

Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$

© И.В. Боднар[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

(Получена 2 июня 2011 г. Принята к печати 15 июня 2011 г.)

На кристаллах тройных соединений $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$, выращенных направленной кристаллизацией расплава, исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения. По зарегистрированным спектрам определена ширина запрещенной зоны указанных соединений и их твердых растворов, а также построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что ширина запрещенной зоны с составом x изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

1. Введение

Интенсивное развитие микро- и оптоэлектроники ставит задачу разработки и исследования новых эффективных полупроводниковых материалов, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. В последние годы значительное внимание уделяется изучению магнитных полупроводников типа $MB_2^{III}C_4^{VI}$ (M — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te) [1–3]. Эти соединения, в частности $FeIn_2S_4$, $MnIn_2S_4$ и другие соединения этого класса, перспективны для создания на их основе лазеров, модуляторов света и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [4–8].

Цель данной работы — исследование спектров пропускания в области края собственного поглощения и определение ширины запрещенной зоны кристаллов тройных соединений $FeIn_2S_4$, $MnIn_2S_4$ и твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$. В литературе до настоящего времени для твердых растворов такие данные отсутствуют.

2. Методика эксперимента

Кристаллы тройных соединений $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и твердые растворы $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный метод Бриджмена). Марганец, железо и индий загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом ~ 2.0 атм. После вакуумирования ампулы ее отпайвали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи. Лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне печи, в „холодной“ ее конце — сера. Температуру зоны с металлическими компонентами устанавливали ~ 1400 – 1440 К. Температуру „холодной“ зоны, где находилась сера, повышали со скоростью ~ 100 К/ч до

680–700 К, выдерживали 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру с такой же скоростью повышали до 950 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры зоны, где находились металлические компоненты со скоростью ~ 2 К/ч до 1020 К, и при этой температуре проводили гомогенизирующий отжиг в течение 260 ч. Выращенные в таких условиях кристаллы были крупноблочными с размерами отдельных блоков $(10$ – $8) \times 5 \times 3$ мм.

Равновесность кристаллов тройных соединений $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и гомогенность твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения 2θ со скоростью 0.5 К/мин. Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растрением кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растрении кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч.

Спектры пропускания соединений $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре „Сару-500“ при $T = 300$ К. Для измерений из полученных кристаллов вырезали монокристаллические плоскопараллельные пластинки, 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 $Br_2 : C_2H_5OH = 1 : 3$.

3. Результаты и их обсуждение

Данные рентгеновских исследований показали, что на всех снятых дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

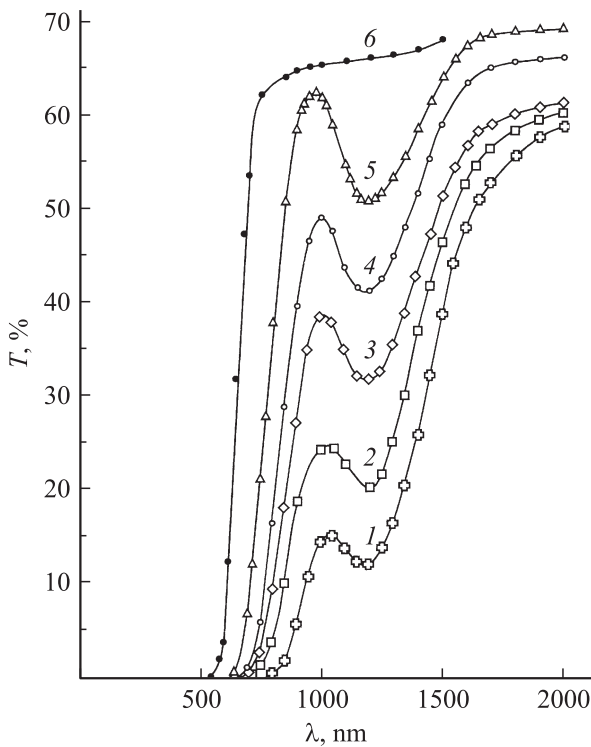


Рис. 1. Спектры пропускания кристаллов $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ при значениях x : 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.4, 4 — 0.6, 5 — 0.8, 6 — 1.0.

шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны $a = 10.722 \pm 0.005 \text{ \AA}$ для кристаллов $MnIn_2S_4$ и $a = 10.612 \pm 0.005 \text{ \AA}$ для $FeIn_2S_4$. Установлено, что изменение указанных параметров с составом x описывается следующим соотношением:

$$a [\text{Å}] = 10.612 + 0.110x. \quad (1)$$

Состав кристаллов твердых растворов определяли исходя из выполнения закона Вегарда в системе $MnIn_2S_4-FeIn_2S_4$ [9].

Спектры пропускания кристаллов тройных соединений $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ при $T = 300 \text{ K}$ представлены на рис. 1. Видно, что указанные спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн. За исключением тройного соединения $MnIn_2S_4$, они состоят из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, затем происходит некоторый спад пропускания с достижением минимума, затем — дальнейший рост величины пропускания.

По зарегистрированным спектрам рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллель-

ном образце:

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

где d — толщина образца, T — коэффициент пропускания, R — коэффициент отражения.

На рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения (α) от энергии фотона ($\hbar\omega$) для кристаллов тройных соединений $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и их твердых растворов при $T = 300 \text{ K}$, рассчитанные по формуле (2). Видно, что все указанные кристаллы обладают значительной величиной поглощения ($\alpha > 10^{-3} \text{ см}^{-1}$). 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 $\hbar\omega \approx 1.2 \text{ эВ}$. В области энергий более 1.2 эВ начинается резкий рост коэффициента поглощения в зависимости от $\hbar\omega$.

В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры указанного класса соединений провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения весьма 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 исследованных кристаллах. Резкое увеличение α

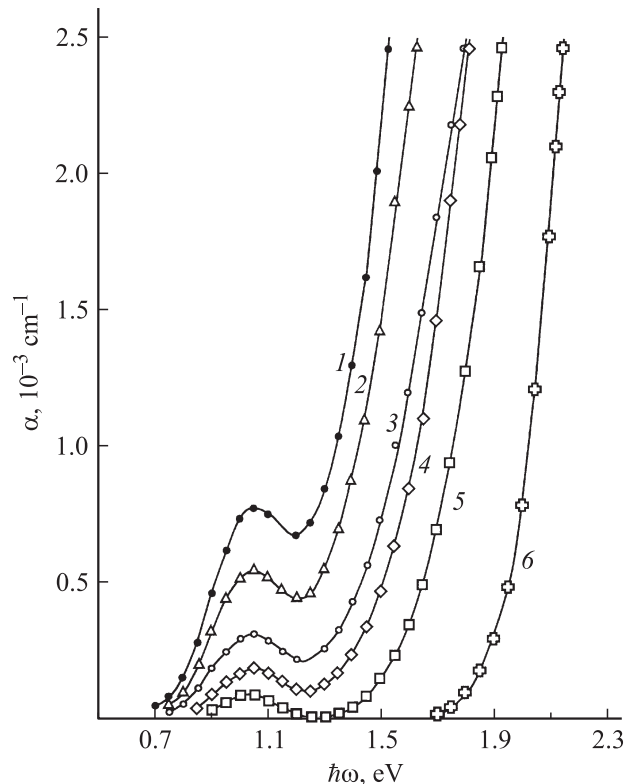


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ для кристаллов $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$. Номера кривых — те же, что и на рис. 1.

в области энергий 1.2–2.0 эВ указывает на то, что край собственного поглощения как в кристаллах тройных соединений MnIn_2S_4 и FeIn_2S_4 , так и в твердых растворах на их основе обусловлен прямыми межзонными переходами.

Энергии оптических переходов в указанных кристаллах определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс (рис. 3). По полученным экспериментальным значениям построена концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ для твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ при $T = 300$ К, представленная на рис. 4. Видно, что указанная зависимость имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными соединениями.

Для описания поведения ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ для твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ была использована квадратичная зависимость следующего вида:

$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2, \quad (3)$$

где E_A и E_B — ширина запрещенной зоны исходных соединений MnIn_2S_4 и FeIn_2S_4 ; c — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости E_g для среднего состава ($x = 0.5$), определяемый из выражения

$$c = 4\Delta E(x = 0.5), \quad (4)$$

где

$$\Delta E = \frac{E_A + E_B}{2} - E_g(x = 0.5). \quad (5)$$

Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ при $T = 300$ К

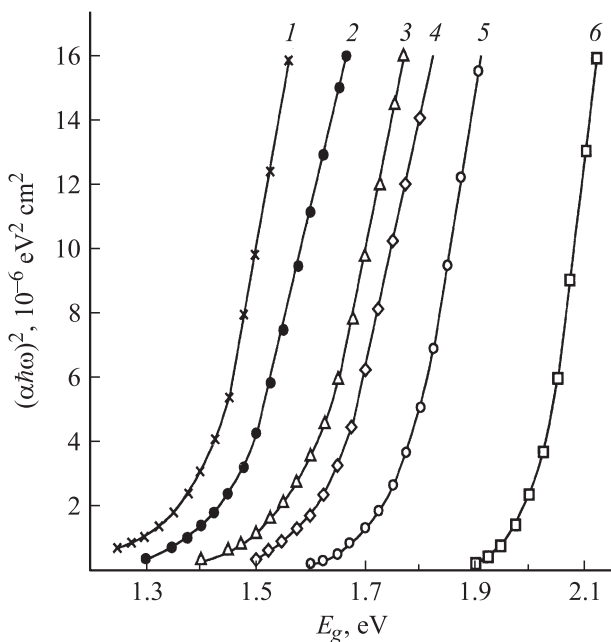


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для кристаллов MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. Номера кривых — то же, что и на рис. 1.

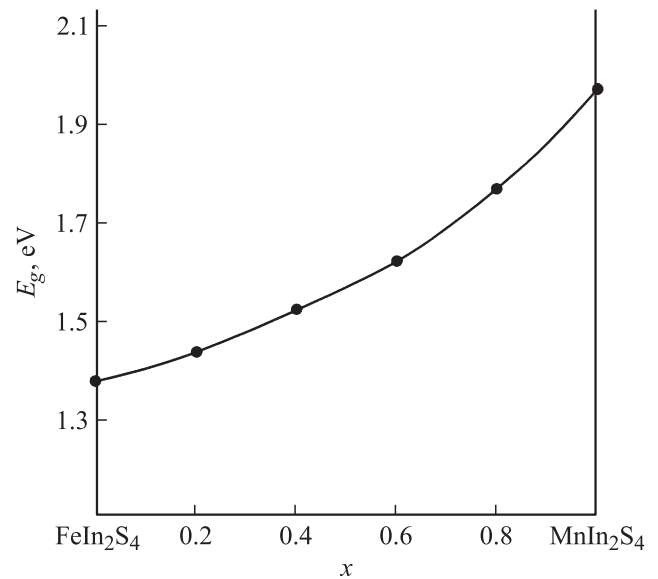


Рис. 4. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для кристаллов твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

аналитически описывается следующей зависимостью:

$$E_g^{300}(x) [\text{эВ}] = 1.377 + 0.141x + 0.45x^2. \quad (6)$$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ на рис. 4 представлены сплошной линией. Видно, что экспериментальные данные (точки) хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (3).

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение $E_g(x)$ от линейности. Обычно для его объяснения используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштрессера [10], а также модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [11]. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении $E_g(x)$ от линейности в твердых растворах играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. Авторы второй модели считают, что это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля.

Обе представленные модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, так и на основе соединений MnIn_2S_4 и FeIn_2S_4 .

4. Заключение

Методом Бриджмена (горизонтальный вариант) выращены кристаллы тройных соединений MnIn_2S_4 FeIn_2S_4 твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ во всем интервале. Рентгеновским методом определена структура и состав

полученных кристаллов. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения при $T = 300$ К для указанных твердых растворов определена ширина запрещенной зоны (E_g) и построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что E_g с составом x изменяется нелинейно. Используя диэлектрическую модель Ван Вехтена и Бергштрессера, а также модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона, проведен теоретический расчет зависимости ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора. Показано хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными величинами.

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

Список литературы

- [1] Р.Н. Бекимбетов, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. ФТП, **21**, 1051 (1987).
- [2] Р.Н. Бекимбетов, Н.Н. Константинова, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24**, 1969 (1988).
- [3] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, А.Г. Рустамов. ФТП, **24**, 758 (1990).
- [4] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom. Nature, **402**, 790 (1999).
- [5] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **36**, 836 (2002).
- [6] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. ФТП, **38**, 164 (2003).
- [7] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1549 (2009).
- [8] И.В. Боднар, С.А. Павлоковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1553 (2009).
- [9] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, D.V. Lozhkin. Proc. 5th Int. Conf. Mater. Sci. Condens. Mater. Phys. (Chisinau, 2010) p. 74.
- [10] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. Phys. Rev. B, **1**, 3351 (1970).
- [11] R. Hill. J. Phys. C, **7**, 521 (1974).

Редактор Т.А. Полянская

Concentration dependences energy band of gap $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ solid solutions

I.V. Bodnar

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belorussia

Abstract The transmission spectra were studied in the region of the self-absorption edge of the single crystals of $MnIn_2S_4$, the $FeIn_2S_4$ ternary compounds and $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ solid solutions grown with the directed crystallization of the melt. According to the registered spectra the band gap width of the pointed compounds and their solid solutions were determined and their concentration dependence was built up. As it is revealed the band gap width with x -composition changes nonlinearly and can be described by the quadratic dependence.