

Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов FeIn_2S_4

© И.В. Боднар[¶], С.А. Павлюковец

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 14 марта 2011 г. Принята к печати 21 марта 2011 г.)

Методом Бриджмена из расплава выращены монокристаллы тройного соединения FeIn_2S_4 . Определены состав и структура полученных монокристаллов. На выращенных монокристаллах исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур $T = 20\text{--}300\text{ К}$. По спектрам пропускания определена ширина запрещенной зоны E_g и построена ее температурная зависимость. Показано, что $E_g(T)$ имеет вид, характерный для сложных соединений.

1. Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в направлении создания материалов, которые одновременно обладали бы магнитными и полупроводниковыми свойствами. Введение атомов переходных элементов с незаполненными $3d$ -оболочками в целом ряде полупроводников приводит к появлению новых физических свойств этих материалов, уникального сочетания полупроводниковых и магнитных свойств [1–4]. К таким материалам относятся и тройные соединения $\text{AB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (A — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Ga, In, Al; C^{VI} — S, Se, Te) [5–7]. Эти соединения, в частности FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 , FeIn_2Se_4 , а также другие материалы этого класса, являются новыми, и их систематическое изучение только начинается. Вместе с тем указанные материалы обладают уникальными физическими свойствами, что дает основание полагать перспективным использование их для изготовления ряда оптоэлектронных приборов нового класса, управляемых с помощью магнитного поля (приборы спинтроники) [8].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования температурной зависимости ширины запрещенной зоны на монокристаллах тройного соединения FeIn_2S_4 .

2. Методика эксперимента

Монокристаллы тройного соединения FeIn_2S_4 выращивали в два этапа. Предварительно указанное соединение синтезировали двухтемпературным методом из элементарных компонентов полупроводниковой степени чистоты. Железо и индий загружали в кварцевые лодочки, которые располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком относительно стехиометрического количества, что необходимо для создания давления паров над расплавом ~ 1.5 атм. Вакуумированную ампулу размещали в двухзонной горизонтальной печи. Температуру зоны с металлическими компонентами устанавливали

$\sim 1400\text{ К}$, температуру зоны, где находилась сера, постепенно повышали до 950 К и затем выдерживали в течение 2 ч для протекания реакции между расплавом и парами серы. После этого проводили снижение температуры в зоне, где находились металлические компоненты, до 900 К и печь отключали от сети. Синтезированные кристаллы перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки.

Температуру в печи повышали до $\sim 1400\text{ К}$ и выдерживали при этой температуре 2 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью $\sim 2\text{ К/ч}$ до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы FeIn_2S_4 имели диаметр $\sim 14\text{ мм}$ и длину $\sim 40\text{ мм}$.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Равновесность полученных монокристаллов FeIn_2S_4 определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. 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 монокристаллов FeIn_2S_4 в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре „Perkin-Elmer Lambda-19“ в интервале температур $20\text{--}300\text{ К}$. Для измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные

[¶] E-mail: chemzav@bsuir.by

пластинки перпендикулярно оси слитка, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микронных рентгеноспектральных измерений показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах FeIn_2S_4 ($\text{Fe}:\text{In}:\text{S} = 13.94:28.34:57.71$) хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте ($\text{Fe}:\text{In}:\text{S} = 14.29:28.57:57.14$) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках монокристалла. Это свидетельствует об однородности полученных монокристаллов.

Дифрактограммы, записанные для разных участков монокристаллов, соответствовали кубической структуре шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов, составляет $a = (10.612 \pm 0.005) \text{ \AA}$, что согласуется как с нашими данными [9], так и с результатами других авторов [10,11].

Пропускание (\tilde{T}) в области края собственного поглощения монокристаллов FeIn_2S_4 в зависимости от длины волны λ для различных температур представлено на рис. 1. Видно, что спектры имеют сложный характер

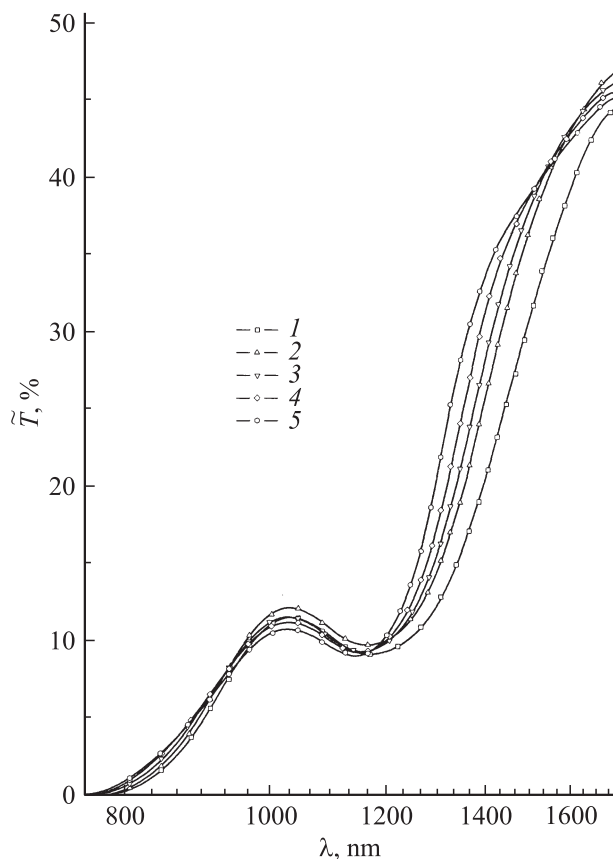


Рис. 1. Спектры пропускания монокристаллов тройного соединения FeIn_2S_4 при температурах $T = 300$ (1), 200 (2), 150 (3), 100 (4), 20 К (5).

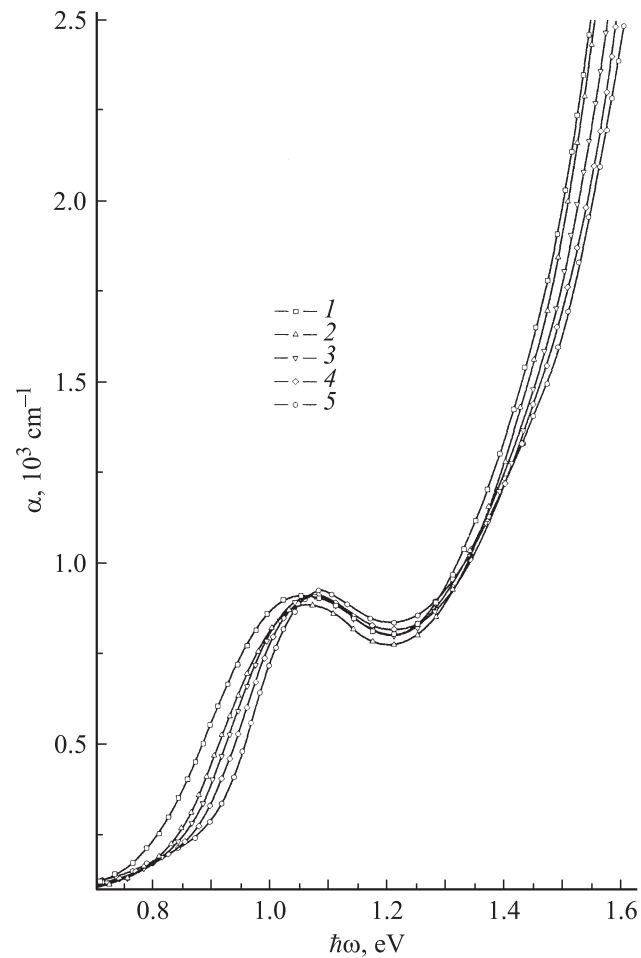


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ для монокристаллов тройного соединения FeIn_2S_4 при температурах, $T = 300$ (1), 200 (2), 150 (3), 100 (4), 20 К (5).

в исследованной области длин волн и состоит из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, затем, на втором участке, происходит некоторый спад величины пропускания с достижением минимума, а затем, на третьем участке, происходит дальнейший рост пропускания.

По снятым спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [12]:

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

где d — толщина образца, коэффициент отражения $R \approx 0.26$, \tilde{T} — пропускание.

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ при различных температурах, рассчитанная по формуле (1). Видно, что монокристаллы FeIn_2S_4 обладают значительным погло-

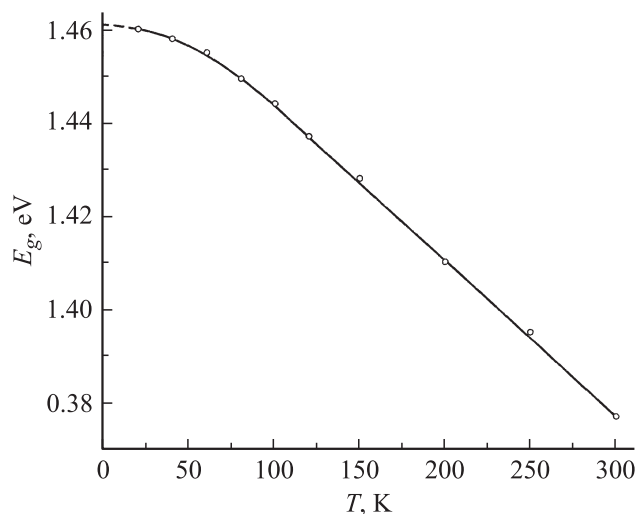


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для монокристаллов тройного соединения FeIn_2S_4 .

шением ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$). В области энергий 0.70–1.05 эВ коэффициент поглощения увеличивается, достигая максимума, а затем он с ростом $\hbar\omega$ несколько уменьшается, достигая минимума при $\hbar\omega \approx 1.2$ эВ. В области энергий $\hbar\omega > 1.2$ эВ начинается резкий рост коэффициента поглощения с $\hbar\omega$.

В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры тройного соединения FeIn_2S_4 провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения сложно. Однако можно предположить, что рост α с увеличением $\hbar\omega$ в области энергий 0.70–1.05 эВ связан с началом межзонных переходов в этом соединении.

Резкое увеличение α в области энергий 1.2–1.6 эВ указывает на то, что край собственного поглощения в кристаллах соединения FeIn_2S_4 обусловлен прямыми межзонными переходами. Ширину запрещенной зоны в кристаллах указанного соединения определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс. Полученные нами значения ширины запрещенной зоны для кристаллов FeIn_2S_4 равны $E_g = 1.377$, 1.450 и 1.460 эВ при температурах 300, 80 и 20 К соответственно. Какие-либо сведения относительно E_g в FeIn_2S_4 в литературе отсутствовали до настоящего времени.

На рис. 3 представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$. Видно, что с увеличением температуры величина E_g уменьшается, что характерно для сложных полупроводниковых соединений.

Для описания указанной зависимости было использовано следующее соотношение [13]:

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

где γ — константа.

Значение Θ связано с температурой Дебая (Θ_D) для тройных соединений выражением $\Theta = (3/4)\Theta_D$. В расчетах использовали следующие величины: $\gamma = 3.85 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$, $E_g(0) = 1.461$ эВ, $\Theta_D = 249$ К. Расчетные величины на рис. 3 представлены сплошной линией. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по указанному выражению.

4. Заключение

На монокристаллах FeIn_2S_4 , выращенных методом направленной кристаллизации расплава, исследованы температурные зависимости спектров пропускания в области края собственного поглощения. По полученным спектрам определена ширина запрещенной зоны $E_g(T)$ для соединения FeIn_2S_4 , построена ее температурная зависимость и проведен теоретический расчет. Показано, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется хорошее согласие.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф10МЛД-001).

Список литературы

- [1] А.В. Огнев, А. Самардак. Вестн. ДВО РАН, № 4, 70 (2006).
- [2] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom. Nature, **402**, 790 (1999).
- [3] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata. Phys. Rev. Lett., **78**, 4617 (1997).
- [4] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ФТП, **44**, 39 (2010).
- [5] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **36**, 836 (2002).
- [6] J. Alvarez, V. Sagredo, J. Mantilla. J. Magn. Magn. Mater., **196–197**, 407 (1999).
- [7] V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancouri, G.E. Delgado. J. Magn. Magn. Mater., **312**, 294 (2007).
- [8] А.В. Ведяев. УФН, **172**, 1458 (2002).
- [9] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1549 (2009).
- [10] H.D. Lutz, M. Feher. Spectrochimica Acta, **27A**, 357 (1971).
- [11] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs. J. Phys. Chem. Sol., **39**, 1105 (1978).
- [12] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников (М., Наука, 1977).
- [13] R. Pässler. J. Appl. Phys., **90**, 3956 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Temperature dependence of the FeIn_2S_4 single crystal band gap

I.V. Bodnar, S.A. Pavlukovets

Belarusian State University of Informatics
and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

Abstract Single crystals of FeIn_2S_4 ternary compound have been grown by the Bridgman method. Composition and structure of the crystals obtained were determined. Transmittance spectra were examined in the vicinity of the fundamental absorption edge in the temperature range of 20–300 K. According to the transmittance spectra the band gap and its temperature dependence $E_g(T)$ are established. It is shown that $E_g(T)$ function is characteristic for the complicated compounds.