

Выращивание и свойства монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

Поступила в Редакцию 22 января 2019 г.

В окончательной редакции 29 августа 2019 г.

Принята к публикации 2 сентября 2019 г.

Направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$, определены их состав и кристаллическая структура. Установлено, что монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. По спектрам пропускания в области края фундаментального поглощения определена ширина запрещенной зоны указанных монокристаллов. Дилатометрическим методом в интервале температур 80–550 К измерено тепловое расширение монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ и определены коэффициенты теплового расширения. По полученным значениям коэффициентов теплового расширения рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов. Показано, что с повышением температуры значения температуры Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются. Проведенные магнитные исследования показали, что монокристаллы $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ являются парамагнетиками вплоть до 12.4 К.

Ключевые слова: монокристаллы $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$, вертикальный метод Бриджмена, тепловое расширение, оптические спектры, парамагнетизм.

DOI: 10.21883/FTP.2020.01.48765.9069

1. Введение

Тройные соединения FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 относятся к группе магнитных полупроводников типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (A^{II} — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te), которые являются перспективными материалами для создания на их основе лазеров, управляемых магнитным полем, модуляторов света, диодов Шоттки, широкополосных фотопреобразователей и других устройств микро- и наноэлектроники [1–7].

В настоящей работе представлены результаты по выращиванию монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$, определению их состава, кристаллической структуры, ширины запрещенной зоны, коэффициента теплового расширения, удельного магнитного момента.

2. Методика эксперимента

Кристаллы $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ предварительно получали двухтемпературным методом. Полученные слитки перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя 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 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, что установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского дифракционного анализов.

Поэлементный состав полученных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Самеса-MBX 100“.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем растирания кристаллов с последующим прессованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при ~ 670 К в течение 2 ч.

Спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре „Cary-500“ при температуре $T = 300$ К. Для измерений из полученных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые 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 $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$. Измерения температурной зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) проводили на кварцевом дилатометре в интервале температур 80–550 К [8]. Перед измере-

ниями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образцов. Измерения проводили на образцах со средними размерами $3 \times 3 \times 10$ мм. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. В интервале 80–300 К происходил естественный нагрев образца за счет испарения жидкого азота (скорость нагрева ~ 3 К/мин), а в интервале 300–550 К нагрев вели со скоростью ~ 5 К/мин. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты.

Исследования удельного магнитного момента были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевого измерительной системы (liquid helium free high field measurement system by Cryogenic Ltd, London, UK) в интервале температур 4–300 К, в магнитных полях 1 и 5 Тл [9]. Указанные измерения проводились на образцах, вырезанных перпендикулярно оси роста кристалла, со средними размерами $2 \times 3 \times 5$ мм. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в разных полях в режиме отогрева после охлаждения без поля и в поле [10].

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах составляет $[\text{Fe}]:[\text{In}]:[\text{S}]:[\text{Se}] = 14.72:27.45:52.23:5.60$ ат% и хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте $[\text{Fe}]:[\text{In}]:[\text{S}]:[\text{Se}] = 14.56:27.22:52.40:5.82$ ат%. Следует также отметить, что не наблюдается значительных отклонений состава в разных точках монокристалла, что свидетельствует о его однородности.

Таблица 1. Результаты рентгеновского анализа кристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$

2θ , град		d , Å		I/I_0	hkl
Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет		
14.30	14.36	6.19	6.17	4	111
23.56	23.59	3.77	3.76	36	220
27.71	27.73	3.2165	3.2143	100	311
33.56	33.58	2.6680	2.6665	21	400
41.44	41.43	2.1771	2.1776	15	422
44.11	44.10	2.0513	2.0517	38	511
48.26	48.25	1.8841	1.8845	48	440
54.38	54.38	1.6857	1.6857	6	620
56.57	56.56	1.6255	1.6257	13	533
60.08	60.08	1.5386	1.5386	4	444
65.46	65.47	1.4246	1.4244	6	642
67.42	67.42	1.3879	1.3879	14	731
70.63	70.63	1.3324	1.3324	10	800
75.64	75.63	1.2562	1.2563	4	822
77.48	77.48	1.2309	1.2309	8	751
80.53	80.52	1.1917	1.1918	3	840
87.17	87.16	1.1172	1.1173	4	931
90.15	90.14	1.0879	1.0880	9	844

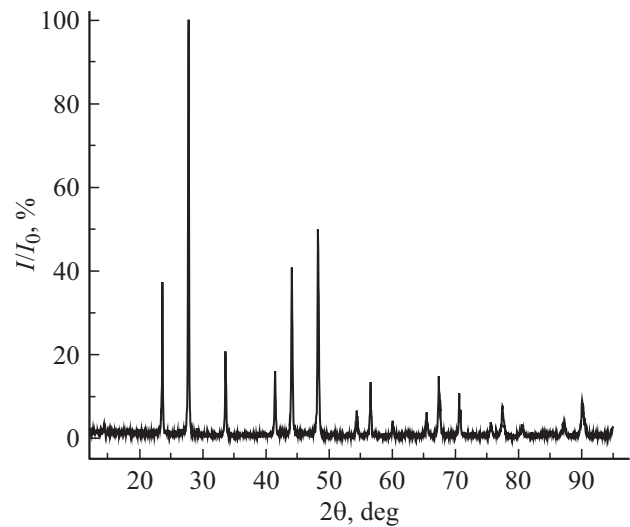


Рис. 1. Дифрактограмма монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$.

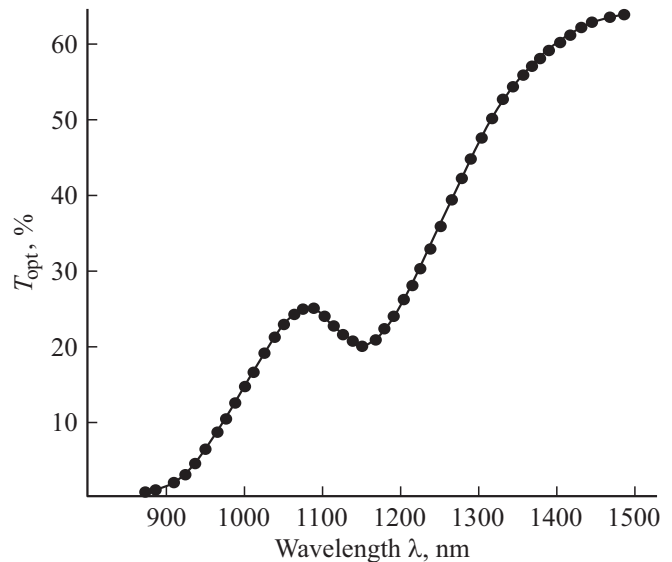


Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$.

Дифрактограмма, углы отражения (2θ), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера (hkl) представлены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что на представленной дифрактограмме присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанной дифрактограмме свидетельствует о гомогенности выращенных монокристаллов.

По измеренным значениям углов дифракции были определены межплоскостные расстояния d для различных плоскостей отражения, по которым с использованием метода наименьших квадратов был рассчитан параметр элементарной ячейки: $a = (10.659 \pm 0.005)$ Å.

Спектры пропускания (T_{opt}) монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ в области края собственного поглощения при $T = 300$ К представлены на рис. 2. Видно, что

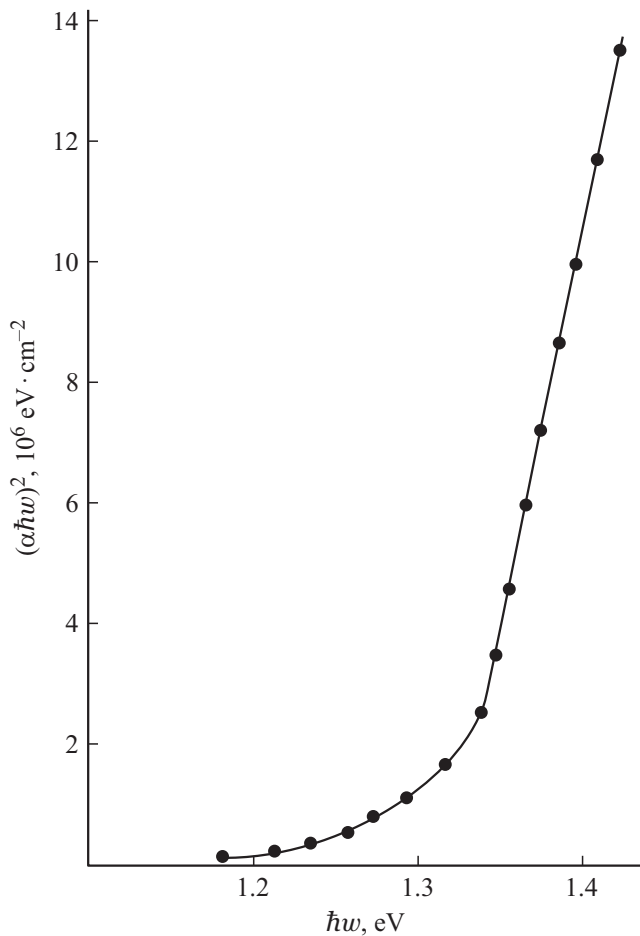


Рис. 3. Спектральная зависимость $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$.

спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн и состоят 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, на третьем участке происходит дальнейший рост пропускания.

Из зарегистрированных спектров рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [11]:

$$\alpha = \frac{1}{d_0} \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2}{2T_{\text{opt}}} + \sqrt{\left[\frac{(1 - R)^2}{2T_{\text{opt}}} \right]^2 + R^2} \right\},$$

где α — коэффициент поглощения, T_{opt} — пропускание, d_0 — толщина образца, R — коэффициент отражения.

Ширину запрещенной зоны для них определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс (рис. 3). Значение ширины запрещенной зоны для исследованных монокристаллов составляет $E_g = (1.33 \pm 0.01)$ эВ.

Результаты измерений теплового расширения монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ представлены на рис. 4 и 5. Из представленных рисунков видно, что на температурных зависимостях удлинения ($\Delta l/l_0$) и коэффициента теплового расширения (α_L) в исследованном интервале температур никаких аномалий не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений в монокристаллах.

Анализ полученных результатов при измерении теплового расширения показывает, что α_L исследованных монокристаллов очень слабо изменяется в интервале температур 80–176 К, $(3.44\text{--}3.98) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, затем наблюдается резкий рост α_L вплоть до $12.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (420 К), после чего температура на величину α_L оказывает слабое влияние. Такое поведение коэффициента теплового расширения связано, по-видимому, с изменением степени ангармонизма тепловых колебаний атомов в указанных монокристаллах.

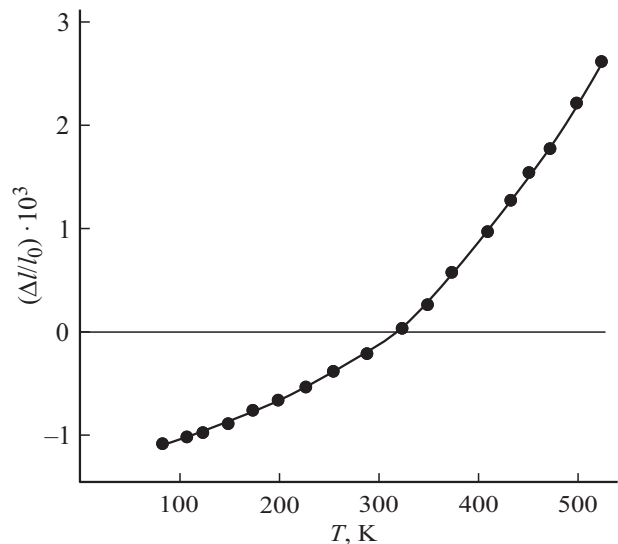


Рис. 4. Температурная зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$.

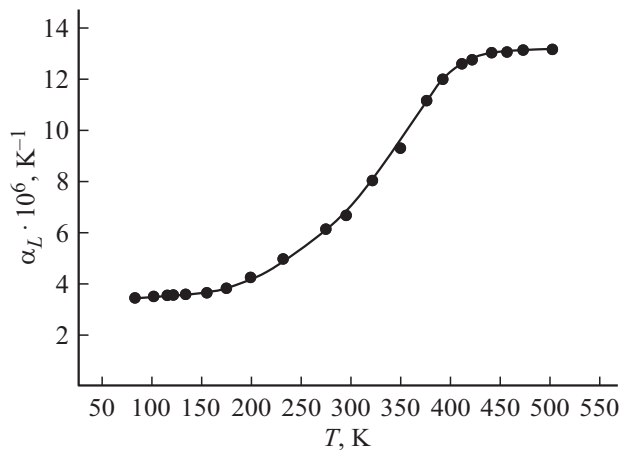


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (α_L) монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$.

Полученные значения коэффициентов теплового расширения были использованы для расчета температуры Дебая (Θ_D^g) и среднеквадратичных динамических смещений ($\sqrt{\bar{u}^2}$) по формулам, предложенным в [12]:

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

$$\bar{u}^2 = 4.3 \cdot 10^{-14} \frac{[D(\Theta/T)/(\Theta/T) + 1/4]}{m\Theta}, \quad (2)$$

где α_L — коэффициент теплового расширения в K^{-1} , m — средняя атомная масса в г; V — средний атомный объем в cm^3 , $D(\Theta/T)$ — функция Дебая, Θ — температура Дебая, которая может быть рассчитана по температурам плавления соединений инфракрасным спектрам или другим параметрам.

Данные расчетов температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов по соотношениям (1) и (2) представлены в табл. 2. Видно, что с ростом температуры значения температуры Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются. Такое поведение величин свидетельствует об ослаблении химической связи в монокристаллах $FeIn_2S_{3.6}Se_{0.4}$.

Результаты измерения удельного магнитного момента M монокристаллов $FeIn_2S_{3.6}Se_{0.4}$ представлены на рис. 6. Видно, что указанные монокристаллы являются парамагнетиками вплоть до 12.4 К. Удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 1 Тл температура магнитного упорядочения составляет ~ 18 К. С увеличением поля до 5 Тл температура магнитного

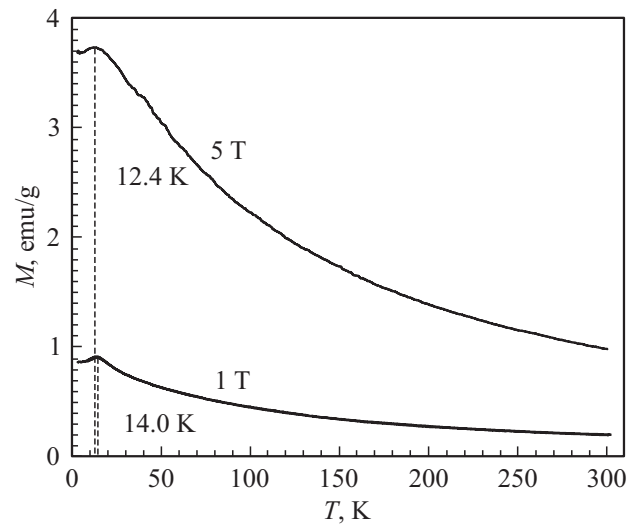


Рис. 6. Температурная зависимость удельного магнитного момента монокристаллов $FeIn_2S_{3.6}Se_{0.4}$ в полях 1 и 5 Тл.

упорядочения смещается в сторону высоких температур и достигает ~ 22 К. Установлено отсутствие различий при измерении магнитного момента в режиме толевого охлаждения (FC-кривые) в прямом и обратном направлении при изменении температуры, что наблюдается при классических магнитных переходах II рода. В области 12.4 К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Этот факт указывает на наличие еще одного магнитного фазового перехода. Такое поведение характерно для антиферромагнитного состояния [13]. Температура этого перехода составляет ~ 14 К в поле 1 Тл и уменьшается до ~ 12.4 К в поле 5 Тл.

Таблица 2. Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для монокристаллов $FeIn_2S_{3.6}Se_{0.4}$

T, K	$\alpha_L, 10^{-6} K^{-1}$	Θ_D^g, K	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$
82	3.44	274	0.1021
101	3.47	273	0.1043
118	3.57	272	0.1146
122	3.54	271	0.1190
137	3.58	269	0.1252
155	3.68	266	0.1344
176	3.94	257	0.1463
197	4.27	246	0.1592
232	4.98	228	0.1824
275	6.09	206	0.2148
290	6.61	198	0.2299
323	8.02	180	0.2638
347	9.32	167	0.2937
375	11.22	152	0.3346
390	11.93	147	0.3524
420	12.77	142	0.3727
439	13.02	141	0.3902
453	13.07	140	0.3966
474	13.11	140	0.4066

4. Заключение

Методом Бриджмена выращены монокристаллы $FeIn_2S_{3.6}Se_{0.4}$, определены их состав и кристаллическая структура. Установлено, что полученные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели с параметром элементарной ячейки $a = (10.659 \pm 0.005) \text{Å}$. По спектрам пропускания при $T = 300$ К определена ширина запрещенной зоны, дилатометрическим методом в интервале температур 80–550 К измерена величина теплового расширения и определен коэффициент теплового расширения указанных монокристаллов. Проведенные магнитные измерения монокристаллов $FeIn_2S_{3.6}Se_{0.4}$ показали, что они являются парамагнетиками вплоть до 12.4 К.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.Г. Никифоров. *Многокомпонентные магнитные полупроводники* (Калуга, КПКУ им. К.Э. Циолковского, 2000).
- [2] З. Метфессель, Д. Маггис. *Магнитные полупроводники* (М., Мир, 1972).
- [3] А.В. Огнев, А. Самардак. Вестн. ДВО РАН, № 4, 70 (2006).
- [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] И.В. Боднар, М.А. Новикова, С.А. Труханов. ФТП, **47**, 580 (2013).
- [7] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. ФТП, **43**, 1172 (2009).
- [8] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [9] С.В. Труханов, А.В. Труханов, Н. Szymczak. ФНТ, **37**, 585 (2011).
- [10] С.В. Труханов. ФТТ, **53**, 1748 (2011).
- [11] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [12] И.Н. Францевич. *Вопросы порошковой металлургии и прочности материалов* (Киев, Изд-во АН УССР, 1956).
- [13] S.V. Trukhanov, I.V. Bodnar, M.A. Zaafar. J. Magn. Magn. Mater., **379**, 22 (2015).

Редактор Л.В. Шаронова

Growth and properties of $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ single crystals

I.V. Bodnar

Belarussian State University of Informatics
and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Single crystals of $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ have been obtained by the directed melt crystallisation technique (Bridgeman vertical method). Their structure and composition were determined. It was defined that the crystals were crystallized in the cubic structure of the spinel. The band gap width of the crystals was determined according to the absorption spectra in the of fundamental edge region at the temperature of $T = 300$ K. The thermal expansion of the crystals $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ was measured employing dilatometric method in the region of 80–550 K. The crystals thermal expansion coefficients were determined. According to the obtained values of the expansion coefficients the Debye temperatures and RMS dynamic shifts of atoms were calculated. It was shown that the Debye temperatures values decreased with the temperature increasing and the RMS dynamic shifts of atoms increased. The magnetic studies uncovered that the single crystals $\text{FeIn}_2\text{S}_{3.6}\text{Se}_{0.4}$ were paramagnets up to 12.4 K.