У наших розрахунках ми не враховували взаємовпливу двох дифузійних процесів, що відбувалися рівночасно. А також, розв'язуючи однорідне рівняння для окислу, не враховували утворення оксидантів.

Однак, як видно із рис.2, можна говорити про якісний збіг теоретичних та експериментальних залежностей. А це вказує на правомірності використаних нами у розрахунках наближень, а саме: домішка цинку не утворює кластерів, не збирається на поверхні окислу. А також, можна стверджувати те, що вплив оксидантів під час дифузії Zn у SiO₂ не суттєвий.

1. Brozek T., Didenko P., Kiblik V., Logush O., Litovchenko V., Romanova G/ Japan Journal of Applied Physics. PS 1 – 1994 – 33, № 10. – р. 5823 – 5828. 2. Физика твердого тела. Энџиклопедический словарь / Под ред. В. Г. Барьяхтар. – К.: Наукова думка, 1996. – т.1, т.2. – C.651. – 644 с. 3. МОП-БИС. Моделирование элементов и технологических процессов / Под ред П. Антонетти. – М.: Радио и связь, 1988. 4. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М.: Мир, 1974. – 527 с. 5. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Физ-матгиз, 1961. – 461 с.

УДК 621.315.592 : 543 575

М.В. Чекайло, Г.А. Ільчук, Н.А. Українець, А.Б. Данилов, В.О. Українець Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики

ОСОБЛИВОСТІ ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ АРГІРОДИТУ Ag₈GeSe₆

© Чекайло М.В., Ільчук Г.А., Українець Н.А., Данилов А.Б., Українець В.О., 2006

M.V. Chekaylo, G.A. Il'chuk, N.A. Ukrainets, A.B. Danilov, V.O. Ukrainets

THERMAL EXPANSION PECULIARITIES OF Ag₈GeSe₆ ARGYRODITE

© Chekaylo M.V., Il'chuk G.A., Ukrainets N.A., Danilov A.B., Ukrainets V.O., 2006

Вперше в неперервному режимі зміни температури та з використанням монокристалів потрійної напівпровідникової сполуки Ag_8GeSe_6 групи ${}_{A}{}^{I}{}_{B}{}^{IV}{}_{C}{}^{VI}$ досліджені особливості теплового розширення (t=-30...+110°C) вздовж кристалографічного напрямку [111] γ -фази. Виявлено існування на температурній залежності термічного коефіцієнта лінійного розширення α =f(T) двох різко виражених і добре відтворюваних екстремумів з величезними значеннями α (α_{makc} =6500·10⁻⁶ град⁻¹, α_{min} =-2800·10⁻⁶ град⁻¹, під час нагрівання, та α_{makc} =1700·10⁻⁶ град⁻¹, α_{min} =-1800·10⁻⁶ град⁻¹, при охолодженні), які локалізовані в області температури -0,5°C і 48,2 °C та суттєво слабшого екстремуму при 72,7°C. Уточнені температури фазових переходів становлять -0,5°C, 48,2°C і 72,7°C. Показано, що перші два екстремуми зумовлені фазовими переходами першого роду.

For the first time for continuous mode of temperature change (t=-30...+110°C) end with the use of single-crystals of ternary semiconductor compound Ag₈GeSe₆ A¹B^{1V}C^{V1} group thefeatures of thermal expansion along [111] γ -phase crystallography direction have been investigated. The existence of two sharply expressed and well reproduced extremums with the enormous values α (α_{max} =1700·10⁻⁶ deg⁻¹, α_{min} =-1800 ·10⁻⁶ deg⁻¹, for heating and α_{max} =1700·10⁻⁶ deg⁻¹, α_{min} =-1800 ·10⁻⁶ deg⁻¹, for cooling) localized in the temperatures range of -0,5°C and 48,2 °C as well as substantially weaker extremum at 72,7°C have been discovered on the temperature dependence of thermal coefficient of linear expansion α =f(T). The refined temperatures of phase transitions are -0,5°C, 48,2°C and 72,7°C. It is shown, that the first two extremums are conditioned by first order phase transitions.

Вступ

Потрійні напівпровідникові сполуки привертають до себе увагу можливістю контролювати фундаментальні властивості фаз за рахунок зміни природи і характеру позиційного впорядкування

атомів, що їх утворюють [1]. Анізотропія монокристалів, можливість на неї впливати, спостережувані фазові переходи в широкому інтервалі температур є тим комплексом фізичних явищ, які потребують дослідження. Вони є цікавими для застосування в напівпровідниковій електроніці і нелінійній оптиці.

Потрійна напівпровідникова сполука Ag₈GeSe₆ одержала назву від мінералу аргіродиту Ag₈GeS₆, родина якого описується загальною формулою $A_{(12-n-y)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-y}^{2-} Y_y^{-}$ (A= Ag⁺, Cu⁺, Cd²⁺ i т.д.; B = Ga³⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, P⁵⁺ i т.д.; X = S, Se, Te; Y = Cl, Br, I). Сполуки аргіродиту є цікавими своїми різноманітними структурними і фізичними властивостями [2,3]. Фазові діаграми утворення 8 сполук Ag₈MX₆ системи Ag₂X-MX₂, де X=S,Se,Te; M=Si,Ge,Sn, та рентгеноструктурні дослідження їх полікристалічних зразків проведено в [4]. Температура конгруентного плавлення Ag₈GeSe₆ становить 902°C. Дослідження температурної залежності електропровідності і спектрального розподілу фотоструму кристалів Ag₈GeSe₆ виконано в [5]. Тип провідності кристалів Ag₈GeSe₆, визначений термозондовим методом, був електронним. Температурна залежність електропровідності Ig $\sigma = f(T^{-1})$ в інтервалі від –100 до 100°C містить добре відтворювані два стрибки (на 1–1,5 порядки зміни величини) при температурах –4 і 48°C, зумовлені фазовими переходами. Ширина забороненої зони Ag₈GeSe₆ в інтервалі температур від –4 до 48°C, знайдена із температурної залежності електропровідності, становить ΔE = 0,84eB, а енергія активації донорних домішок ΔE_d = 0,03eB.

Дослідження впливу гідростатичного тиску (до 700 МПа) і температури на положення краю власного поглинання Ag₈GeSe₆ в температурному інтервалі 77–500 К проведено в [6,7,8]. Показано, що в досліджуваному інтервалі тисків і температур твердий стан Ag₈GeSe₆ характеризується існуванням трьох різних кристалічних модифікацій (двох фазових переходів між ними), що незначно (до 10%) відрізняються по ширині забороненої зони.

Метою роботи було експериментальне дослідження фазових переходів в Ag₈GeSe₆ шляхом вимірювань температурної залежності відносного видовження монокристалів цієї сполуки. Для дослідження теплового розширення вперше були використані монолітні одиничні добре огранені монокристали та неперервний режим зміни температури.

Методика експерименту

Монокристали Ag₈GeSe₆ з лінійними розмірами 2–4 мм були вирощені методом псевдосублімації (t=950 ⁰C). Вимірювання видовження проводили вздовж відомого для "високотемпературної" γ -фази (кубічна сингонія) Ag₈GeSe₆ (t > 49⁰C) кристалографічного напрямку [11] перпендикулярного до добре сформованих площин щільної упаковки (111), утворених підграткою Se²⁻. Вимірювання теплового розширення монокристалів потрійної сполуки Ag₈GeSe₆ проводили в інертній атмосфері за допомогою термомеханічного аналізатора типу TMA-7 фірми Перкін-Елмер, в якому встановлення швидкості нагрівання і охолодження зразка та вимірювання проводили за допомогою комп'ютера. Калібрування температурної шкали TMA-7 проводили по точках замерзання води і плавлення індію. Точність визначення величини розширення становила ±5%. Вимірювання проводили в діапазоні температур –30…+110°C в неперервному режимі, реалізуючи спочатку нагрівання кристала, а потім – його охолодження зі швидкостями, що перебували в межах v=5–10 град/хв. Під час вимірювання зразок перебував під навантаженням P=100 мH, що відповідає механічній напрузі $\sigma \approx 10^5$ H/м².

Результати експерименту та їх обговорення

Одержані температурні залежності абсолютної величини лінійного розширення Δl та розрахованого на основі Δl коефіцієнта термічного розширення (КТР) α монокристала напівпровідникової сполуки Ag₈GeSe₆ при монотонному програмному нагріванні та монотонному програмному охолодженні зображені на рис. 1, а, б, відповідно. Насамперед звертає на себе увагу немонотонність зміни Δl і α . Виявлено існування на температурній залежності термічного коефіцієнта лінійного розширення α =f(T) двох різко виражених і добре відтворюваних екстремумів з величезними значеннями α ($\alpha_{\text{макс}}$ =6500·10⁻⁶ град⁻¹, $\alpha_{\text{мін}}$ =-2800 ·10⁻⁶ град⁻¹, при нагріванні, та $\alpha_{\text{макс}}$ =1700·10⁻⁶ град⁻¹, $\alpha_{\text{мін}}$ =-1800 ·10⁻⁶ град⁻¹, при охолодженні), які локалізовані в області температур -0,5°C і 48,2 °C та суттєво слабшого екстремуму при 72,7°C. Знаки цих екстремумів

різні. В методичному плані ці температурні точки визначені за допомогою перетину базової лінії і дотичної до переднього фронту кривої піка. Як передній фронт під час нагрівання обирається ліва частина максимуму, а під час охолодження – права частина максимуму.

Максимум залежності α =f(t) при температурі -0,5°С (під час нагрівання) вказує на початок фазової перебудови речовини (перший фазовий перехід), при якому лінійні розміри кристалів збільшуються, а температурна точка -7,4°С (під час охолодження) вказує на початок перебудови речовини, при якому лінійні розміри починають зменшуватись.



Рис. 1. Температурні залежності лінійного розширення Δl (криві 1 та 1') і коефіцієнта лінійного розширення α (криві 2 і 2') кристала сполуки Ag₈GeSe₆ під час нагрівання (a) та охолодження (б) з однаковою швидкістю U =5 град/хв

Мінімум залежності α =f(t) при температурах 48,2°С (під час нагрівання) та 45,6°С (під час охолодження) вказує, що характер перебудови речовини (другого фазового переходу) відбувається навпаки, тобто під час нагрівання міжатомна відстань зменшується, а під час охолодження – збільшується.

Для спостереження мілішого рельєфу графіка $\alpha = f(t)$ в третій температурній області на рис.2 виокремлені температурні залежності $\alpha = f(t)$ в вужчому інтервалі змін коефіцієнта термічного розширення ($\alpha = (-150 - +150) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Вони дозволяють виявити наявність в сполуці Ag₈GeSe₆ менш чітко вираженого третього фазового переходу $\alpha_{\text{макс}} = 118, 2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, характерні температури якого є 72,7°С (під час нагрівання) та 72,6 °С (під час охолодження).

Існування третього фазового переходу спостерігали також під час вимірювань температурних залежностей теплоємності, а також інші автори [4, 9, 10].

Структура фази, що існує нижче від температури першого фазового переходу (t<0,5[°]C), яка в [4] названа фазою α' , на сьогодні є не дослідженою. Фаза, що існує в температурному інтервалі між першим і другим фазовим переходами за даними [11] є орторомбічною (фаза β' , просторова група Pmn2₁). Структура фази вище другого фазового переходу (t>48,2[°]C, фаза γ [4]) за даними різних авторів є кубічна гранецентрована, просторова група $F\bar{4}3m$ [10] і кубічна примітивна, просторова група Р4,32 [12]. Структура фази вище від третього фазового переходу не досліджена.

Характер ходу кривої α =f(t) для різних фаз є дещо відмінним і детально відображений на рис.2. Так до точки першого фазового переходу (від -17°C до -2°C) спостерігається невеликий ріст α від 23,5·10⁻⁶ град⁻¹ до 32,2·10⁻⁶ град⁻¹. У діапазоні -2°C ...48°C, між першим і другим переходами (фаза β'), спостерігаємо зменшення α від 32,2·10⁻⁶ град⁻¹ до 9,3·10⁻⁶ град⁻¹. Після другого фазового переходу (фаза γ)термічний коефіцієнт розширення α плавно зростає від 50 (при 58°C) до 117·10⁻⁶ град⁻¹ (при 77,5°C). Надалі α плавно спадає до значення 39,4 ·10⁻⁶ град⁻¹ при 107 °C.



Рис. 2. Температурні залежності лінійного розширення Δl і коефіцієнта лінійного розширення α кристала напівпровідникової сполуки Ag₈GeSe₆ у вузькому (α=(-150-+150)·10⁻⁶ град⁻¹) діапазоні змін величини термічного коефіцієнта лінійного розширення. – (а) під час нагрівання; (б) – під час охолодження з однаковою швидкістю v=5 град/хв

Під час охолодження спостерігаємо аналогічний до нагрівання температурний хід кривої $\alpha = f(t)$ і лінійного розширення Δl , за винятком того, що піки α в областях першого і другого фазових переходів не досягають таких високих значень ($\alpha_1 = 1903 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, при $-12,4^{\circ}$ C і $\alpha_2 = -1830 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, при 39°C), а області третього фазового переходу значення КТР майже залишилось без змін і становить $\alpha_3 = 111,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ при 71,2°C.

Узагальнені дані про характерні точки фазових переходів систематизовані в табл. 1.

Таблиця 1

№ фазового переходу	Сполука Аg ₈ GeSe ₆				
	Температури фазових переходів		Переохолодження		
	t _{Harp} ,°C	t _{охол} ,°C	Δt,°C		
1	-0,5	-7,4	6,9		
2	48,2	45,6	2,6		
3	72,7	72,6	0,1		

Параметри (температура і переохолодження) фазових переходів Ag₈GeSe₆, визначені з температурних залежностей α=f(t)

Незбіг між собою правого і лівого фронтів перших двох екстремумів є загальною закономірністю проведених вимірювань (явищем температурного гістерезисну) [13].



Рис. 3. Зіставлення температурних залежностей коефіцієнта термічного розширення α=f(t) під час нагрівання (1) та охолодження (2) в області першого і другого фазових переходів (a) та в області третього (б) для кристала сполуки Ag₈GeSe₆

Формальною ознакою температурного гістерезису є зміщення вздовж осі температур (Δt) кривих температурних залежностей α =f(t), виміряних під час нагрівання і охолодження. Суть явища температурного гістерезису полягає в утворенні метастабільних станів із зародками нової фази, зумовлених порівняно великою швидкістю зміни температури (5–10 град/хв) під час цих вимірювань, а, отже, неповною термодинамічною рівновагою системи. Найбільший прояв явища спостерігається в області першого і другого фазових переходів. Так для першого переходу Δt_1 =6,9°C, а для другого – Δt_2 =2,6°C. Наявність температурного гістерезису вказує на те, що по фізичній суті перші два переходи є переходами першого роду. У той час температуру третього фазового переходу під час нагрівання і охолодження фіксували практично такою самою. Отже, його не можна зарахувати до переходу першого роду. Він не був виявлений при дослідженнях оптичних і електрофізичних властивостей [5, 6, 7, 8], хоча діапазон вимірювань включав і область існування третього фазового переходу. Тому природа третього переходу потребує подальшого вивчення.

Проведено зіставлення сумарного відносного видовження під час першого і другого фазових переходів обрахунком площ S_1 і S_2 під графіками під час нагрівання (S_1 і S_2 і охолодження (S_1 і S_2), результати якого наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Зіставлення величин інтегральних значень відносних деформацій [$lpha \cdot dt$ при фазових

переходах кристалів аргіродиту Ag₈GeSe₆, що реєструються під час нагрівання (↑) і охолодження (↓), визначені по площах S₁ і S₂ під екстремумами графіків α=f(t) на рис. З

\mathbf{S}_1	S ₂	$S_1 \uparrow - S_1 \downarrow$	δS_1	$S_2\uparrow - S_2\downarrow$	δS_2
0,0104 ↑	0.0096↑	-	-	-	-
0,0063↓	0.0067↓	0.0041	39%	0.0029	30%

З наведених результатів видно, що відносне видовження в області переходів під час нагрівання більше (на 39% в області першого і на 30% в області другого переходу) ніж під час охолодження і також зумовлене нерівноважністю умов, в яких проводиться вимірювання.

Оскільки температури фазових переходів, одержаних під час охолодження, зумовлені появою метастабільних станів, то загальноприйнято вважати температурою фазового переходу температуру, одержану під час нагрівання. З урахуванням цього уточнені під час вимірювань лінійного розширення температури фазових переходів монокристалічного Ag_8GeSe_6 становлять 0,5°C, 48,2 °C і 72,7°C.

Висновки

Вперше дослідження теплового розширення потрійної напівпровідникової сполуки Ag_8GeSe_6 виконано з використанням монокристалів, вирощених методом псевдосублімації, та в неперервному режимі зміни температури в інтервалі -30—+110 °C вздовж кристалографічного напрямку [111]. Уточнені температури фазових переходів, які виявились -0,5°C, 48,2 °C і 72,7°C. Наявність температурного гістерезису для першого і другого фазових переходів дозволяє зарахувати їх до переходів першого роду. Третій фазовий перехід відрізняється відсутністю гістерезису, температурною розмитістю, малим значенням відносної деформації і вимагає подальшого дослідження його природи.

1. Боднарь И.В., Ильчук Г.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // Физика и техника полупроводников. – 2004.– 38. – Вып. 2.– С. 168–172. 2. Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulellec F. // Acta Cryst. –1998.–V. B54.–P.376–383. 3. Kuhs W.F., Nitsche R., and Scheunemann K. // Mat. Res.Bull.– 1979.– V.14.– P. 241–248. 4. Gorochov O.// Bulletin de la société chimique de France.– 1968.– №6.– P.2263–2275. 5. Ocunuuuн И.С.// Физика и техника полупроводников.– 1977.– Т.11.– С.181–182. 6. Киндурис А.С., Бендорюс Р.А., Шилейка А.Ю., Веркелис И.Ю. // Литовский физический сборник. – 1976.– Т.XVI.– №3.–С.427–432. 7. Бендорюс Р.А., Киндрис А.С., Цветкова Е.В., Шилейка А.Ю. // Неорганические материалы. – 1976. – Т.1. – №10. – С.1745–1748. 8. Киндурис А.С., Бендорюс Р.А., Сенулене Д.Б.//Физика и техника полупроводников. – 1976. – Т.10. – Вып.8. – С.1544–1547. 9. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н.// Неорганические материалы.– 1985.– Т.21.– №5.– С.766–769. 10. Pistorius C.W.F.T., Gorochov O.//High Temperatures- High Pressures.– 1970.– V.2.– №1– Р.31–42. 11. Carre P.D., Trault-Fichet R. O., Flahaut J.// Acta. Cryst. –1980. –V. В 36. – Р. 245–249. 12. Наhn H., Schulze H., und Sechser L..// .-Naturwissenschaften. – 1965. – V. 52. – №15. – Р. 451. 13. Физика твердого тела: энциклопедический словарь. Гл.ред. Барьяхтар В.Г. – К.: Наук.думка. 1996.– Т.1. – 656 с.