

Ширина запрещенной зоны и тепловое расширение монокристаллов $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 17 февраля 2014 г. Принята к печати 26 марта 2014 г.)

Методом Бриджмена выращены монокристаллы $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$ диаметром ~ 14 и длиной ~ 40 мм, установлен их состав, структура и параметр элементарной ячейки. По спектрам пропускания в интервале 20–300 К определена ширина запрещенной зоны, построена ее температурная зависимость и проведен теоретический расчет зависимости $E_g(T)$. Измерена температурная зависимость относительного удлинения $(\Delta l/l_0)$ и определен коэффициент линейного теплового расширения (α_L) . По данным α_L рассчитаны температуры Дебая (Θ_D) и среднеквадратичные динамические смещения атомов $(\sqrt{\bar{u}^2})$. Установлено, что Θ_D с ростом температуры уменьшается, а $\sqrt{\bar{u}^2}$ — увеличиваются.

1. Введение

В последние годы значительное внимание уделяется изучению магнитных полупроводников типа $\text{AB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (A — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te) [1–5]. Это связано с открытием ряда новых физических явлений в указанных материалах, таких как спиновая инжекция, индуцированный носителями заряда и оптически контролируемый ферромагнетизм.

Эти материалы являются электронно-химическими аналогами двойных соединений типа $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ и являются перспективными материалами для создания приборов различного назначения: диодов Шоттки, переключателей, лазеров, управляемых магнитным полем, модуляторов света и других устройств [6–11].

В работах [12–17] нами были исследованы оптические, магнитные и электрические свойства некоторых из указанных соединений, а также твердые растворы на их основе. В данной работе впервые представлены результаты исследований температурной зависимости ширины запрещенной зоны и теплового расширения монокристаллов $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы предварительно синтезировали по методике, описанной в [18], из элементарных компонентов полупроводниковой степени чистоты. Полученные слитки измельчали и перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали со скоростью

150 К/ч до ~ 1420 К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$ имели диаметр ~ 14 и длину ~ 40 мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрорентгеновского рентгеноспектрального анализа на установке „Stereoscan 360“. Анализатором рентгеновского спектра служил рентгеновский спектрометр „AVALON“. Относительная погрешность определения элементов составляла $\pm 5\%$.

Равновесность монокристаллов $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$ определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монокристаллом. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и их последующей запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч.

Спектры пропускания в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре „Perkin–Elmer–Lambda–19“ в интервале температур 20–300 К. Для измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси слитка, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм.

Тепловое расширение монокристаллов $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$ измеряли на кварцевом dilatометре в интервале 80–700 К по методике, описанной в [19]. Измерение температурной зависимости относительного удлинения $(\Delta l/l_0)$ проводили на образцах средними размерами $3 \times 3 \times 12$ мм.

† E-mail: chemzav@bsuir.by

3. Экспериментальные результаты

Данные микронзондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах составляет $Mn : In : S = 6.44 : 35.10 : 58.46$, что согласуется с заданным составом в исходной шихте $Mn : In : S = 6.90 : 34.48 : 58.62$. Следует отметить, что не наблюдается существенных отклонений в составе в различных точках монокристалла, что свидетельствует об их однородности.

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1. Видно, что на представленной дифрактограмме $MnIn_5S_{8.5}$ присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов, составляет $a = 10.753 + 0.005 \text{ \AA}$.

Спектры пропускания монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$ различных температур представлены на рис. 2. Видно, что с понижением температуры спектры пропускания смещаются в коротковолновую область.

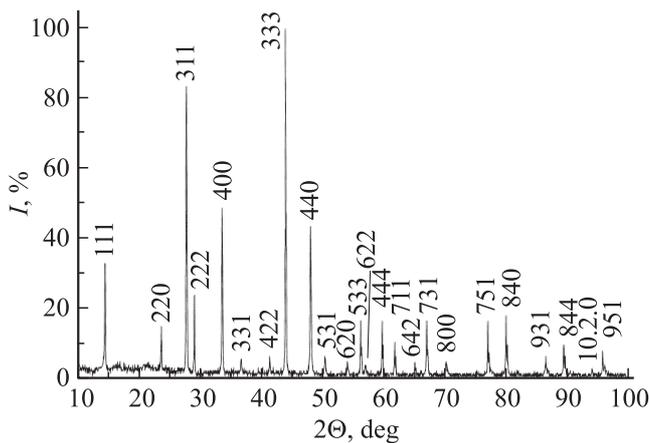


Рис. 1. Дифрактограмма $MnIn_5S_{8.5}$.

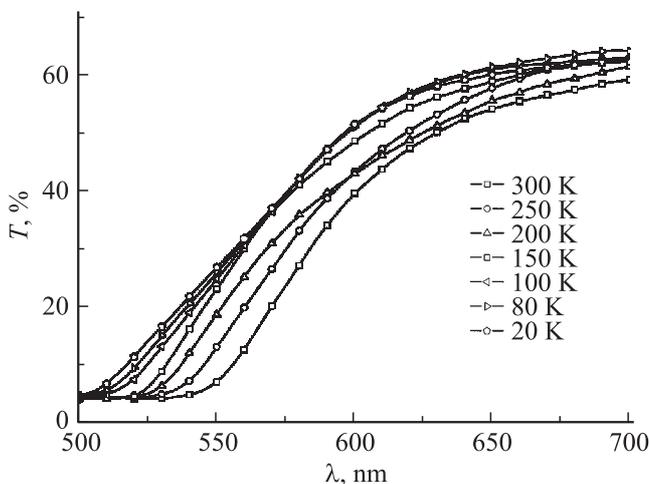


Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$ при различных температурах.

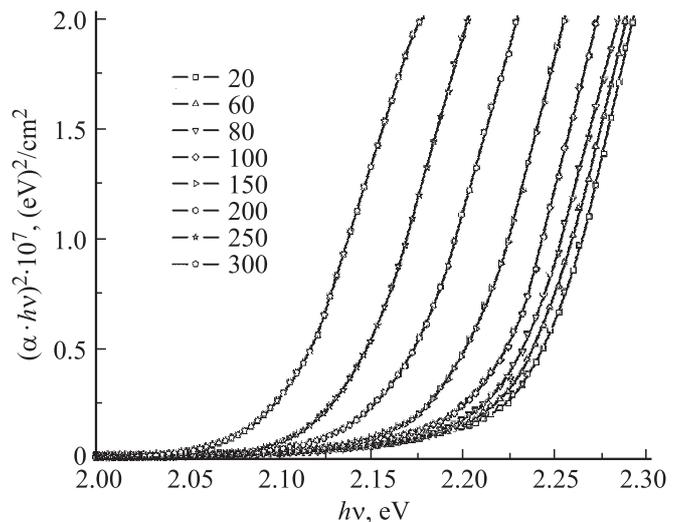


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$.

По зарегистрированным спектрам пропускания (T) рассчитывали коэффициент поглощения α по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [20]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где d — толщина образца, R — коэффициент отражения.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от энергии фотонов (hv). Ширину запрещенной зоны определяли путем экстраполяции прямолинейных участков зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ до пересечения с осью абсцисс. Значения E_g для $MnIn_5S_{8.5}$ составляют: 2.097 ± 0.005 эВ (300 К), 2.213 ± 0.005 эВ (80 К) и 2.231 ± 0.005 эВ (20 К).

На рис. 3 представлены температурные зависимости ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для исследованных монокристаллов (экспериментальные данные на рисунке представлены точками). Для описания указанной зависимости было использовано следующее уравнение [21]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\gamma \cdot \Theta}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta} \right)^4} - 1 \right), \quad (2)$$

где γ — константа. Значение Θ связано с температурой Дебая (Θ_D) выражением $\Theta = 3/4\Theta_D$.

Модель, описываемая уравнением (2), позволяет получить физически адекватные величины для полупроводников в широком интервале температур с учетом дисперсии фононов. Величину γ рассчитывали путем нахождения наилучшей зависимости, удовлетворяющей экспериментальным данным $E_g(T)$ в интервале температур 20–300 К. Видно, что указанные зависимости имеют

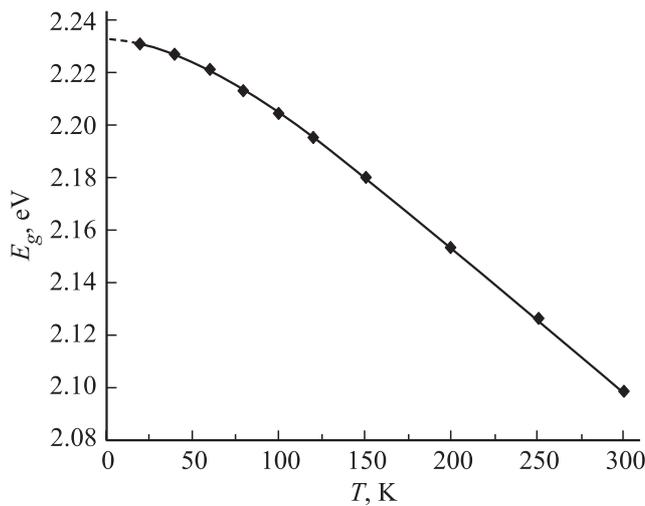


Рис. 4. Температурная зависимость ширины запрещенной $E_g(T)$ монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$.

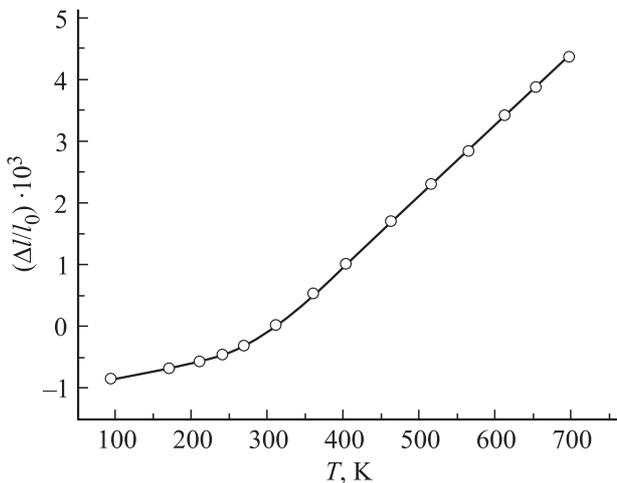


Рис. 5. Изменение относительного удлинения $(\Delta l/l)$ монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$.

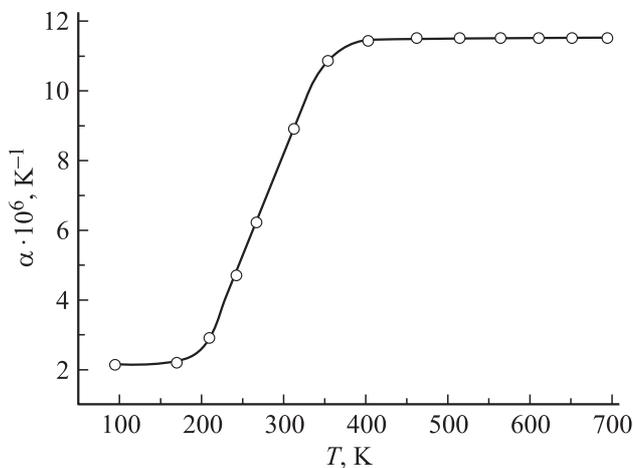


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$.

Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов $MnIn_5S_{8.5}$

№	T, K	$\alpha_D \cdot 10^6, K^{-1}$	Θ_D, K	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$
1	80	2.14	343	0.084
2	170	2.19	339	0.106
3	209	2.88	296	0.132
4	255	5.53	213	0.198
5	300	8.15	176	0.259
6	403	11.44	149	0.356
7	514	11.48	149	0.402
8	600	11.54	148	0.436

вид, характерный для сложных полупроводниковых материалов [21], с понижением температуры E_g возрастает.

На зависимостях $\Delta l/l_0$ и α_L никаких аномалий не наблюдается (рис. 4 и 5). Это свидетельствует о том, что в исследованном интервале температур для исследованных монокристаллов фазовые превращения отсутствуют. Анализ зависимости $\alpha_L(T)$ показывает, что коэффициент теплового расширения (КТР) очень слабо изменяется в интервале 80–200 К (от 2.2 до $2.5 \cdot 10^6 K^{-1}$), затем наблюдается резкий рост α_L вплоть до 450 К (от 2.5 до $11.5 \cdot 10^6 K^{-1}$), после чего температура на величину α_L влияния практически не оказывает. Такое поведение КТР связано с изменением степени ангармонизма тепловых колебаний атомов в монокристаллах $MnIn_5S_{8.5}$.

Полученные значения коэффициента теплового расширения были использованы для расчета характеристической температуры Дебая (Θ_D) и среднеквадратичных динамических смещений атомов $\sqrt{\bar{u}^2}$ (см. таблицу) по следующим формулам:

$$\Theta_D^\alpha = 14.3/\alpha_L^{1/2} \bar{A}^{1/2} V^{1/3}, \quad (3)$$

$$\bar{u}^2 = 4.3 \cdot 10^{-14} [D(\Theta/T)/(\Theta/T) + 1/4] \bar{A} \Theta, \quad (4)$$

где α_L — коэффициент теплового расширения, \bar{A} — средняя атомная масса, V — средний атомный объем, $D(\Theta/T)$ — функция Дебая.

Из представленной таблицы следует, что с ростом температуры значения Θ_D уменьшаются, а $\sqrt{\bar{u}^2}$ увеличиваются. Такое поведения указанных величин свидетельствует о том, что с ростом температуры происходит ослабление химических связей между атомами в кристаллической решетке монокристаллов $MnIn_5S_{8.5}$.

4. Заключение

На монокристаллах $MnIn_5S_{8.5}$, выращенных методом направленной кристаллизации расплава, исследованы температурные зависимости спектров пропускания в области края собственного поглощения. По полученным спектрам определена ширина запрещенной зоны $E_g(T)$, построена ее температурная зависимость и проведен

теоретический расчет. Показано, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется хорошее согласие.

Дилатометрическим методом измерена температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ и определен коэффициент линейного теплового расширения α_L . По полученным экспериментальным данным рассчитаны значения температуры Дебая Θ_D и среднеквадратичные динамические смещения $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ атомов.

Список литературы

- [1] G. Attolini, V. Sagredo, L. Mogollon, T. Torres, C. Frigeri. Cryst. Res. Technol., **40**, 1064 (2005).
- [2] T. Torres, V. Sagredo, L.M. Chalbaud, G. Attolini, F. Bolzoni. Physica B, **384**, 100 (2006).
- [3] J. Choi, S. Choi, J. Choi, Y.H. Hwang, Y.H. Um, S.Ch. Hong, S. Cho, H.W. Lee. J. Korean Phys. Soc., **45**, 672 (2004).
- [4] Р.Н. Бекимбетов, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. ФТП, **21**, 1051 (1987).
- [5] Р.Н. Бекимбетов, Н.Н. Константинова, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24**, 1969 (1988).
- [6] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, А.Г. Рустамов. ФТП, **24**, 758 (1990).
- [7] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom. Nature, **402**, 790 (1999).
- [8] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **36**, 836 (2002).
- [9] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. ФТП, **38**, 164 (2003).
- [10] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1549 (2009).
- [11] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1553 (2009).
- [12] И.В. Боднар. ЖНХ, **55**, 896 (2010).
- [13] И.В. Боднар, С.В. Труханов. ФТП, **45**, 890 (2011).
- [14] I.V. Bodnar, S.V. Trukhanov, S.A. Pauliukavets, M.A. Novikova. J. Spintron. Magnetic Nanomater., **1**, 1 (2012).
- [15] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец. ФТП, **45**, 1450 (2011).
- [16] И.В. Боднар. ФТП, **45**, 1450 (2011).
- [17] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, А.В. Данильчик, Е.В. Луценко. ЖПС, **78**, 809 (2011).
- [18] И.В. Боднар, Ю.А. Федотова, М.А. Новикова. Неорг. матер., **47**, 156 (2011).
- [19] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [20] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [21] R. Pässler. J. Appl. Phys., **90**, 3956 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

I.V. Bodnar

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Employing the Bridgeman method the single crystals $\text{MnIn}_{5.0}\text{S}_{8.5}$ has been grown having diameter of ~ 14 and length of ~ 40 mm. Their composition was determined as well as the structure and the parameter of the elementary cell. The band gap width is determined according to the absorption spectra in the temperature interval of 20–300 K and its temperature dependence was built, and we carried out the theoretical calculation of the dependence $E_g(T)$. The temperature dependence of the relative elongation ($\Delta l/l_0$) was measured. The linear coefficient of the thermal extension (α_L) was determined. The Debye temperatures (Θ_D) and the mean square atoms' shifts ($\sqrt{\langle u^2 \rangle}$) are calculated according to data α_L . It is determined Θ_D is decreasing along with the temperature growth whereas ($\sqrt{\langle u^2 \rangle}$) is growing.