

F-Praktikum: Phasendiagramme

Ch. Egerland^{1,*}, M. Pfeifer^{1,†}

¹*Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Physik*
(Versuchsdatum: 05.09.2017)

Gegenstand dieses Versuches ist die Untersuchung des Temperaturverhaltens von $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{ScO}_3$ und $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ mittels Differentialthermoanalyse zur näherungsweisen Bestimmung der Schmelzwärmen sowie Schmelztemperaturen. Abschließend wird versucht, die genannten Verbindungen in die Systematik der Mischbarkeit von Phasen einzuordnen.

I. THEORIE

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.


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 $\text{RE} = {}_{57}\text{Pr}$ 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 $\text{Dy}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{ScO}_3$ untersucht.

II. EXPERIMENT

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Die Anregung der Diode erfolgt durch Anlegen einer Spannung mittels einer externen Versorgung, die

einen konstanten Strom von $I = 30\mu\text{A}$ liefert. Dazu sind die elektrischen Verbindungen bereits an der Probe angebracht. Diese befindet sich in einem evakuierten ($p \sim 2\text{ Pa}$) und auf 80 K Stickstoff-temperierten Kryostaten. Die Temperaturmessung erfolgt an der unteren Seite der Solidus. Sowohl Liquidus als auch Solidus sind gebogen, erfolgt durch einen Sensor, der möglichst nahe an der Probe platziert wurde.



img/versuchsanleitung.jpg

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

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

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

Formel die temperaturabhängige Lage des Lumineszenz-peaks (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:

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

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) [?].

III.3. Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie

Die Erwärmung des Kristalls führt zu einer Verschiebung der Valenz- und Leitungsbänder und insbesondere zu ei-

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

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

ner 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.

../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

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 $x_{\text{corr}} \approx 0.55$.

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.

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

Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Wellenlänge von InGaP

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.

IV. SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde das Lumineszenzspektrum einer InGaP/GaAs-Photodiode untersucht. Die charakteristische Tempe-

raturabhängigkeit 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.

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

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

-
- [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]

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

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