. Общая теплопроводность рассматриваемых соединений в исследованном интервале температур полностью определяется теплопроводностью кристаллической решетки λ_p . Показано, что теплопроводность кристаллической решетки меняется с температурой быстрее, чем по закону $\lambda_p \sim T^{-1}$. Рассмотрены возможные причины отклонения теплопроводности кристаллической решетки от закона Эйкена.

DOI: 10.1134/S0040364419060115

ВВЕДЕНИЕ

Тройные полупроводниковые соединения типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ являются перспективными материалами для электронной техники. Широкое практическое использование этих материалов связано со сложной проблемой воспроизводимого синтеза совершенных моно- и поликристаллов [1]. Теплофизические свойства соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ по сравнению с соответствующими простыми (Si, Ge) и бинарными веществами ($A^{III} B^{VI}$ и $A^{III} B^V$) до настоящего времени изучены слабо.

Без точных знаний комплекса теплофизических свойств нельзя выполнить ни одной серьезной конструкторской и технологической разработки. Эти исследования интересны и с позиции фундаментального материаловедения, поскольку тепловые свойства, в частности теплопроводность и теплоемкость, являются структурно чувствительными и демонстрируют аномалии в температурной области изменения структуры, т.е. в области фазового перехода.

С учетом значимости исследования теплопроводности не только в научном, но и практическом отношении (для технологии синтеза моно- и поликристаллов с заданными свойствами) в настоящей работе продолжены исследования [2] тройных соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ в диапазоне температур 300–800 К.

Объектами исследования служили поликристаллические однофазные соединения CuGaTe_2 и CuInTe_2 .

В отличие от [2], в данной работе внесены изменения в конструкцию прибора для измерения теплопроводности. Перемычка из нержавеющей стали, соединяющая внутреннюю и внешнюю части измерительной ячейки, заменена отоженным асбестоцементным кольцом. Это позволяет разделить внутреннюю часть измерительной ячейки с основным нагревателем перемычкой (прослойкой) толщиной 1.5 мм из отоженного асбестоцементного материала, теплопроводность которого более чем на порядок меньше теплопроводности нержавеющей стали, что несомненно будет способствовать уменьшению неконтролируемых потерь с основного нагревателя и образца. Также проведен детальный анализ температурных зависимостей теплопроводности и возможных механизмов переноса тепла в CuGaTe_2 и CuInTe_2 в исследованном интервале температур. Выполнены расчеты по определению термоэлектрической эффективности соединений при 800 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез образцов производился методом прямого сплавления исходных компонентов особой чистоты (класс не ниже В3) в вакуумированных кварцевых ампулах с применением вибрационного перемешивания расплава при максимальных температурах и дальнейшим медленным охлаждением до комнатных температур. Соединения

Таблица 1. Некоторые характеристические параметры исследованных соединений при 300 К

Параметр	CuGaTe ₂	CuInTe ₂
$a, \text{Å}$	5.99	6.18
$c, \text{Å}$	11.91	12.39
c/a	1.99	12.39
$\rho \times 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	6.03, рентген 5.87, пикнометр 5.47 [3]	6.10, рентген 6.0, пикнометр 6.38 [3]
$\sigma \times 10^{-2}, \text{Ом}^{-1} \text{м}^{-1}$	40	14
$\alpha \times 10^6, \text{В/К}$	420	270
$\lambda, \text{Вт/(м К)}$	5.26 [2] 2.72 [3] 5.50, данная работа	4.35 [2] 2.93 [3] 5.44 [4] 4.40, данная работа
$\theta_{\text{д}}, \text{К}$	195 [5] 183 [3, 7]	160 [6] 167 [3]
$\beta \times 10^6, \text{К}^{-1}$	6.9 [3, 8]	8.60 [4] 9.29 [8] 6.60 [3]
$T_{\text{пл}}, \text{К}$	1143	1053

CuGaTe₂ и CuInTe₂ кристаллизуются в структуре халькопирита, которая является усложненной структурой сфалерита. Атомы в структуре халькопирита, так же как в структуре алмаза и сфалерита, образуют тетраэдрические связи. Координационное число остается равным 4.

Качество образцов контролировалось металлографическим, рентгеновским и дифференциально-термическим анализами. Плотность определялась пикнометрическим методом и сравнивалась с рассчитанной рентгеновским методом на основе параметров элементарной ячейки кристаллической решетки.

Результаты измерений параметров элементарной ячейки, плотности ρ , электропроводности σ , термоЭДС α , температуры Дебая $\theta_{\text{д}}$, температуры плавления $T_{\text{п}}$ и теплопроводности λ в сравнении с литературными данными при 300 К приведены в табл. 1.

Отмеченные в табл. 1 расхождения данных по теплопроводности разных авторов, по-видимому, обусловлены как различием в микроструктуре образцов, вызванным применением различных методов синтеза, так и степенью надежности использованных экспериментальных методик.

Измерения теплопроводности проводились абсолютным компенсационным методом плоского слоя в стационарном тепловом режиме, подробно описанном в [9]. Расчетная относительная ошибка измерения теплопроводности при максимальной температуре измерений $T > 800 \text{ К}$ не превышала $\pm 5.4\%$. Разброс эксперименталь-

ных точек по отношению к сглаженной кривой составлял $\pm 2\%$. Следует отметить, что в реальных условиях эксперимента при $T > 800 \text{ К}$ погрешность измерения может увеличиться до $\pm 6\%$ [9]. Данной методике решением ФГУП “СТАНДАРТ-ИНФОРМ” присвоено наименование “Методика ГСССД” (№ ГСССД-МЭ 66-89). Измерения электропроводности и термоЭДС проводились двухзондовым методом по компенсационной схеме на постоянном токе при двух его направлениях. Падение напряжения между зондами снималось алюминиевыми ветвями рабочих термопар.

ТермоЭДС измерялась между алюминиевыми и хромелевыми ветвями термопар, контактировавших с образцом. Решением уравнения для ЭДС каждой ветви термопары определялись абсолютные величины термоЭДС образца и термопары. Для термоЭДС термопары хромель–алюмель взяты табличные значения, которые вычитались из абсолютной величины термоЭДС. Эта методика позволяет проводить исследования термоэлектрических свойств материалов в широком диапазоне температур в твердом и жидком состояниях [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования теплопроводности двух пар образцов CuGaTe₂ и CuInTe₂ в интервале температур 300–800 К представлены на рисунке.

Измерения подтвердили наличие обнаруженных ранее в области температур выше 500 и 600 К аномалий на зависимостях $\lambda(T)$ CuGaTe₂ и CuInTe₂ соответственно, что, возможно, обусловлено

структурными фазовыми переходами халькопирит–сфалерит. Аналогичные особенности имеются и на политермах электропроводности $\sigma(T)$ и термоЭДС $\alpha(T)$ [2].

Теплопроводность исследованных соединений при 300 К была рассчитана по формуле Кейса

$$\lambda T = B \frac{T_{\text{пл}}^{3/2} \rho^{2/3}}{A_{\text{ср}}^{7/6}},$$

где B – эмпирическая постоянная (различна для кристаллов с разными типами химической связи), ρ – плотность, $A_{\text{ср}}$ – средний атомный вес.

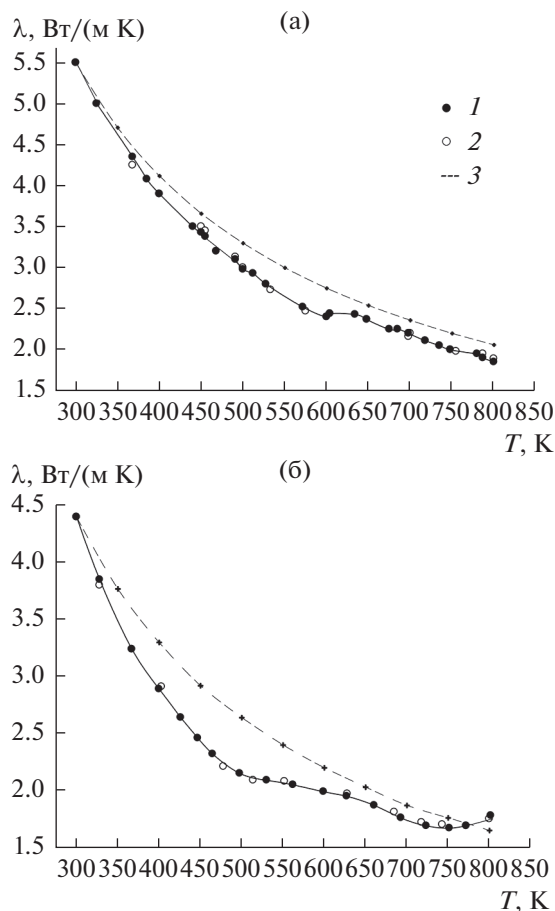
Экспериментальные данные по теплопроводности хорошо согласуются с рассчитанными по формуле при $B = 0.03$. Данное значение отличается от рекомендуемого Кейсом для кристаллов с “чисто” ковалентной связью значения $B = 0.13$. Причина этого, видимо, связана как с частично ионным характером химической связи в тройных соединениях CuGaTe_2 и CuInTe_2 , так и со сложностью их кристаллической структуры.

Детальный анализ температурных зависимостей теплопроводности с выделением электронной и решеточной составляющих показал, что общая теплопроводность λ в исследованном интервале температур полностью определяется теплопроводностью кристаллической решетки $\lambda_{\text{р}}$. Из данных о знаке термоЭДС и температурных зависимостей электропроводности соединений CuGaTe_2 и CuInTe_2 можно заключить, что они являются примесными полупроводниками p -типа проводимости. Только для CuInTe_2 при температурах выше 650 К наблюдается начало перехода к собственной проводимости [2].

Из-за низких значений электропроводности (порядка $14\text{--}50 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) электронная составляющая теплопроводности, вычисленная по соотношению Видемана–Франца $\lambda_{\text{эл}} = 2(k/e)\sigma T$ для невырожденного случая, мала и не превышает $\pm 3\%$ от общей λ при максимальных температурах эксперимента.

Для соединения CuInTe_2 в области температур выше 600 К наблюдается уменьшение общей теплопроводности, переходящее в дальнейший слабый рост после достижения минимума. При высоких температурах (выше 650 К), видимо, начинает играть роль перенос энергии парами электрон–дырка. Подтверждением этого предположения служит тот факт, что в том же интервале температур, как было сказано выше, характер изменения термоЭДС и электропроводности свидетельствует о начале собственной проводимости в CuInTe_2 [2, 4].

Следует отметить, что температурные зависимости теплопроводности CuGaTe_2 и CuInTe_2 качественно соответствуют теории. Однако, соглас-



Температурные зависимости общей теплопроводности соединений CuGaTe_2 (а) и CuInTe_2 (б) в интервале 300–800 К: 1 – образец № 1, 2 – № 2, 3 – $\lambda_{\text{ф}} \sim T^{-1}$.

но выполненным расчетам в области температур выше дебаевской, произведение $\lambda_{\text{р}}T$ не остается постоянным, а слабо падает. При комнатной температуре эта величина для CuGaTe_2 и CuInTe_2 составляет 1650 и 1320 Вт/м соответственно и с повышением температуры падает. Так, при 400 К $\lambda_{\text{р}}T = 1612$ и 1208 Вт/м, а при 500 К уменьшается до 1560 и 1115 Вт/м, т.е. $\lambda_{\text{р}}$ изменяется с температурой быстрее, чем по гиперболическому закону T^{-1} . Решеточная теплопроводность, согласно проведенным расчетам, для CuGaTe_2 (до 600 К) падает по закону $\lambda_{\text{р}} \sim T^{-1.22}$, а для CuInTe_2 (при 500 К) – $\lambda_{\text{р}} \sim T^{-1.39}$. Максимальное отклонение от закона T^{-1} составляет для CuGaTe_2 $\sim 11\%$ при 600 К и CuInTe_2 $\sim 21\%$ при 500 К, поскольку электронная составляющая теплопроводности в исследованном интервале температур пренебрежимо мала. Обнаруженные отклонения зависимостей $\lambda_{\text{р}}(T)$ от закона T^{-1} , по-видимому, можно связать с высокой степенью чистоты исследованных соединений, когда дополнительное теплосо-

противление за счет многофононных процессов не маскируется другими механизмами рассеяния носителей энергии [7].

Отклонение показателя степени n в зависимости $\lambda_p \sim T^{-n}$ от единицы характерно и для других соединений группы $A^{III}B^V$, а также для элементарных полупроводников Ge и Si, сходных по структуре и типу химической связи с исследованными тройными соединениями $CuGaTe_2$ и $CuInTe_2$. Начиная с Холланда, целый ряд теоретических работ был посвящен объяснению этого факта [7]. Холланд полагает, что усиление зависимости фононной теплопроводности от температуры при не слишком высоких температурах можно объяснить особенностями спектра в соответствующих материалах. Поскольку граничные частоты продольных и поперечных акустических ветвей в полупроводниках $A^{III}B^V$ (как в Ge и Si) значительно различаются между собой. Поэтому необходимо принимать во внимание различие температур Дебая для продольных и поперечных ветвей акустического спектра, т.е. представлять полную решеточную теплопроводность в виде суммы двух составляющих, обусловленных поперечными и продольными фононами.

В [10] отклонение n от единицы связывается с возможной зависимостью постоянной Грюнайзена γ от температуры. Обычно при расчете теплопроводности, обусловленной ангармоническим рассеянием, используется формула Лейбфиды—Шлемана. Параметр Грюнайзена γ определяется сопоставлением экспериментальных данных теплопроводности с рассчитанными по формуле. Проведенные расчеты (при $T = 300$ К) показали, что для удовлетворительного согласия теории с экспериментом параметр Грюнайзена для тройных соединений $CuGaTe_2$ и $CuInTe_2$ необходимо принять равным $\gamma = 0.60$.

Следует также отметить, что средние значения γ , определенные разными способами для полупроводников группы $A^{III}B^V$, а также Ge и Si, сходных по структуре и типу химической связи с исследованными соединениями, равны 0.67 и 0.63 соответственно.

Поскольку точный расчет времени релаксации ангармонического рассеяния не выполнен, то представляется целесообразным сравнить теплопроводность группы веществ с алмазоподобной структурой и попытаться выявить причину расхождения теории с экспериментом. Авторы [10], построив зависимость параметра Грюнайзена от отношения масс атомов, входящих в элементарную ячейку алмазоподобных соединений, показали, что расхождение между теорией и экспериментом увеличивается по мере приближения этого отношения к единице и почти максимально для InSb, Ge и Si. Одновременно изменяется и характер фононного спектра. Так, по мере умень-

шения отношения масс и приближения его к единице частоты оптических ветвей приближаются к граничной частоте продольной акустической ветви, т.е. процессы оптико-акустического рассеяния становятся более вероятными. К такому же мнению пришли и авторы работы [11].

Таким образом, учет оптических фононов в фонон-фононном рассеянии позволяет качественно объяснить температурный ход $\lambda(T)$ для рассматриваемых тройных соединений. Полная теплопроводность может быть представлена в виде суммы двух слагаемых, одно из которых обусловлено акустическими фононами λ_A , а другое — оптическими λ_O .

Суммарная величина $\lambda(T)$ будет иметь зависимость T^{-1} в широком интервале температур только в том случае, если λ_O не является пренебрежимо малой, т.е. если скорости оптических фононов сравнимы со скоростями акустических. В противном случае, остается только зависимость $\lambda_p \sim T^{-n}$, $n > 1$ (переходящая при высоких температурах T , когда $T > \hbar\omega_{\max}$, в T^{-1}).

В связи с вышеизложенным можно предположить, что тройные соединения $CuGaTe_2$ и $CuInTe_2$ относятся, как и их аналоги с алмазоподобной структурой, к веществам, в которых оптические фононы участвуют в рассеянии как несущие тепло акустические фононы. Проведение количественного анализа влияния оптико-акустического рассеяния на теплопроводность не представляется возможным из-за отсутствия подробных сведений о фононном спектре, в частности о характере дисперсии оптических ветвей.

Результаты расчетов по определению термоэлектрических эффективности $Z = \alpha^2\sigma/\lambda$ и добротности ZT соединений при 800 К представлены в табл. 2. Термоэлектрическая эффективность и добротность исследованных соединений сравнимы с таковыми для соединений Cu_2Se , Cu_2Te и силицидов железа $FeSi_2$, считающихся перспективными материалами для термоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую [12].

Таблица 2. Термоэлектрические характеристики исследованных соединений при 800 К (проводимость p -типа)

Параметры	$CuGaTe_2$	$CuInTe_2$
$\alpha \times 10^6$, В/К	406	408
$\sigma \times 10^{-2}$, Ом $^{-1}$ м $^{-1}$	54	30
λ , Вт/(м К)	1.75	1.65
$Z \times 10^3$, К $^{-1}$	0.51	0.42
ZT	0.41	0.34

Термоэлектрические свойства p -CuGaTe₂ в зависимости от концентрации носителей заряда и от температуры изучены в [13, 14]. Авторы работы [13] получили значение ZT при 950 К для концентрации дырок $[p] = 3.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, равное 1.69, что подтверждает высокое значение добротности ($ZT = 1.4$), полученное в [14]. Из данных этих работ следует, что p -CuGaTe₂ является перспективным материалом для термоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую.

Следует отметить, что полученные здесь данные по теплопроводности p -CuGaTe₂ как по характеру температурной зависимости, так и по абсолютной величине хорошо согласуются с результатами работ [13, 14] в интервале температур 450–800 К (т.е. данные по λ практически ложатся на одну кривую с точностью ± 2 –3%).

В области комнатных температур (300–450 К) наблюдается расхождение данных λ по абсолютной величине. Это расхождение, по-видимому, обусловлено как различием в микроструктуре образцов, вызванным различием методов синтеза, так и различным вкладом носителей заряда в общую λ .

Однако необходимо отметить, что факт согласия результатов исследования λ p -CuGaTe₂ в области высоких температур (450–800 К) свидетельствует о надежности полученных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны термоэлектрическая эффективность и добротность CuGaTe₂ и CuInTe₂ в области температур 450–800 К. Результаты настоящей работы показывают, что усложнение структуры при переходе от элементарных к бинарным и далее к тройным полупроводниковым соединениям, т.е. преобразование структуры сфалерита в структуру халькопирита, сохраняет особенности фоновой спектра соединений, которые влияют на появление более сильной зависимости решеточной составляющей теплопроводности, чем T^{-1} . Полученные результаты представляют научный интерес для выяснения природы данного эффекта в кристаллах со структурой халькопирита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 224 с.
2. Исаев З.А. Исследование термоэлектрических свойств соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ в твердом и жидком состояниях. Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Махачкала: ДГУ им. В.И. Ленина, 1972. 15 с.
3. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Спр. Киев: Наукова думка, 1975. 703 с.
4. Петров В.М., Штрум Е.Л. Теплопроводность и химическая связь соединений ABX_2 // ФТТ. 1962. Т. 4. № 6. С. 1442.
5. Петров В.М., Баланевская А.Е., Харахфин Ф.Ф., Бергер Л.И. Оптические и фотоэлектрические свойства ряда соединений типа $A^I B^{III} C_2^{VI}$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1966. Т. 2. № 10. С. 1874.
6. Бергер Л.И., Петров В.М. Оптические и фотоэлектрические свойства $CuInTe_2$, $CuAlTe_2$ и $AgAlTe_2$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т. 6. № 7. С. 1348.
7. Могилевский Б.М., Чудновский А.Ф. Теплопроводность полупроводников. М.: Наука, 1972. 536 с.
8. Новыкова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 289 с.
9. Исмаилов Ш.М. Теплопроводность некоторых кристаллических и стеклообразных полупроводников и их расплавов. Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Ленинград: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1978. 17 с.
10. Steigmeir E.F., Kudman I. Acoustical-Optical Phonon Scattering in Ge, Si, and III-V Compounds // Phys. Rev. 1966. V. 141. Iss. 2. P. 767.
11. Логачев Ю.А., Васильев Л.Н. Температурная зависимость фоновой теплопроводности Ge, Se и $A^{III} B^V$ при высоких температурах // ФТТ. 1973. Т. 15. № 5. С. 1612.
12. Хейванг В. Аморфные и поликристаллические полупроводники. Пер. с нем. М.: Мир, 1987. 157 с.
13. Gudelli V.K., Kanchana V., Vaitheeswaran G., Svane A., Christensen N.E. Thermoelectric Properties of Chalcopyrite Type $CuGaTe_2$ and Chalcostibite $CuSbS_2$ // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. 223707.
14. Plirdpring T., Kurosaki K., Kosuga A., Day T., Firdosy S., Ravi V., Snyder G.J., Harnwungmong A., Sugahara T., Ohishi Y., Muta H., Yamanaka S. Chalcopyrite $CuGaTe_2$: A High-efficiency Bulk Thermoelectric Material // Adv. Mater. 2012. V. 24. P. 3622.