

PHASENUMWANDLUNGEN BEI ABC_2 -HALBLEITERN VOM CHALCOPYRIT-TYP

W. Möller, G. Kühn and W. Engel

SEKTION CHEMIE DER KARL-MARX UNIVERSITÄT LEIPZIG, WB KRISTALLOGRAPHIE,
7010 LEIPZIG, DDR

(Eingegangen am 5. September 1984)

The entropy change of the phase transition from the chalcopyrite to the sphalerite structure of compounds $A^I B^III C_2^VI$ and $A^I B^IV C_2^V$ was determined with a Setaram Microthermal analyzer and a DSC 111 heat flow calorimeter. From these results one can not generally decide the order of the phenomenon, but the discussion gives hints as to a first-order transition. On the basis of a simple correlation between the ratio of the lattice constants extrapolated up to the melting temperature and the reduced temperature of the phase transition, it is possible to predict the order disorder behaviour.

Ternäre Halbleiter der allgemeinen Formel ABC_2 (A : Cu, Ag bzw. Cd, Zn; B : Al, Ga, In bzw. Si, Ge, Sn; C : S, Se, Te bzw. P, As, Sb) kristallisieren unter Normalbedingungen in der tetragonalen Chalcopyrit-Struktur. Im Gegensatz zur verwandten Zinkblendestruktur sind die A - und B -Atome regelmäßig verteilt. Durch Unterschiede in den $A-C$ - und $B-C$ -Bindungslängen ergibt sich für die Gitterparameter $c_0 \neq 2a_0$ und damit eine tetragonale Verzerrung $\tau = 2 - c_0/a_0$ [1]. Bei Temperaturerhöhung zeigen bestimmte Vertreter dieser Substanzengruppe eine Ordnungs-Unordnungsumwandlung. Es entsteht eine kubische Phase, der allgemein die Zinkblendestruktur zugeschrieben wird [2]. Bis jetzt konnte nur für $CuInS_2$ [3] und $ZnSnAs_2$ [4] der experimentelle Nachweis erbracht werden. Gegenwärtig besteht noch keine völlige Klarheit über den Umwandlungsmechanismus.

Die thermoanalytischen Untersuchungen und die mißlungenen Versuche, die Hochtemperaturphase durch Abschreckexperimente zu erhalten, weisen aus, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit bei den meisten Verbindungen relativ hoch ist. In der vorliegenden Arbeit werden Umwandlungsenthalpien ermittelt. Weiterhin wird versucht, Hinweise zur Art des Phasenübergangs zu erhalten und empirische Verhersagen zu treffen, bei welchen Verbindungen dieser Gruppe überhaupt eine Phasenumwandlung zu erwarten ist.

Experimenteller Teil

Die Versuchsbedingungen für die DTA-Messungen in speziell präparierten Quarzglasampullen gleicher Geometrie und Wandstärke sind in einer früheren Arbeit dargelegt [5]. Die kalorimetrischen Untersuchungen erfolgten mit dem DSC 111 der Fa. Setaram [6] ebenfalls in abgeschmolzenen Quarzglasampullen. Die Substanzen für die Temperatureichung sind in [5] aufgeführt. Die Meßgenauigkeit betrug ± 1 K. Die Umwandlungstemperaturen T_U wurden aus den onset-Temperaturen bei Aufheizgeschwindigkeiten von 3, 6 und 10 K \cdot min⁻¹ durch Extrapolation auf Null K \cdot min⁻¹ erhalten. Die kalorische Eichung erfolgt auf verschiedene Weise: Joule'sche Eichzelle, mit der Schmelzwärme von Reinst-Elementen (99.999%) und mit der spezifischen Wärmekapazität eines zylinderförmigen Saphir-Einkristalls (Durchmesser 6 mm, Länge 10 mm, Masse 1.2461 g). Zur Berechnung der kalorimetrischen Empfindlichkeit wurden die c_p -Werte von Ginnings und Furukawa verwendet [7, 8]. Die Aufheizgeschwindigkeit hat im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Umwandlungswärme ΔH_U .

Ergebnisse und Diskussion

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. CuInS₂ zeigt als einzige Verbindung neben der Chalcopyrit-Zinkblende Umwandlung eine weitere Phasentransformation, möglicherweise findet ein Übergang zu einer wurzlitartigen Struktur

Tabelle 1 Umwandlungsenthalpien und -temperaturen
(a – DTA; b – DSC)

Verbindung		T_U , K	ΔH_U , kJ \cdot Mol ⁻¹	
CuGaTe ₂	a	1074	9.4 \pm 1.4	
CuInS ₂	a	1253	16	(3)
	a	1318	8	(3)
	a	1213–39	8.3 \pm 2.9	
	a	1312	4.6 \pm 0.9	
	a	> 1300	15	(9)
CuInSe ₂	a	1083	15	(9)
	a	1086	7.6 \pm 1.9	
CuInTe ₂	a	930	7.3 \pm 1.5	
	b	936	8.2 \pm 0.2	
CuAlTe ₂	a	1177	6.2 \pm 1.5	
AgGaSe ₂	b	1003	1.07 \pm 0.05	
ZnSnAs ₂	a	949	6.1 \pm 1.2	
	b	946	6.15 \pm 0.03	
ZnSiAs ₂	a	1017	2.2 \pm 0.8	

statt [3]. Der Grund für die wesentlich höheren Literaturwerte für CuInS_2 und CuInSe_2 ist unklar, zumal die von den gleichen Autoren gemessenen Schmelzenthalpien eine gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen zeigen [5]. Bei allen Phasenumwandlungen ist die Peakform die gleiche wie beim Aufschmelzen. Ebenso verläuft die

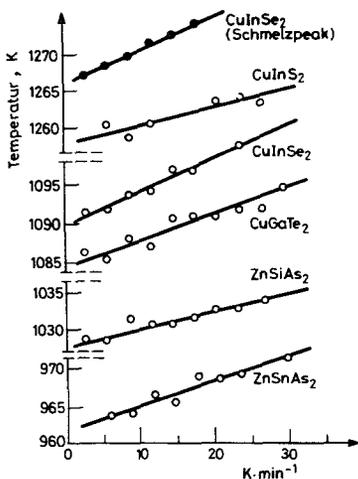


Fig. 1 Abhängigkeit der Temperatur des Peakmaximums der Phasenumwandlung von der Aufheizgeschwindigkeit im Vergleich zum Schmelzpeak von CuInSe_2

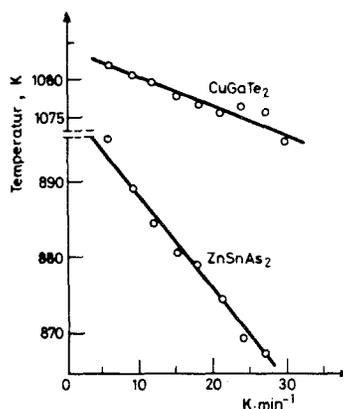


Fig. 2 Abhängigkeit der Temperatur des Peakmaximums der Phasenumwandlung von der Abkühlgeschwindigkeit

Änderung der Temperatur des Peakmaximums mit der Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit bei den $\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ -Verbindungen (Fig. 1). Während der Anstieg der Gerade in Fig. 1 und Fig. 2 für CuGaTe_2 gleich ist, zeigt Umwandlungstemperatur bei ZnSnAs_2 eine signifikant stärkere Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Bei ZnSiAs_2 und ZnSnAs_2 ist die Rückreaktion um 7 bzw. 49 K verzögert.

CuGaS_2 , ZnSiP_2 und CdGeP_2 zeigen zwischen 298 K und dem Schmelzpunkt keine thermischen Effekte. Bei CuGaSe_2 , AgInTe_2 und CdSnP_2 wurde ein endothermer Peak kurz vor dem Schmelzpunkt beobachtet, der von einer peritektischen Zersetzungsreaktion herrühren kann. Bei CdGeAs_2 tritt vor dem Schmelzpunkt nur beim Aufheizen ein Peak bei 906 K auf. Die Schmelze neigt so stark zur Unterkühlung, daß sie erst unterhalb dieser Temperatur erstarrt. Röntgen- und Gefügeuntersuchungen lassen ebenfalls auf eine peritektische Reaktion schließen. Tabelle 2 enthält die aus Tabelle 1 berechneten Umwandlungsentropien. Wenn man annimmt, daß beim Erwärmen ein Übergang von der Chalcopyrit- zur Zinkblende-Struktur stattfindet, so geschieht dies durch statistische Verteilung der Atome im Metalluntergitter [2, 3, 4, 12]. Für eine solche Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung im kubisch-flächenzentrierten Gitter der Stöchiometrie $A:B = 1:1$ berechnete van Krieken eine Konfigurationsentropie von $1.96 \text{ J/K} \cdot \text{g-Atom}$ (zitiert in [3]). Dieser Wert müsste bei vollständiger

Umwandlung mindestens erreicht werden. Tissot et al. [10] fanden z.B. für eine binäre CuAu-Legierung mit einem Atomverhältnis von 1:1, die dem obengenannten Fall entspricht, einen Wert von 2.34 J/K · g-Atom. Betrachtet man die auf das AB-Untergitter bezogenen Umwandlungsentropien ΔS_U^{AB} der ternären Verbindungen, so stellt man fest, daß diese ebenfalls Abweichungen vom theoretischen Wert zeigen. Höhere Werte repräsentieren den kovalenten Anteil an der chemischen Bindung. Ursache für nied-

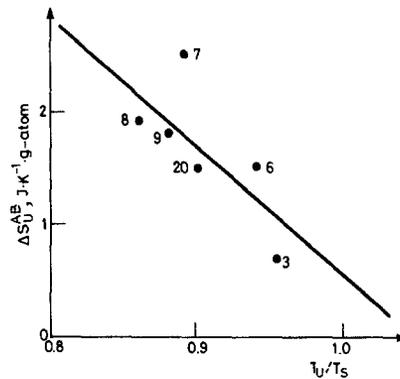


Fig. 3 Abhängigkeit der Umwandlungsentropie bezogen auf das AB-Untergitter von der reduzierten Umwandlungstemperatur (Bezeichnung s. Tabelle 3)

rigere Werte als 1.96 J/K · g-Atom können Veränderungen in der Stöchiometrie sein, z.B. geringfügiges Abdampfen von B₂C- und C₂-Speizes in das nicht von der Substanz ausgefüllte Ampullenvolumen [11]. Trägt man ΔS_U^{AB} gegen das Verhältnis von Umwandlungs- und Schmelztemperatur auf, so erkennt man, daß ΔS_U^{AB} und damit auch ΔS_U umso niedriger ist, je näher die Umwandlung am Schmelzpunkt liegt (Fig. 3), d.h. je höher der Dampfdruck ist.

Vergleicht man die Peakform der ternären Halbleiter mit der β -Messing-Umwandlung, von der gesichert ist, daß sie nach der 1. Ordnung verläuft [12], so gibt es keine Unterschiede. Auch aus dilatometrischen Messungen im Umwandlungsbereich [13] und aus Fig. 1 kann dieser Schluß gezogen werden. Die Hinweise für hohe Umwandlungsgeschwindigkeiten der CuB^{III}C₂^{VI}-Verbindungen lassen sich aus Diffusionsexperimenten erhalten [14]. Danach liegen die Zeiten für einen Cu-In-Platzwechsel in CuInSe₂ nicht höher als 10⁻⁷ Sekunden.

Die Frage, bei welchen Verbindungen überhaupt eine Phasenumwandlung zu erwarten ist, wurde bereits von Binsma behandelt [3, 15]. Er folgerte aus den bisherigen Literaturdaten, daß zwischen 0.85 T_S und T_S dann Umwandlungen auftreten, wenn daß kristallographische Achsenverhältnis c₀/a₀ für Raumtemperatur größer als 1.95 ist. Geeigneter wären jedoch die Werte direkt am Umwandlungspunkt. Da diese Daten nicht vorliegen und eine Bezugsgröße für alle Substanzen notwendig ist, wurde das extrapolierte Achsenverhältnis (c/a)_{T_S} bei der Schmelztemperatur als Parameter

Tabelle 2 Experimentell ermittelte Umwandlungsentropien, ΔS_{U}^{AB} wurde nur auf das Kationenuntergitter bezogen (a – DTA, b – DSC)

Verbindung		ΔS_U	ΔS_{U}^{AB}
		$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot g\text{-Atom}^{-1}$
CuAlTe ₂	a	5.2±1.3	0.7±0.2
CuGaTe ₂	a	8.7±1.3	1.5±0.2
CuInS ₂	a	6.7±2.3	2.5±0.9
CuInSe ₂	a	7.0±1.8	1.9±0.5
CuInTe ₂	b	8.8±0.2	1.8±0.1
ZnSnAs ₂	b	5.4±0.1	1.5±0.1
ZnSiAs ₂	a	2.2±0.8	0.4±0.2

Tabelle 3 Voraussage für das Auftreten von Phasenumwandlungen (a – eigene Messungen, P – peritektische Zersetzung)

Nr.	Verbindung	$(c/a)_{TS}$	$\frac{dr}{dT} \cdot 10^5,$ K^{-1}	Phasenumwandlung	
				Voraussage	Experiment
1	CuAlS ₂	1.940	1.73	nein	—
2	CuAlSe ₂	1.925	1.69	nein	—
3	CuAlTe ₂	1.963	1.34	ja	ja a
4	CuGaS ₂	1.937	1.68	nein	nein a
5	CuGaSe ₂	1.949	1.65	ja	P a
6	CuGaTe ₂	1.976	1.17	ja	ja a (18)
7	CuInS ₂	2.000	0.42	ja	ja a (3)
8	CuInSe ₂	2.005	0.54	ja	ja a (2)
9	CuInTe ₂	2.000	0.78	ja	ja a (2)
10	AgGaS ₂	1.733	5.52	nein	nein (19)
11	AgGaSe ₂	1.781	4.93	nein	nein (17)
12	AgGaTe ₂	1.876	3.09	nein	nein (20)
13	AgInSe ₂	1.896	2.59	nein	nein
14	AgInTe ₂	1.945	2.57	ja/nein	P a
15	ZnSiP ₂	1.922	0.95	nein	nein (20)
16	ZnSiAs ₂	1.934	0.89	ja/nein	ja a (20)
17	ZnGeP ₂	1.956	0.61	ja	ja (4)
18	ZnGeAs ₂	1.961	0.57	ja	ja (21)
19	ZnSnP ₂	1.998	0.22	ja	ja (20)
20	ZnSnAs ₂	1.998	0.20	ja	ja (20)
21	CdSiP ₂	1.815	2.06	nein	nein a (20)
22	CdSiAs ₂	1.833	1.92	nein	nein (20)
23	CdGeP ₂	1.865	1.60	nein	nein a (20)
24	CdGeAs ₂	1.878	1.47	nein	P a
25	CdSnP ₂	1.948	0.76	ja	P a
26	CdSnAs ₂	1.955	0.71	ja	ja (21)

gewählt. Es läßt sich mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c ermitteln [16]:

$$\left(\frac{c}{a}\right)_{TF} = \frac{c_0}{a_0} - (T_S - 298) \frac{d\tau}{dT}$$

Die Abhängigkeiten dieser Größe von der reduzierten Umwandlungstemperatur sind in Fig. 4 dargestellt. Man erkennt, daß die Grenzwerte von $(c/a)_{T_S}$ für die A^IB^{III}C₂^{VI}-

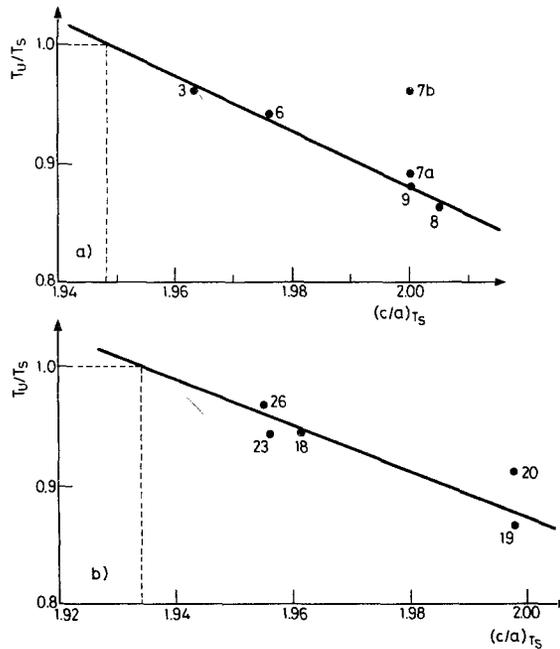


Fig. 4 Abhängigkeit der reduzierten Umwandlungstemperatur vom kristallographischen Achsenverhältnis, extrapoliert zum Schmelzpunkt (Bezeichnung s. Tabelle 3). (a) CuB^{III}C₂^{VI}-Verbindungen (7a-Umwandlung bei 1213 K, 7b-Umwandlung bei 1312 K) (b) A^{II}B^{VI}C₂^V-Verbindungen

Verbindungen bei 1.948 und für die A^{II}B^{IV}C₂^V-Verbindungen bei 1.934 liegen. Anstelle von $(c/a)_{T_S}$ kann man auch die Änderung der tetragonalen Verzerrung mit der Temperatur $d\tau/dT$ auftragen. Die Grenzwerte sind $1.66 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (A^IB^{III}C₂^{VI}) und $0.87 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (A^{II}B^{IV}C₂^V). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Mit Hilfe dieser Korrelation sind die Umwandlungen bei beiden Verbindungsgruppen ausnahmslos vorhersagbar. Im Gegensatz zu Binsma [3] ist für CuGaS₂ keine Umwandlung zu erwarten, wie auch das Experiment zeigt. Bei CuAlTe₂ wurde die Vorhersage bestätigt. Ob bei CuGaSe₂ eine Phasenumwandlung oder peritektische Zersetzung vorliegt, ist nicht vollständig geklärt. Auch bei ZnSiAs₂ steht die Umwandlung noch in Übereinstimmung mit dem $(c/a)_{T_S}$ -Wert, bemerkenswert ist aber das geringe T_U/T_S -Verhältnis von nur 0.75.

* * *

Hehrn Doz. Dr. E. Buhrig, Bergakademie Freiburg, danken wir für die Überlassung einiger A^IB^{III}C₂^{VI}-Verbindungen.

Literatur

- 1 U. Kaufmann und J. Schneider, in Festkörperprobleme XIV, Pergamon Press, Oxford, 1974, S. 229.
- 2 L. S. Palatnik und E. L. Rogacheva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 174 (1967) 80.
- 3 J. J. M. Binsma, L. J. Giling und J. Bloem, J. Cryst. Growth, 50 (1980) 492.
- 4 H. Pfister, Acta Cryst., 16 (1963) 157.
- 5 G. Kühn, W. Möller und W. Engel, Thermochem. Acta, 78 (1984) 129.
- 6 J. Mercier, J. Thermal Anal. 14 (1978) 161.
- 7 D. C. Ginnings und G. T. Furukawa, J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953) 522.
- 8 O. Kubaschewski und C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, New York, 1979.
- 9 T. V. Tyagunova, F. F. Kharakhorin und E. N. Kholina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 13 (1977) 46.
- 10 P. Tissot und R. Dallenbach, Thermochem. Acta, 25 (1978) 143.
- 11 S. S. Strelchenko, S. A. Bondar, A. B. Molodyk, L. I. Berger und H. E. Balonevskaja, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 5 (1969) 593.
- 12 R. W. Cahn, Phys. Metallurgy, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1970.
- 13 I. V. Bodnar und B. V. Korzun, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 519.
- 14 S. Wagner, Proc. of the Electrochem. Soc., Spring Meeting (San Francisco), 1983, p. 410.
- 15 J. J. M. Binsma, L. J. Giling und J. Bloem, Phys. Stat. Sol., A63 (1981) 595.
- 16 H. Neumann, Kristall u. Technik, 15 (1980) 849.
- 17 J. C. Mickelsen, Mater. Res. Bull. 12 (1977) 497.
- 18 L. S. Palatnik und E. K. Belova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 3 (1967) 2194.
- 19 G. Brandt und V. Krämer, Mater. Res. Bull., 12 (1977) 497.
- 20 J. L. Shay und J. H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Application, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 21 A. S. Borschewskii, A. A. Goryunova, F. P. Kesamanly und D. N. Nasledov, Phys. Stat. Sol., 21 (1967) 9.

Zusammenfassung — Mit Hilfe des Mikro-Thermoanalysators und des Wärmeflußcalorimeters DSC 111 der Fa. Setaram wurden die Entropien für den Phasenübergang Chalcopyrit-Zinkblende von A^IB^{III}C₂^{VI}- und A^{II}B^{IV}C₂^V-Verbindungen bestimmt. Aus diesen Experimenten kann nicht geschlossen werden, welche Ordnung der Übergang besitzt. In der Diskussion wird jedoch gezeigt, daß ein Übergang erster Ordnung wahrscheinlich ist. Eine einfache Korrelation zwischen dem Gitterkonstantenverhältnis, extrapoliert bis zum Schmelzpunkt und der auf den Schmelzpunkt reduzierten Umwandlungstemperatur gestattet die Vorhersage von Phasenumwandlungen.

Резюме — С помощью микротермоанализатора Сетарам и ДСК 111 с тепловым потоком было определено изменение энтропии при фазовом переходе типа халькопирит—сфалерит для соединений A^IB^{III}C₂^{VI} и A^{II}B^{IV}C₂^V. На основе полученных результатов не представилось возможным установить порядок перехода, но в обсуждении указывается как на переход первого порядка. На основе простой корреляции между отношением постоянных решетки, экстраполированных до температуры плавления, и приведенной температурой фазового перехода, можно установить степень разупорядочения.