

Монокристаллы $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$: кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны и тепловое расширение

© И.В. Боднар, Чан Бинь Тхан

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

(Получена 13 декабря 2016 г. Принята к печати 1 февраля 2017 г.)

Методом Бриджмена (вертикальный вариант) впервые выращены монокристаллы $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$. Полученные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения при $T = 295$ и 80 К определена ширина запрещенной зоны указанных монокристаллов. Дилатометрическим методом исследовано тепловое расширение в интервале температур 80 – 500 К, рассчитаны коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44791.8484

1. Введение

Тройное соединение $AgIn_5S_8$ образуется на разрезе Ag_2S – In_2S_3 и относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке $\sim 25\%$. Кристаллы указанного соединения перспективны для создания широкополосных фотопреобразователей естественного излучения, электрооптических модуляторов, солнечных элементов, светодиодов линейно-поляризованного излучения и других устройств микро- и оптоэлектроники [1–4].

Тройное соединение $MnIn_2S_4$ относится к классу магнитных полупроводников типа $MB_2^{III}C_4^{VI}$ (M — Mn, Fe), B^{III} — Ga, In, Al, C^{VI} — S, Se [1–3]. Как и $AgIn_5S_8$, указанное соединение также кристаллизуется в кубической структуре (тип шпинели) и является перспективным материалом для создания на его основе различных функциональных устройств, управляемых магнитным полем [5–8].

В настоящей работе представлены результаты выращивания монокристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$, исследование их кристаллической структуры, спектров пропускания в области края собственного поглощения и теплового расширения.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ выращивали методом Бриджмена из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. Указанные кристаллы загружали 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 откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным темпера-

турным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали со скоростью 250 К/ч до 1380 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 1120 К в течение 350 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину ~ 40 мм, были однородными и гомогенными.

Состав полученных монокристаллов определяли с помощью микронзондового рентгеноспектрального анализа, который проводили на установке „Самеса-SX100“.

Структуру выращенных кристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_{α} -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и последующей их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 700 К в течение 2 ч.

Спектры пропускания в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометрах „Cary-500“ и „Proscan MC-121“. Для измерений из монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси роста кристаллов, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в травителе состава $Br_2 : C_2H_5OH = 1 : 3$.

Измерение температурной зависимости относительного удлинения $(\Delta l/l_0)$ проводили на образцах средних размеров $3 \times 3 \times 12$ мм.

3. Экспериментальные результаты

Результаты микронного рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах (Mn : Ag : In : S = 0.72 : 6.84 : 35.43 : 57.00 ат.%) и хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте (Mn : Ag : In : S = 0.75 : 6.77 : 35.34 : 57.14 ат.%).

Дифрактограмма, углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ представлены на рис. 1 и табл. 1. На

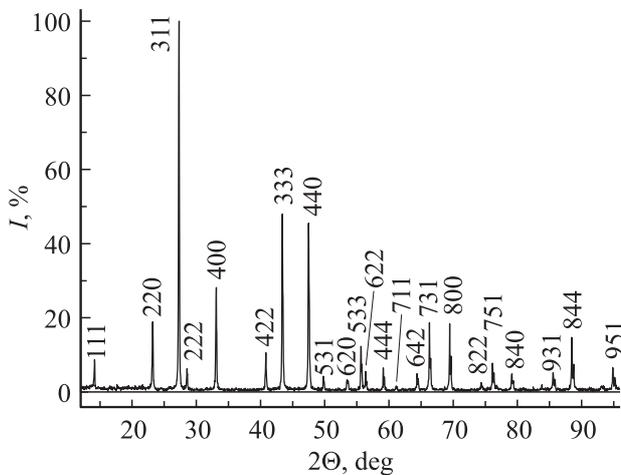


Рис. 1. Дифрактограмма кристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$.

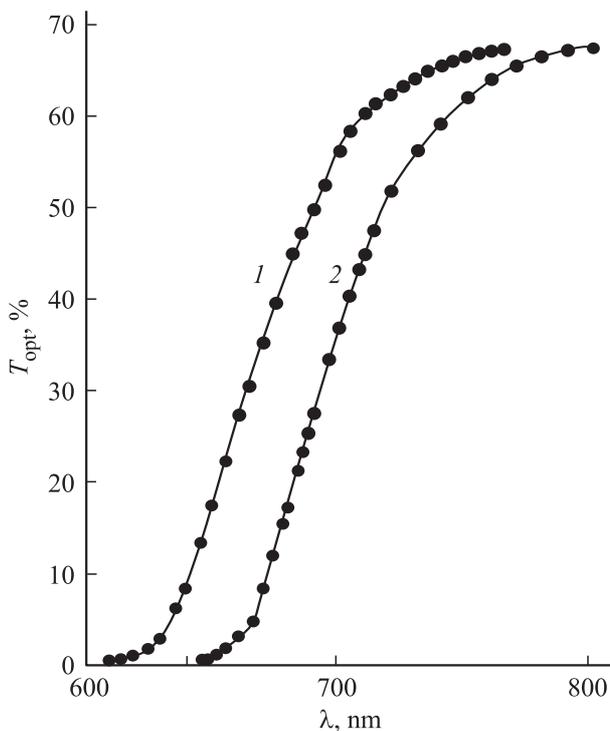


Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ при 295 (2) и 80 К (1).

Таблица 1. Результаты рентгеновского анализа кристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$

№ п/п	2θ , deg		d , Å		hkl	I/I_0 %
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет		
1	14.17	14.17	6.24	6.24	111	8.2
2	23.24	23.25	3.82	3.82	220	19
3	27.32	27.32	3.2614	3.2614	311	100
4	28.55	28.56	3.1226	3.1227	222	6.3
5	33.11	33.10	2.7043	2.7041	400	29
6	40.82	40.83	2.2080	2.2082	422	10
7	43.42	43.43	2.0817	2.0818	333	43
8	47.50	47.51	1.9122	1.9121	440	43
9	49.82	49.83	1.8284	1.8283	531	4
10	53.53	53.54	1.7104	1.7101	620	3.2
11	55.66	55.67	1.6499	1.6496	533	12
12	56.37	56.37	1.6308	1.6308	622	4.8
13	59.12	59.12	1.5613	1.5613	444	6.2
14	61.12	61.13	1.5149	1.5147	711	1.5
15	64.39	64.40	1.4456	1.4457	642	4.8
16	66.31	66.32	1.4083	1.4082	731	17
17	69.45	69.45	1.3522	1.3522	800	16
18	74.35	74.35	1.2747	1.2747	822	2.2
19	76.13	76.15	1.2493	1.2490	751	7.5
20	79.12	79.12	1.2094	1.2094	840	4.6
21	85.57	85.57	1.1340	1.1340	931	5.1
22	88.48	88.48	1.1041	1.1041	844	14
23	94.87	94.88	1.0458	1.0457	951	6.2

указанной дифрактограмме присутствует система линий, характерная для кубической структуры. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов, равен $a = 5.817 \pm 0.005$ Å.

Спектры пропускания в зависимости от длины волны для $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ при $T = 295$ и 80 К представлены на рис. 2. Величина пропускания указанных монокристаллов составляет $T \approx 70\%$.

Из зарегистрированных спектров пропускания (T_{opt}) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [9]:

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

где d — толщина образца, T_{opt} — коэффициент пропускания, R — коэффициент отражения.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для монокристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$. Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли путем экстраполяции прямолинейных участков этой зависимости до пересечения с осью абсцисс. Значения E_g равны 1.850 ± 0.005 и 1.948 ± 0.005 эВ при 295 и 80 К соответственно. Рассчитанный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны ($\partial E_g / \partial T$) составляет $4.56 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

Таблица 2. Коэффициенты расширения температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для кристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$

№ пп	T, K	$\alpha_L \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	Θ_D, K	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$	№ пп	T, K	$\alpha_L \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	Θ_D, K	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$
1	90	1.75	387	0.076	9	234	7.46	177	0.221
2	107	1.80	386	0.080	10	253	8.90	162	0.248
3	122	1.91	384	0.086	11	262	9.75	155	0.266
4	136	1.94	382	0.091	12	290	11.51	142	0.304
5	152	2.00	367	0.097	13	302	12.00	140	0.315
6	166	2.35	348	0.106	14	324	12.80	135	0.336
7	177	2.75	279	0.132	15	353	13.15	133	0.357
8	212	5.62	204	0.186	16	400	13.33	132	0.382

Результаты измерений теплового расширения представлены на рис. 4. Анализ полученных результатов показывает, что коэффициент теплового расширения (α_L) для $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ очень слабо изменяется в интервале температур 90–177 К ($(1.76–2.75) \cdot 10^{-6} K^{-1}$), затем происходит резкий рост α_L вплоть до $13.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (400 К), после чего температура на величину α_L оказывает слабое влияние.

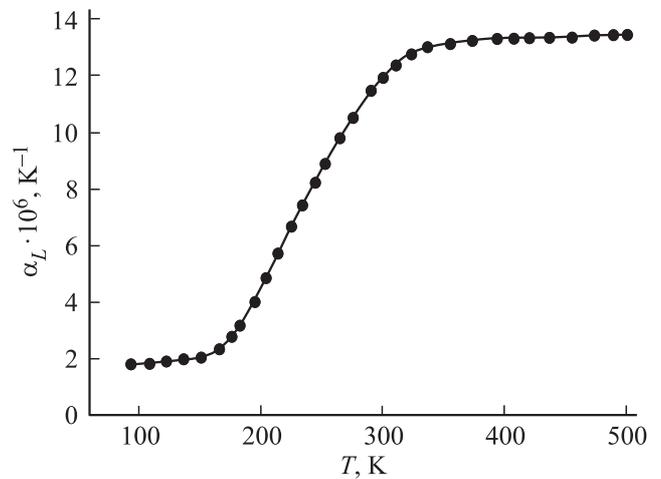


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (α_L) монокристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$.

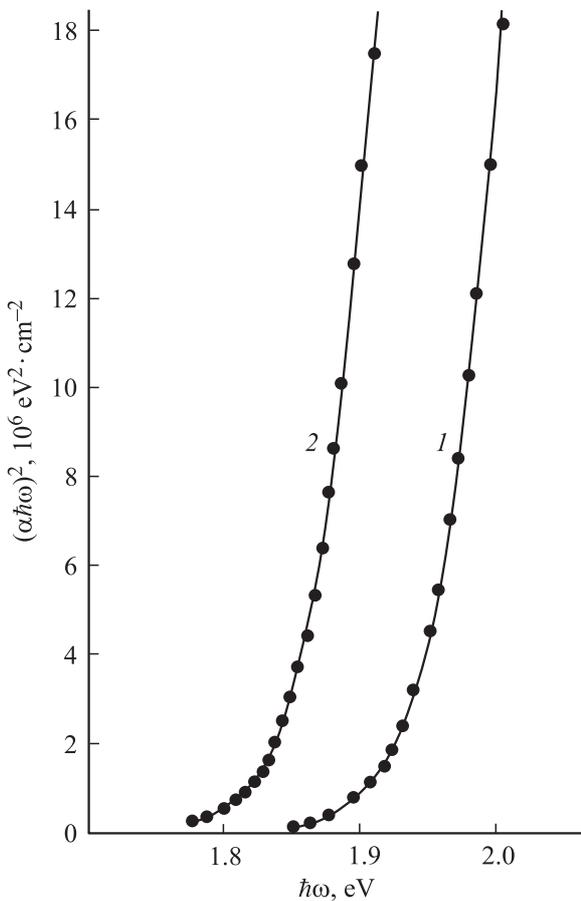


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для монокристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ при 295 (2) и 80 К (1).

Полученные значения коэффициента теплового расширения были использованы для расчета характеристической температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов по формулам [10]:

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

$$u^2 = 4.3 \cdot 10^{-14} \frac{D(\Theta_D^\alpha/T) + \frac{1}{4}}{\bar{A}\Theta}, \tag{3}$$

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

Данные расчетов величин Θ_D^α и $\sqrt{\bar{u}^2}$ по выражениям (2) и (3) представлены в табл. 2.

С ростом температуры значения температуры Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются. Такое поведение указанных величин свидетельствует об ослаблении химической связи в монокристаллах $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ с ростом температуры.

4. Заключение

Направленной кристаллизацией расплава впервые выращены монокристаллы $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$, определен их состав и структура. Полученные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. По спектрам пропускания при $T = 295$ и 80 К определена ширина запрещенной зоны указанных монокристаллов и рассчитан ее температурный коэффициент. Дилатометрическим методом исследовано тепловое расширение монокристаллов $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$, определены коэффициенты теплового расширения, рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф16-028).

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.И. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [2] A. Usujima, S. Takeuchi, S. Endo, T. Irie. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L. 505 (1981).
- [3] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **32**, 1043 (1998).
- [4] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 805 (1999).
- [5] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **43**, 1549 (2009).
- [6] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.В. Ложкин. *ФТП*, **45**, 890 (2011).
- [7] З. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники* (М., Мир, 1972).
- [8] H.D. Lutz, M. Feher. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 357 (1971).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [10] И.Н. Францевич. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов* (Киев, Наук. думка, 1956).

Редактор Г.А. Оганесян

Single crystals: $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ crystal structure, the band gap and thermal expansion

I.V. Bodnar, Chan Bin Tkhan

¹ Balarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Belarus

Abstract The $Mn_{0.1}Ag_{0.9}In_{4.7}S_{7.6}$ single crystals were grown for the first time employing Bridgeman method (the vertical option). It is seen the given crystals are crystallised in the cubic structure of the spinel. The band gap width of the given single crystals is determined on the transmission spectra in the region of self-absorption at $T = 80$ and 295 K. The thermal expansion of the given single crystals was studied using dilatometric method in the range of temperatures of 80 – 600 K. The thermal expansion coefficient of the Debye temperature and RMS dynamic displacements of atoms were calculated.