

## Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

© И.В. Боднар<sup>†</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

(Получена 19 декабря 2013 г. Принята к печати 24 января 2014 г.)

На монокристаллах соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворах  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ , выращенных методом Бриджмена, при 80 и 295 К изучены спектры пропускания в области края фундаментальной полосы поглощения. По полученным спектрам определена ширина запрещенной зоны соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ , а также построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что ширина запрещенной зоны с составом  $x$  изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

### 1. Введение

В последние годы значительное внимание уделяется изучению магнитных полупроводников типа  $\text{MB}_2\text{C}_4^{\text{III}^{\text{VI}}}$  ( $\text{M} — \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $\text{B}^{\text{III}} — \text{Al, Ga, In}$ ;  $\text{C}^{\text{VI}} — \text{S, Se, Te}$ ) [1–3]. Указанные соединения являются новыми и практически малоизученными материалами. В работах [4–13] нами были исследованы оптические и магнитные свойства некоторых из указанных соединений, а также твердые растворы на их основе. В настоящей работе впервые представлены результаты исследования спектров пропускания в области края собственного поглощения монокристаллов тройных соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . В [12] нами было показано, что твердые растворы  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  являются перспективными материалами для создания широкополосных фотопреобразователей.

### 2. Методика эксперимента

Монокристаллы соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  выращивали направленной кристаллизацией расплава (метод Бриджмена) из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. 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 до  $\sim 1400$  К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации

полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр  $\sim 14–16$  мм и длину  $\sim 40–45$  мм, были однородными и гомогенными.

Состав выращенных кристаллов 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“.

Равновесность соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и гомогенность твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

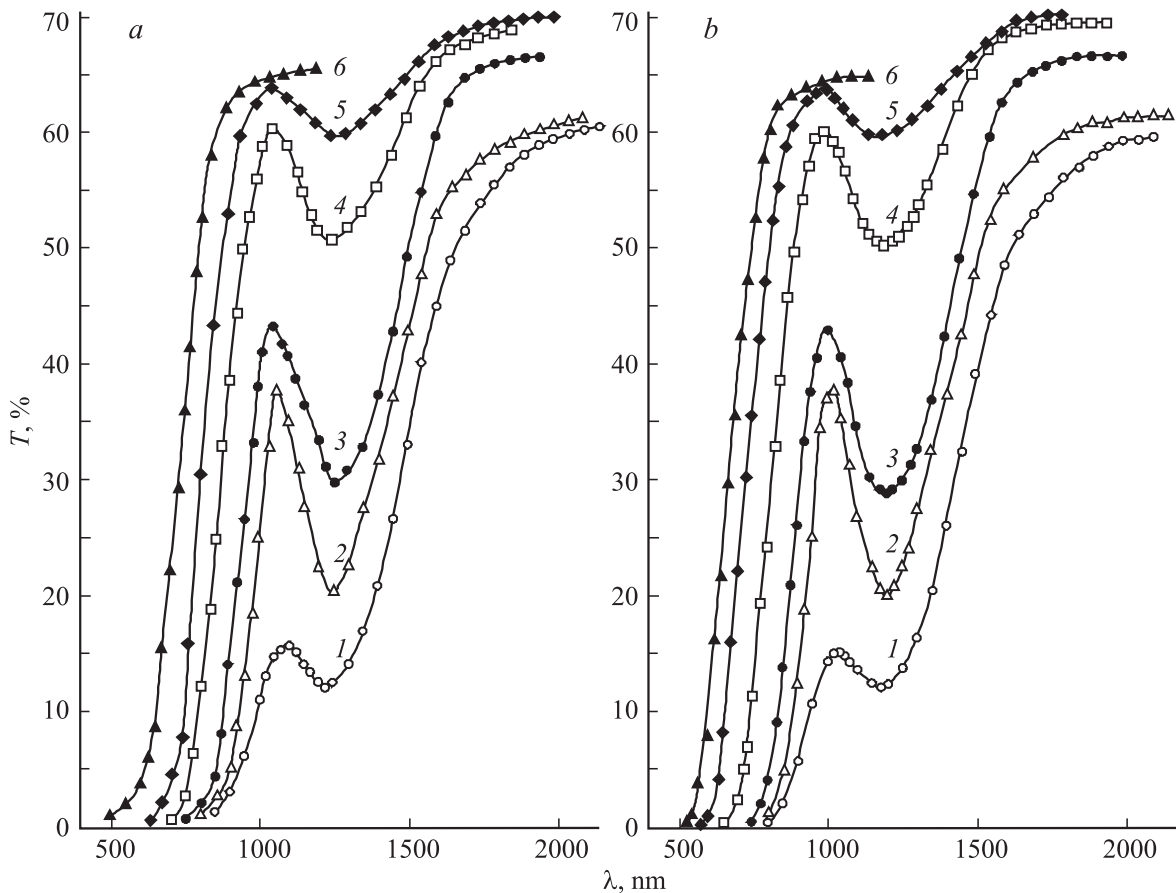
Спектры пропускания соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометрах „Cary-500“ и „Beckmann-5240“. Для измерений спектров пропускания вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси роста кристаллов, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин  $\sim 20$  мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в травителе состава  $\text{Vg}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных кристаллах соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворах  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах как соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , так и твердых растворов на их основе присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на ука-

<sup>†</sup> E-mail: chemzav@bsuir.by



**Рис. 1.** Спектры пропускания монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ : 1 —  $x = 0.0$ , 2 —  $x = 0.2$ , 3 —  $x = 0.4$ , 4 —  $x = 0.6$ , 5 —  $x = 0.8$ , 6 —  $x = 1.0$ . *a* — 80 К, *b* — 295 К.

занных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны  $a = 10.612 \pm 0.005 \text{ \AA}$  для соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $a = 10.772 \pm 0.005 \text{ \AA}$  для  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Изменение параметра  $a$  с составом  $x$  осуществляется линейно в соответствии с законом Вегарда [14].

Спектры пропускания кристаллов соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  при 80 и 300 К представлены на рис. 1, *a, b*. Видно, что указанные спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн. За исключением соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ , они состоят из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, затем происходит уменьшение величины пропускания с достижением минимума, после чего происходит дальнейший рост величины пропускания. Аналогичный характер поведения ранее нами наблюдался и для твердых растворов на основе соединений  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  [9].

Из зарегистрированных спектров пропускания ( $T_{\text{opt}}$ ) рассчитывали коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в

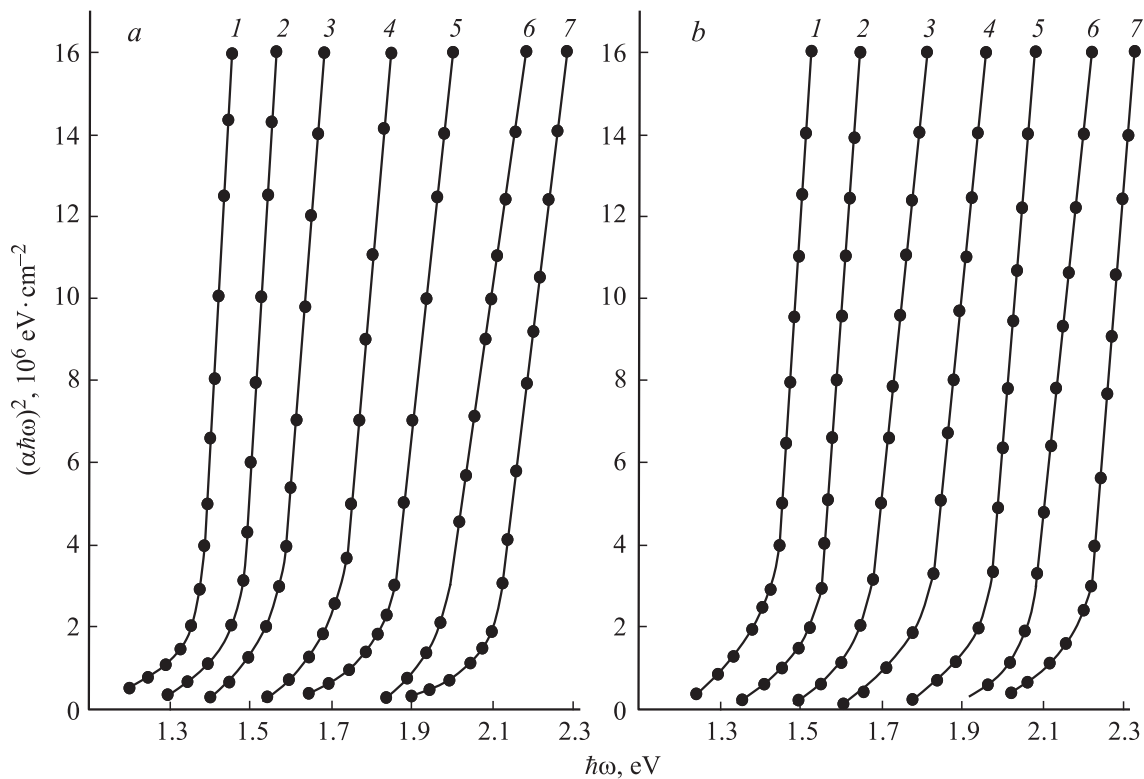
плоскопараллельном образце:

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

где  $R$  — коэффициент отражения,  $d$  — толщина образца.

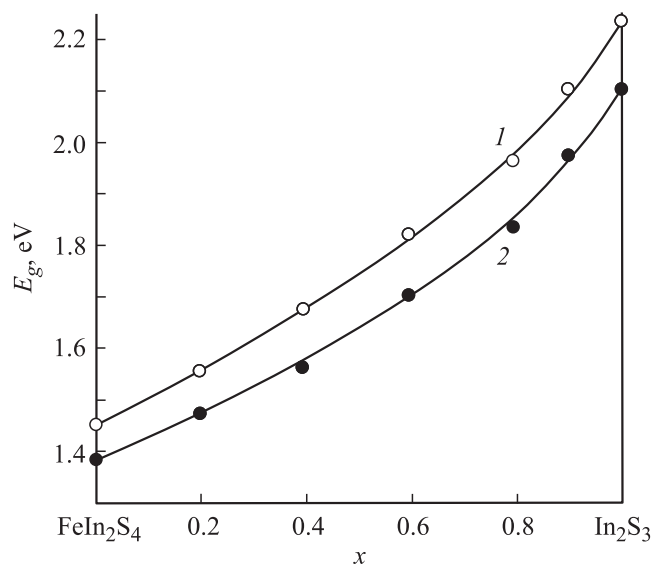
В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры указанного класса материалов провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения весьма сложно. Однако можно предположить, что рост пропускания в области длин волн 500–1000 нм (для разных  $x$ ) связан с началом межзонных переходов в исследованных кристаллах. Увеличение пропускания в области длин более 1000 нм указывает на то, что край собственного поглощения как в кристаллах тройных соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$ , так и твердых растворах на их основе обусловлен прямыми межзонными переходами.

На рис. 2, *a, b* представлены спектральные зависимости  $(\alpha \hbar \omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar \omega$ ) для соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . Видно, что указанные зависимости имеют четко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует



**Рис. 2.** Спектральные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от  $\hbar\omega$  для монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ : 1 —  $x = 0.0$ , 2 —  $x = 0.2$ , 3 —  $x = 0.4$ , 4 —  $x = 0.6$ , 5 —  $x = 0.8$ , 6 —  $x = 1.0$ . *a* — 295 К, *b* — 80 К.

(как и рентгеновские данные) о равновесности выращенных монокристаллов соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и гомогенности твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) до пересечения с осью абсцисс.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для кристаллов твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ . 1 — 80 К, 2 — 295 К.

Полученные нами данные  $E_g$  для соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  составляют 1.450 (80 К) и 1.3770 эВ (295 К) и 2.219 (80 К) и 2.090 эВ (295 К) для  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Наши данные для исходных соединений удовлетворительно согласуются с данными [15]. Температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны ( $\partial E_g/\partial T$ ) равны  $3.4 \cdot 10^{-4}$  и  $6.0 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$  соответственно.

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  при 80 и 295 К представлены на рис. 3. Видно, что изменение  $E_g$  с составом  $x$  имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными полупроводниковыми соединениями [16–18].

Для твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  нелинейность в изменении  $E_g(x)$  приближенно может быть описана квадратичной зависимостью следующего вида:

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

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

$$c = 4\Delta E(x = 0.5), \quad (3)$$

где

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g(x = 0.5).$$

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  при 80 и 295 К аналитически описываются следующими функциями

$$E_g^{80}(x) = 1.450 + 0.391x + 0.378x^2,$$

$$E_g^{295}(x) = 1.377 + 0.337x + 0.376x^2.$$

Для объяснения отклонения  $E_g(x)$  от линейности используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштрессера [19] и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [20]. 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 бинарных соединений, так и на основе тройных соединений.

Расчитанные значения  $E_g$  по соотношению (2) на рис. 3 представлены сплошными линиями. Видно, что между расчетными и экспериментальными величинами имеется вполне удовлетворительное согласие.

#### 4. Заключение

Впервые на монокристаллах соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$  и твердых растворах  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения при 80 и 295 К. Определена ширина запрещенной зоны указанных материалов и построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что  $E_g$  с составом  $x$  носит нелинейный характер. Проведен расчет зависимости  $E_g(x)$  в приближение моделей Ван Вехтена и Бергштрессера и Хилла и Ричардсона. Показано удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными величинами.

#### Список литературы

- [1] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs. *J. Phys. Chem. Sol.*, **39**, 1105 (1978).
- [2] J.L. Soubeyroux, D. Fiorani, E. Agostinelli, S. Bhargava, G.L. Dorman. *J. de Phys. C8*, **49**, 117 (1988).
- [3] S. Reil, H. Haeseler. *J. Alloys Comp.*, **270**, 83 (1998).
- [4] И.В. Боднар. *ЖНХ*, **55**, 896 (2010).
- [5] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, V.M. Dabranski, M.A. Osipova. *Phys. Status Solidi C*, **6**, 1130 (2009).
- [6] V. Bodnar, S.V. Trukhanov, S.A. Pauliukavets, M.A. Novikova. *J. Spintronics and Magnetic Nanomater.*, **1**, 1 (2012).
- [7] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец. *ФТП*, **45**, 1450 (2011).
- [8] И.В. Боднар, М.А. Новикова, С.В. Труханов. *ФТП*, **47**, 850 (2013).
- [9] И.В. Боднар. *ФТП*, **46**, 44 (2012).
- [10] И.В. Боднар, С.В. Труханов. *ФТП*, **45**, 1464 (2011).
- [11] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **43**, 1553 (2009).
- [12] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *ФТП*, **44**, 39 (2010).
- [13] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **43**, 1549 (2009).
- [14] И.В. Боднар, Ю.А. Федотова, М.А. Новикова. *Неорг. матер.*, **47**, 156 (2011).
- [15] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [16] И.В. Боднар. *ЖНХ*, **43**, 2090 (1998).
- [17] И.В. Боднар. *Неорг. матер.*, **36**, 796 (2000).
- [18] И.В. Боднар, В.В. Шаталова. *ФТП*, **46**, 1146 (2012).
- [19] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. *Phys. Rev. B*, **1**, 3351 (1970).
- [20] R. Hill. *J. Phys. C*, **7**, 521 (1974).

Редактор Т.А. Полянская

#### Energy band of gap $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ solid solutions

I.V. Bodnar

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

**Abstract** The transmission spectra were studied in the region of the self-absorption edge of the single crystals of  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , the  $\text{In}_2\text{S}_3$  compounds and  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$  solid solutions grown by Bridgman method. The band gap was determined by the spectra obtained and the band gap concentration dependence was also drawn/As it is revealed the band gap width with  $x$ -composition changes nonlinearly and can be described by the quadratic dependence.