

УДК 621.315.592

Монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: кристаллическая структура, спектры ядерного гамма-резонанса и тепловое расширение

© И.В. Боднар¹, М.А. Жафар¹, Ю.В. Касюк², Ю.А. Федотова²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

(Получена 17 мая 2016 г. Принята к печати 27 мая 2016 г.)

Направленной кристаллизацией расплава выращены монокристаллы соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. Показано, что как исходные соединения FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 , так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в структуре кубической шпинели. Установлено, что параметр элементарной ячейки a с параметром состава x изменяется линейно. Методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии в просвечивающей геометрии изучены локальные состояния ионов железа в указанных твердых растворах. Дилатометрическим методом исследовано тепловое расширение, определены коэффициенты теплового расширения, проведен расчет температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений для выращенных монокристаллов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44195.8328

1. Введение

Развитие современной микро- и наноэлектроники ставит задачу разработки и исследования материалов с физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. К таким материалам относятся и тройные соединения типа $\text{MB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, $\text{MB}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$ ($\text{M} — \text{Cu, Ag, Fe, Mn}$; $\text{B}^{\text{III}} — \text{Al, Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} — \text{S, Se, Te}$). Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными свойствами (отсутствие центра инверсии, высокая нелинейная восприимчивость и др.). Эти материалы могут найти практическое применение при создании на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других устройств опто-, микро- и наноэлектроники, управляемых магнитным полем [1–7]. Хотя свойства указанных соединений FeIn_2S_4 и CuIn_5S_8 вполне изучены, твердые растворы на их основе до настоящего времени исследованы недостаточно [8–13]. В настоящей работе приводятся результаты выращивания монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, исследования их кристаллической структуры, локальных состояний ионов железа методом спектроскопии ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и теплового расширения дилатометрическим методом.

2. Экспериментальная часть

Соединения FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ предварительно синтезировали двухтемпературным методом. В этом методе ампулу помещают в двухзонную горизонтальную печь, температуру зон которой можно регулировать независимо

друг от друга, а металлические компоненты и сера находятся в разных частях кварцевой ампулы. Предварительно ампулы проходили химико-термическую обработку (травление в плавиковой кислоте, затем в смеси $\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$, после чего их промывали в дистиллированной воде с последующим отжигом в вакууме при температуре 1270 К). Такая обработка ампул способствует устранению примесей, которые содержатся на поверхности кварцевой ампулы.

Элементарные компоненты (медь, индий, железо) чистотой выше 999.999%, взятые в соотношениях, соответствующих составу соединения или твердого раствора, 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 откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее отпаивали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне печи, где температуру устанавливали $\sim (1390–1420)$ К. Сера — в „холодной“ зоне температуру которой повышали со скоростью ~ 100 К/ч до 680–700 К и выдерживали в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру „холодной“ зоны с такой же скоростью повышали до 950 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени температуру „горячей“ зоны понижали со скоростью 50 К/ч до 800 К и печь отключали от сети.

Полученные слитки, как описано выше, перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутрен-

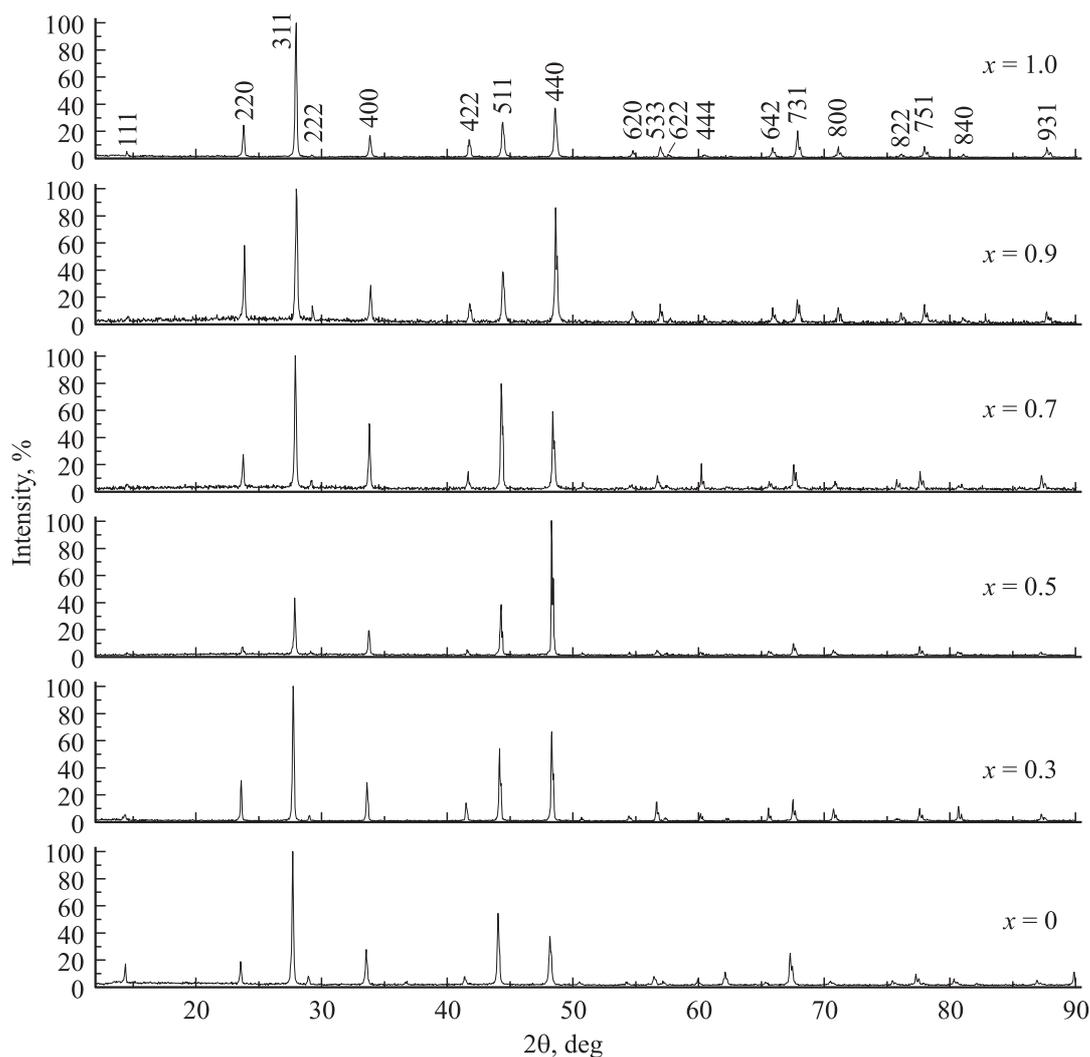


Рис. 1. Дифрактограммы тройных соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

няя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали до $\sim (1400-1420)$ 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 имели диаметр ~ 16 мм и длину $\sim (40-45)$ мм, были однородными и гомогенными, что установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микронзондового рентгеноспектрального ана-

лиза. В качестве возбуждителя тормозного рентгеновского излучения 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 соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и гомогенность твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем измельчения монокристаллов и последующей их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при измельчении монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 700 К.

Изучение локальных конфигураций ионов железа в структуре твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

Таблица 1. Результаты рентгеноспектральных измерений

Параметр состава x	Содержание элементов, ат%							
	Fe		Cu		In		S	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1.0	14.29	13.94	—	—	28.57	28.34	57.14	57.72
0.9	11.68	11.82	1.30	1.22	29.87	29.33	57.15	57.63
0.7	7.70	7.59	3.30	3.43	31.87	32.00	57.13	56.98
0.5	4.76	4.91	4.76	4.66	33.34	33.24	57.14	57.19
0.3	2.52	2.39	5.89	6.12	34.45	34.69	57.14	56.8
0.0	—	—	7.15	6.95	35.71	35.82	57.14	57.23

Примечание. расч. — расчетное значение, эксп. — экспериментальное.

проводили с помощью метода ЯГР в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS2000 с источником $^{57}\text{Fe}/\text{Rh}$ (40 мКи). Программную обработку спектров выполняли с использованием программы MOSMOD, учитывающей распределение квадрупольных расщеплений (Δ). Все изомерные сдвиги (δ) приведены относительно эталонного образца α -Fe. Ширина лоренцевых спектральных линий на полувысоте была фиксированной и составляла 0.15 мм/с.

Тепловое расширение измеряли на кварцевом дилатометре в интервале температур 80–400 К, в котором измерения осуществляются относительно теплового расширения кварца [14]. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образцов. Измерения проводили на образцах со средними размерами $3 \times 3 \times 12$ мм. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. В интервале 80–293 К происходил естественный нагрев образца за счет испарения жидкого азота (скорость нагрева ~ 3 К/мин), а в интервале 293–400 К нагрев вели со скоростью 3–5 К/мин. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты.

3. Результаты и обсуждение

Результаты микрорентгеноспектрального анализа выращенных монокристаллов представлены в табл. 1. Видно, что содержание компонент в выращенных кристаллах соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте. Следует также отметить, что не наблюдается значительных отклонений составов в разных точках монокристаллов, что свидетельствует об их однородности.

Дифрактограммы соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ приведены на рис. 1. Видно, что на всех представленных дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов.

По измеренным значениям углов дифракции методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые равны: $a = (10.612 \pm 0.005)$ Å для FeIn_2S_4 и $a = (10.682 \pm 0.005)$ Å для CuIn_5S_8 .

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость параметра a . Как видно, изменение параметра a с составом x линейно, т. е. происходит в соответствии с законом Вегарда.

ЯГР-спектр тройного соединения FeIn_2S_4 представлен на рис. 3, а. Программная обработка позволяет выделить в спектре три подспектра — два дублета Fe^{2+} ($\delta = 0.86$ мм/с, $\Delta = 3.22$ мм/с; $\delta = 0.64$ мм/с, $\Delta = 1.31$ мм/с) и уширенный синглет ($\delta = 0.34$ мм/с). Исследования, проведенные ранее методами нейтрографии и ЯГР-спектроскопии, позволяют предположить, что два указанных дублета характеризуют ионы железа, занимающие соответственно октаэдрические позиции В и тетраэдрические позиции А в структуре FeIn_2S_4 [15,16]. Следует отметить, что соотношение вкладов двух рассматриваемых кристаллографически неэквивалентных позиций ионов железа (91% для окта-

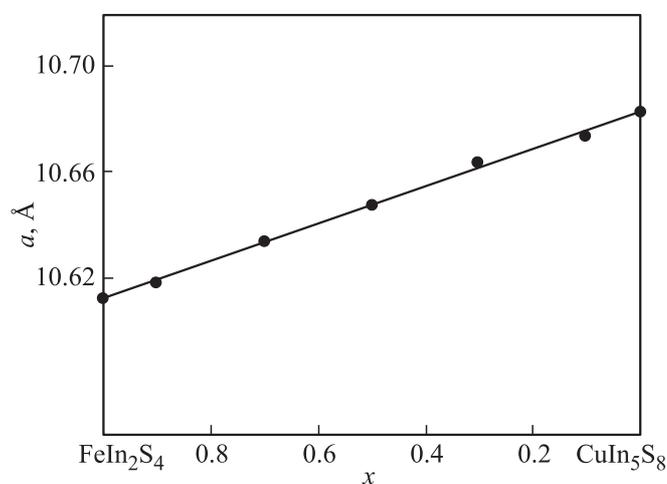


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

Таблица 2. Сверхтонкие параметры ЯГР-спектров порошков $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ в зависимости от параметра состава x фракции

x	Подспектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	h_1/h_2	A , %	Валентное состояние
1.0	Дублет D_1	0.86	3.22	1	91	Fe^{2+}
	Дублет D_2	0.64	1.31	1	6	Fe^{2+}
	Синглет C	0.34	0	—	3	Fe^{3+}
0.9	Дублет D_1	0.83	3.28	0.84	90	Fe^{2+}
	Дублет D_2	0.76	1.04	1	8	Fe^{2+}
	Синглет C	0.34	0	—	2	Fe^{3+}
0.7	Дублет D_1	0.83	3.25	0.9	83	Fe^{2+}
	Дублет D_2	0.79	0.78	1	9	Fe^{2+}
	Дублет D_3	0.27	0.73	1	8	Fe^{3+}
0.5	Дублет D_1	0.85	3.21	1	78	Fe^{2+}
	Дублет D_2	0.72	0.69	1	14	Fe^{2+}
	Синглет C	0.29	0	—	8	Fe^{3+}
0.3	Дублет D_1	0.83	3.23	0.95	65	Fe^{2+}
	Дублет D_2	0.79	0.70	1	11	Fe^{2+}
	Дублет D_3	0.34	0.68	1	24	Fe^{3+}

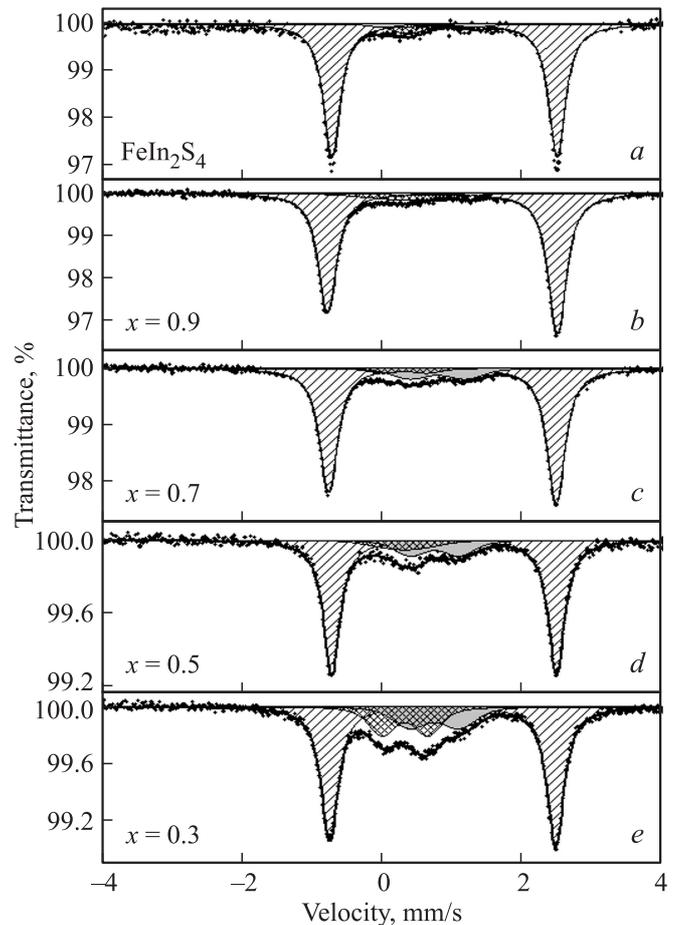
Примечание. δ — изомерный сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, h_1/h_2 — отношение линий дублета (асимметрия), A — вклад подспектра.

и 3% для тетраэдрических позиций) соответствует ранее обнаруженному соотношению методом нейтронографии (90% для окта- и 4% для тетраэдрических позиций).

ЯГР-спектры твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ в зависимости от параметра состава x представлены на рис. 3, *b–e*. Параметры спектров, полученные в результате их аппроксимации, приведены в табл. 2. В спектре ЯГР $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.9} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.1}$ (рис. 3, *b*) преобладает дублет D_1 с высоким значением квадрупольного расщепления ($\Delta = 3.21–3.28$ мм/с), который описывает фазу FeIn_2S_4 [17]. Железо, согласно значению изомерного сдвига данного дублета, входит в это соединение с валентностью Fe^{2+} . В спектре данного состава содержится максимальный вклад данного дублета (89%), однако в спектрах других исследованных составов, данный подспектр D_1 также является доминирующим. Наблюдается асимметрия линий дублета h_1/h_2 , которая для состава с $x = 0.9$ составляет 0.84 и является максимальной. Подобная асимметрия линий дублета D_1 наблюдается в меньшей степени также в спектрах составов с $x = 0.7$ и 0.30.

Также в спектре состава с $x = 0.9$ наблюдаются дополнительные подспектры (дублет D_2 и уширенный синглет C), изомерные сдвиги которых ($\delta = 0.72–0.79$ и $0.27–0.34$ мм/с, соответственно) позволяют идентифицировать валентное состояние железа как Fe^{2+} и Fe^{3+} , соответственно, подобно спектру исходного соединения FeIn_2S_4 (рис. 3, *a*).

Данные подспектры присутствуют в спектрах всех исследованных составов. Вклад дублета D_1 снижается до 65% с уменьшением x (минимальный вклад обнаружен для $x = 0.3$). Вклад синглета C , соответствующе-

**Рис. 3.** ЯГР-спектры твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

го Fe^{3+} , возможно, входящего в состав сульфида железа Fe_{1-x}S , напротив, увеличивается и достигает 24% для $x = 0.3$. Следует отметить, что ионы Fe^{3+} могут описываться также дублетом (обозначен как D_3) в спектрах тех составов (например, $x = 0.3$), где их содержится в достаточном количестве.

Вклад дублета D_2 варьируется в составах с $x = 0.3$, 0.5 и 0.7 в диапазоне 9–14% в зависимости от x (табл. 2). В спектре с $x = 0.9$ этот вклад мал (рис. 3, b). Высокий изомерный сдвиг данного подспектра указывает

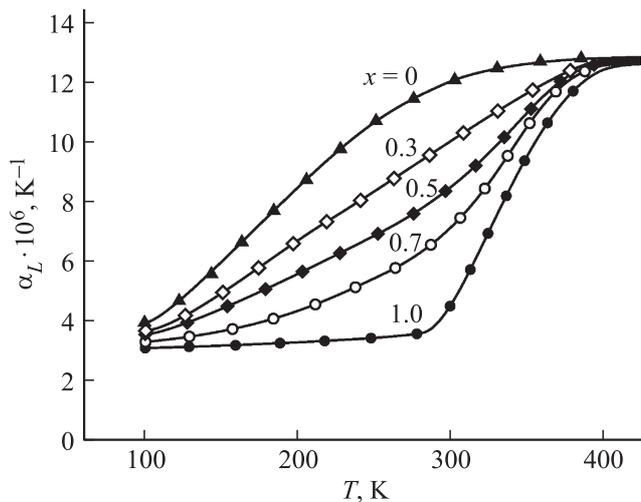


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 , и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

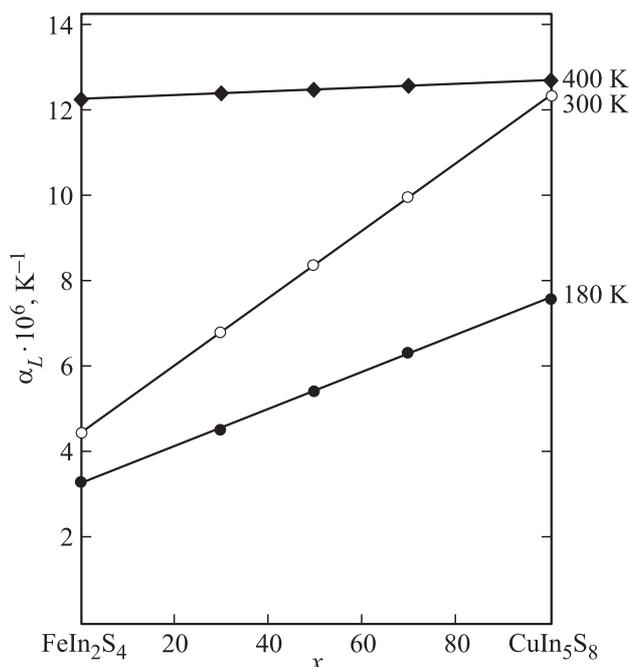


Рис. 5. Изотермы концентрационных зависимостей α_L для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ при температурах 180, 300, 400 К.

Таблица 3. Коэффициенты теплового расширения, температура Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов тройных соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

x	$\alpha_L \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\Theta_D^\alpha, \text{K}$	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$
1.0	4.40	249	0.1954
0.7	6.90	195	0.2401
0.5	8.15	178	0.2589
0.3	9.70	162	0.2816
0.0	11.9	145	0.31846

на то, что он также характеризует железо в валентном состоянии Fe^{2+} , как и основной дублет D_1 . Существенно более низкое значение квадрупольного расщепления ($\Delta = 0.69\text{--}1.04 \text{ мм/с}$) по сравнению с дублетом D_1 ($\Delta = 3.21\text{--}3.28 \text{ мм/с}$) указывает на то, что ионы железа, описываемые двумя данными дублетами, занимают разные положения в кристаллической решетке (тетраэдрическое и октаэдрическое окружение Fe в соединении FeIn_2S_4).

Результаты измерений теплового расширения представлены на рис. 4. Анализ полученных результатов показывает, что коэффициент теплового расширения (α_L) для твердых растворов растет в интервале температур $T = 90\text{--}360 \text{ К}$, выше 360 К рост α_L замедляется и слабо зависит от температуры. Такое поведение α_L связано, по-видимому, с количеством дефектов в исследуемых материалах.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости коэффициентов теплового расширения (α_L) при различных температурах. Видно, что указанные зависимости $\alpha_L(x)$ при различных температурах имеют линейный характер.

Полученные значения α_L были использованы для расчета температуры Дебая (Θ_D^α) и среднеквадратичных динамических смещений ($\sqrt{\bar{u}^2}$) по следующим формулам:

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

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

где α_L — коэффициент теплового расширения в K^{-1} , A — средняя атомная масса в г, V — средний атомный объем в см^3 , $D(\Theta_D/T)$ — функция Дебая.

Полученные нами значения Θ_D^α и $\sqrt{\bar{u}^2}$ приведены в табл. 3. Видно, что значения температуры Дебая с параметром состава x уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются. Такое поведение указанных величин в твердых растворах $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ свидетельствует об ослаблении химической связи с изменением x .

4. Заключение

Методом Бриджмена выращены монокристаллы тройных соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, определены их состав и структура. Установлено, что как тройные соединения FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 , так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Показано, что параметр элементарной ячейки с x изменяется линейно. По спектрам ЯГР установлено, что исследованные кристаллы содержат фазы FeIn_2S_4 и FeS_{1-x} ($0 < x < 0.7$), причем вклад последней растет с увеличением содержания CuIn_5S_8 . Дилатометрическим методом исследовано тепловое расширение указанных материалов и определены их коэффициенты теплового расширения. Рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

Список литературы

- [1] А.В. Огнев, А. Самардак. Вестн. ДВО РАН, № 4, 70 (2006).
- [2] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **36**, 836 (2002).
- [3] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalon. Nature, **402**, 790 (1999).
- [4] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1549 (2009).
- [5] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1553 (2009).
- [6] G. Dagan, S. Endo, G. Hodes, G. Sawatzky, D. Cahen. Solar Energy Mater., **11**, 57 (1984).
- [7] L. Makhova, R. Szargan, I. Kononov. Thin Sol. Films, **472**, 157 (2005).
- [8] J.L. Soubeyroux, D. Fiorani, E. Agostinelli, S. Bhargava, G.L. Dorman. J. Phys. C, **49**, 117 (1988).
- [9] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.В. Ложкин. ФТП, **45**, 941 (2011).
- [10] И.В. Боднар. ФТП, **46**, 620 (2012).
- [11] S.V. Trukhanov, I.V. Bodnar, M.A. Zhafar. J. Magnet. Magnetic Mater., **379**, 22 (2015).
- [12] I. Bodnar, M. Jaafar, S. Pauliukavets, S. Trukhanov, I. Victorov. Mater. Res. Express, **2**, 085 901 (2015).
- [13] И.В. Боднар, И.А. Викторов, М.А. Жафар, С.А. Павлюковец. ФТП, **50**, 154 (2016).
- [14] И.В. Боднар, В.В. Шаталова. ФТП, **46**, 1146 (2012).
- [15] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [16] M. Mullet, S. Boursiquot, M. Abdelmoula et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, **66**, 829 (2002).
- [17] A. Krimmel, Z. Seidov, G. Guseinov, A.I. Najafov, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, D.M. Töbrens. J. Phys. Condens. Matter, **17**, 3611 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

$(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ solid solutions single crystals: crystal structure, and thermal expansion

I.V. Bodnar¹, M.A. Zhafar¹, Yu.V. Kasyuk², Yu.A. Fedotova²

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

² Research Institute for Nuclear Problems of Balarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

Abstract Employing the directed method of melt crystallisation the single crystals of FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 compounds and $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ solid solutions have been grown. It is shown that both the initial FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 and the solid solutions based on their basis are crystallised in the spinel cubic structure. It is found that the elementary cell parameter a changes linearly with the composition parameter x . Employing the method of the nuclear gamma-resonant spectroscopy in the transparency geometry the local states of iron ions were studied in the solid solutions. Using the dilatometric method the thermal expansion was studied, the coefficients of the thermal expansion were determined and the calculation of the Debye temperature and RMS dynamic displacements was carried out for the grown single crystals.