

F-Praktikum (Phasendiagramme): Differentialthermoanalyse von $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$ und $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ im Bereich zwischen 300 K und 2300 K

Ch. Egerland^{1,*}, M. Pfeifer^{1,†}

¹*Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik*
(Versuchsort: Institut für Kristallzüchtung)

Gegenstand dieses Versuches ist die Untersuchung des Temperaturverhaltens der Mischkristalle $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$ und $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ mittels Differentialthermoanalyse zur näherungsweisen Bestimmung der Schmelzwärmen sowie Schmelztemperaturen. Die genannten Verbindungen, auch als RE-Skandate (REScO_3 , RE=seltene Erde) bezeichnet, werden anschließend in die Systematik der Mischbarkeit von Phasen eingeordnet. Basierend auf Referenzdaten zu GdScO_3 und DyScO_3 aus [PAPER ALS QUELLE] werden die Schmelzwärmen dieser reinen RE-Skandate mit denen der hier untersuchten Mischkristalle verglichen.

I. THEORIE

I.1. Eigenschaften und Struktur von REScO_3

Mischkristalle aus Skandat (ScO_3) und einem seltenen Erdelement (RE), im Folgenden als REScO_3 bzw. RE-Skandate bezeichnet, finden heutzutage häufig Anwendung bei der Herstellung dünner Perowskit-Filme. Ursache hierfür ist neben der speziellen Kristallstruktur und dem relativ anspruchslosen Wachstumsprozess v.a., dass nur REScO_3 -Mischkristalle Gitterparameter im Bereich zwischen 3.95 Å und 4.02 Å aufweisen. Dabei fällt der Gitterparameter benachbarter REScO_3 -Verbindungen mit steigender Ordnungszahl näherungsweise in 0.01 Å-Schritten. [QUELLE PAPER]

Jedoch sind nicht alle seltenen Erden als Bestandteil von REScO_3 -Mischkristallen geeignet (PmScO_3 radioaktiv, EuScO_3 instabil bei Kontakt mit Si). Außerdem kristallisieren nicht alle RE-Skandate in der Perowskit-Struktur. Nach [6] kann jedoch davon ausgegangen werden, dass solche REScO_3 mit RE = $_{57}\text{Pr}$ bis $_{67}\text{Ho}$ isomorph sind. Im Gegensatz zur idealerweise kubischen Perowskitstruktur, besitzen diese eine orthorhombische Kristallstruktur.

Um die als Kristallbestandteil ungeeigneten Lanthanoide zu ersetzen, werden Mischkristalle aus jeweils benachbarten RE-Skandaten gezüchtet, so z.B. $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ für EuScO_3 oder $\text{Nd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{ScO}_3$ für PmScO_3 [QUELLE PAPER MESSDATEN]. Werden Mischkristalle gezüchtet, die neben ScO_3 zwei direkt benachbarte seltene Erdelemente enthalten (RE1RE2ScO_3) ist eine gezieltere Feinabstimmung gewünschter Filmeigenschaften (z.B. Anpassung Gitterparameter in der Größenordnung von 0.002 Å statt 0.01 Å mit reinen RE-Skandaten) möglich. Dazu werden in diesem Versuch die Verbindungen $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$ und $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ mittels Differentialthermoanalyse untersucht.

I.2. Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse ist ein thermisches Untersuchungsverfahren zur Materialanalyse. Dabei befindet sich innerhalb eines evakuierten Ofens ein hochtemperaturbeständiger Tiegelhalter mit zwei symmetrischen Wolfram-Schmelztiegeln: ein Proben Tiegel mit der zu untersuchenden Substanz und ein leerer (oder mit einer inerten Substanz gefüllten) Referenz Tiegel. An jedem Proben Tiegel ist, wie in Abb. X zu erkennen, jeweils ein Thermoelement aus Wolfram und Rhenium (Schmelzpunkte 3.422 °C und 3.186 °C) angebracht. Wird der Ofen geheizt und dadurch insbesondere eine Temperaturdifferenz an der Kontaktstelle zwischen W und Re geschaffen, entsteht aufgrund des Seebeck-Effektes eine zur Temperatur proportionale Spannung zwischen den Drahtenden. Findet im Proben Tiegel nun ein Phasenübergang statt, der Umwandlungswärme benötigt (1. Art), so steigt die Temperatur dort langsamer an als am Referenz Tiegel. Durch Reihenschaltung beider Thermoelemente kann diese Differenzspannung/-temperatur direkt gemessen werden. Nimmt man zusätzlich die absolute Temperatur am Referenz Tiegel auf, können materialspezifische Eigenschaften der Proben Substanz, wie Schmelztemperatur und -wärme (Peakfläche) bestimmt werden.

II. EXPERIMENT

Untersucht werden 62,85 mg $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ und 72,75 mg $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$, wobei jeweils einmal im Temperaturbereich zwischen 24 °C und 2050 °C und ein weiteres mal im Bereich zwischen 500 °C und 2050 °C Werte für die Differenzspannung aufgenommen werden. Zur Kalibrierung wurde eine weitere DTA mit Al_2O_3 durchgeführt, da die Schmelztemperatur von Aluminiumoxid sehr gut bekannt ist. Damit keine Oxidation der Proben stattfindet, finden alle Messungen unter He-Atmosphäre statt. Die DTA-Messapparatur STA 429 von der Firma NETZSCH wird von einer Steuerungssoftware.. Die Heiz-

* Email: egerlanc@physik.hu-berlin.de

† Email: max.pfeifer@physik.hu-berlin.de

rate beträgt 15 K/min.



Abbildung 1. Versuchsaufbau, aus: [?]]

Die durch Rekombination entstandenen Photonen gelangen zunächst durch eine Kollimatorlinse, gefolgt von einer Linse zur Strahlfokussierung und treffen dann auf ein Czerny-Turner-Monochromator. Durch die Beweglichkeit des Gitters im Monochromator wird

III. DATEN UND ANALYSE

III.1. Vorüberlegungen

Um eine bessere Einordnung der Ergebnisse zu ermöglichen, wird zunächst mithilfe einer empirischen Formel die temperaturabhängige Lage des Lumineszenzpeaks (entspricht Größe der Bandlücke) geschätzt. Hierzu berechnen wir zunächst in welcher Zusammensetzung $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ an GaAs gitterangepasst ist durch: $a_{\text{GaAs}} = x \cdot a_{\text{GaP}} + (1 - x) \cdot a_{\text{InP}}$. Wir finden $x = 0,515$ und mit der empirischen Formel (bei $T = 300 \text{ K}$) [?]]:

$$E_g(x) = 1,351 + 0,643x + 0,786x^2 \text{ (eV)} \quad (1)$$

eine geschätzte Bandlückenenergie mit entsprechender Wellenlänge von

$$E_g \approx 1.89 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \approx 656,52 \text{ nm} \quad (2)$$

Um nun die Verschiebung von E_g mit der Temperatur zu bestimmen, wurden die temperaturabhängigen Bandlückenenergien von InP und GaP gewichtet und wir erhalten die orangene Kurve in Abb. 3 mit einer Differenz zwischen $T = 80 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ von:

$$\Delta E_g \approx 60 \text{ meV} \Rightarrow \Delta \lambda \approx 20.0 \text{ nm} \quad (3)$$



Abbildung 2. (1,2-fach) gauß-gefitete Lumineszenzspektren von InGaP zwischen 80 K und 250 K (vlnr)

III.2. Analyse der Spektren

Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 2 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Lumineszenzintensität und die Peakverbreiterung bei steigenden Temperaturen. Oberhalb von ca. 165 K ist ein Verschmieren der linken Peakhälften hin zu kürzeren Wellenlängen zu erkennen. Deshalb und da bereits ab $T > 100 \text{ K}$ ein asymmetrischer Verlauf der Kurven zu erkennen ist, wurden alle Lumineszenzpeaks einem Doppelgaußfit unterzogen (Mathematica). Exzitonische Übergänge konnten nicht beobachtet werden. Dies lässt sich leicht einsehen, wenn man die mittlere kinetische Energie eines Teilchens mit $k_B T \approx 7 \text{ meV}$ bei $T = 80 \text{ K}$ nähert und mit der exzitonischen Bindungsenergie (??) vergleicht. Offensichtlich ist die Temperatur von 80 K zu hoch, um exzitonische Übergänge zu beobachten, da gerade genügend thermische Energie zur Verfügung steht um die exzitonische Bindungsenergie zu überwinden.

Entscheidend für die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz ist die bei steigenden Temperaturen immer relevantere Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Vernachlässigbar bei geringen Temperaturen sorgen diese Wechselwirkungen bei großen Temperaturen für die sichtbare Verbreiterung der Peaks (Impulsübertrag von e^- auf Phonon und umgekehrt führt zu geringfügig niedrigeren/höheren Photonenenergien) [?]].

../Messung/energtemp-eps-converted-to.pdf

Abbildung 3. Bandlückenenergie in Abhängigkeit der Temperatur, Fitparameter aus Varshni-Formel: $E_g^0 = 2.03$ eV, $\alpha = 4.3 \cdot 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 140.2$ K

III.3. Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie

Die Erwärmung des Kristalls führt zu einer Verschiebung der Valenz- und Leitungsbänder und insbesondere zu einer Verkleinerung der Bandlücke, die gemäß der Varshni-Formel abgeschätzt werden kann:

$$E_g(T) = E_g(T = 0 \text{ K}) - \alpha \cdot \frac{T^2}{T + \beta} \quad (4)$$

In den Abbildungen 3 & 4 sind die Temperaturabhängigkeiten der Bandlückenenergie und der entsprechenden Wellenlänge dargestellt. Bei steigenden Temperaturen wurde eine deutliche Rotverschiebung des Intensitätsmaximums gemessen (Verkleinerung der Bandlücke). Die Rotverschiebung konnte auch durch direkte Beobachtung festgestellt werden. Grund hierfür ist neben der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters (Verringerung der Bindungsenergie der Gitterelektronen/-löcher) die Veränderung des effektiven Kristallpotentials durch bei höheren Temperaturen zunehmende Elektron-Phonon-Streuung [?].

Führt man eine Extrapolation der experimentellen Daten (Bandlücke/Wellenlänge zwischen 80 K und 255 K) durch und betrachtet die erwarteten Verschiebungen im Bereich zwischen 80 K und 300 K, lassen sich die Ergebnisse mit (3) vergleichen:

$$\Delta E_{g,exp} \approx 74 \text{ meV} \Rightarrow \Delta \lambda_{exp} \approx 23.5 \text{ nm} \quad (5)$$

Die Größenordnung und Richtung der Wellenlängenverschiebung deckt sich mit der Erwartung

aus (3). Die gemessene Änderung der Bandlücke - wie auch die Wellenlängenänderung - ist jedoch etwas größer ausgefallen als die Theorie vorhersagt. Diese Diskrepanz könnte sowohl von Verunreinigungen des Kristalls als auch von einer abweichenden Materialzusammensetzung als oben angenommen herrühren. Die konkrete Abweichung der experimentell ermittelten Bandlücke von der Theoretischen gibt Aufschluss über die Mengenverhältnisse von Ga und In in der Diode. Die Materialzusammensetzung war vermutlich nicht genau gitterangepasst an GaAs, da die erhaltene Bandlücke experimentell größer ausgefallen ist als theoretisch vorhergesagt (s. Abb. 3). Neben Verunreinigungen des Materials könnte die Ursache hierfür gemäß 1 ein höherer Gehalt an Ga (GaP) sein (d.h. $x > 0.51$). Extrapoliert man die experimentell ermittelte Bandlücke für $T = 300$ K mithilfe der Varshni-Formel, lässt sich mit Gl. (1) ein korrigierter Wert für die Zusammensetzung errechnen. Wir erhalten $x_{korr} \approx 0.55$.

../Messung/peaktemp-eps-converted-to.pdf

Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Wellenlänge von InGaP

III.4. Temperaturabhängigkeit der Intensitäten

Die Abnahme der Lumineszenzintensität bei steigenden Temperaturen lässt sich mit der Fermi-Dirac-Verteilung verstehen: bei steigenden Temperaturen werden zunehmend auch Zustände oberhalb der Fermi-Energie, also Zustände im Leitungsband bzw. Donatorzustände besetzt, die aufgrund ausreichend thermischer Energie nicht ins Valenzband rekombinieren und somit für eine Verminderung der Anzahl der abgestrahlten Photonen pro Zeit (und Fläche) sorgen. Außerdem können aufgrund

von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen (insb. bei hohen Temperaturen) mehr Ladungsträger durch Schwingungsrelaxation, also nicht-strahlend, ins Valenzband rekombinieren, was ebenfalls zu einer Reduktion des Photonenflusses führt.

Die integrierten Intensitäten der Spektrallinien sind in Abb. 5 dargestellt. Erkennbar ist die Abnahme der Peak-Flächen bei steigenden Temperaturen. Mit Hilfe der Arrheniusgleichung lassen sich die integrierten Peakintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur fitten und somit Rückschlüsse auf die Aktivierungsenergie E_A ziehen.

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + c \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

Diese beschreibt die notwendige Energie eines Ladungsträgers im Donator-/Akzeptorniveau, um ins nächstgelegene Band (Leitungs-/Valenzband) angeregt zu werden, um dann strahlend, über Phononen oder andere nicht-strahlende Prozesse zu relaxieren. In Abb. 5 ist dieser Fit dargestellt. Wir erhalten eine Aktivierungsenergie von $E_A = 33$ meV, welche im erwarteten Referenzbereich von $E_A = (10 - 50)$ meV (für $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$) [?] liegt.

In Abb. 6 sind die maximalen Intensitäten über die Temperatur aufgetragen. Deutlich ist wieder der (stärker als lineare) Abfall der Lumineszenz-Intensität bei steigenden Temperaturen. Wie bereits in Abschnitt III.2 erläutert, sind vor allem Elektron-Phonon-Wechselwirkungen für dieses Verhalten verantwortlich.

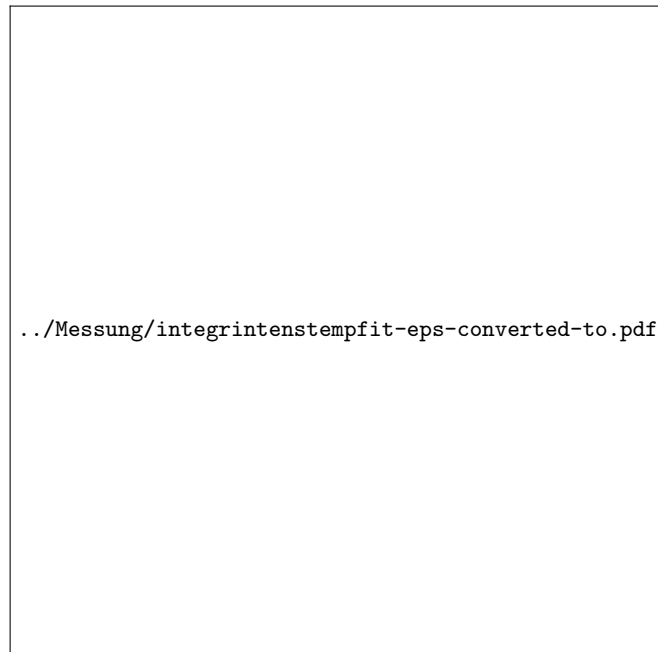


Abbildung 5. Integrierte Intensitäten der Lumineszenzpeaks in Abhängigkeit der Temperatur, Fitparameter aus Arrheniusgleichung: $I_0 = 450074$, $c = 25.2$, $E_A = 33.4$ meV



Abbildung 6. Maximale Intensität der Lumineszenzpeaks bei $T = 80$ K bis $T = 250$ K (vlnr)

IV. SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde das Lumineszenzspektrum einer InGaP/GaAs-Photodiode untersucht. Die charakteristische Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, sowie der Peakintensitäten und integrierten Peakintensitäten konnte bestätigt werden. Mittels Vergleich des theoretischen und experimentellen Temperaturverhaltens der Bandlücke wurde eine Aussage über die Zusammensetzung des $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ getroffen ($x > 0.51$). Die auf die Lumineszenz bezogene ermittelte Aktivierungsenergie von InGaP liegt im erwarteten Bereich. Unreinheiten in der Kristallstruktur wurden während der gesamten Betrachtung quantitativ vernachlässigt. Diese würden zur Bildung von Zwischenniveaus in der Bandlücke führen. Die Absorptionskante würde dadurch, je nach Dotierung, nach oben oder unten verschoben werden, was zu einer systematischen Abweichung der Bandlücke führen würde.

-
- [1] Lide, David R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, p 4-39 [2002]
 - [2] Crnogorac, H. Wilke, Measurement of physical properties of DyScO₃ melt, Vol. 44, I 6 [2009]
 - [3] B. Velickov, V. Kahlenberg, R. Bertram, M. Bernhagen, Z. Kristallogr. 222, p 466-473 [2007]
 - [4] Zhang, P.H., Chang, R.Z., Wei, Z. et al. Int J Thermophys 7: 811. <https://doi.org/10.1007/BF00503838> [1986]
 - [5] Dale L. Perry, Sidney L. Phillips, Inorganic Compounds, CRC Press, p 10 [1995]
 - [6] V.M. Goldschmidt, Naturwissenschaften 14, 477 [1926]