

Твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: кристаллическая структура, ядерные гамма-резонансные спектры и ширина запрещенной зоны

© И.В. Боднар¹, Т.Г. Баругу¹, 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 10 января 2017 г. Принята к печати 16 января 2017 г.)

Методом Бриджмена выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ во всем диапазоне концентраций. Установлено, что выращенные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии изучены локальные конфигурации ионов железа в структуре твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения определена ширина запрещенной зоны (E_g) указанных твердых растворов и построена ее концентрационная зависимость. Показано, что E_g с x изменяется нелинейно.

DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45026.8514

1. Введение

Тройное соединение AgIn_5S_8 относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке $\sim 25\%$, FeIn_2S_4 — к группе магнитных полупроводников типа $\text{MB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (M — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te). Указанные соединения кристаллизуются в кубической структуре шпинели и являются перспективными материалами для создания на их основе приборов различного назначения: модуляторов света, диодов Шоттки, переключателей, лазеров, управляемых магнитным полем, и других устройств [1–10].

В данной работе впервые представлены результаты исследования локальных состояний ионов железа методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии и концентрационной зависимости ширины запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

2. Методика эксперимента

Предварительно соединения FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердые растворы на их основе синтезировали двухтемпературным методом по методике, описанной в [10]. Полученные поликристаллические 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 до $\sim (1380\text{--}1420)$ К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой

температуре в течение 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью $\sim (2\text{--}3)$ К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1100 К в течение 400 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину ~ 40 мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Поэлементный состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Cameca-SX100“.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении с графитовым монокроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем растирания монокристаллов с последующим прессованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при 800 К в течение ~ 2 ч.

Изучение локальных конфигураций ионов железа в структуре твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ проводили с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS2000 с источником $^{57}\text{Fe/Rh}$ (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.

Спектры пропускания регистрировали на спектрофотометрах „Cary-500“ и „Proscan MC-121“. Для измерений спектров из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси их роста, 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 $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микронзондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных монокристаллах соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах как тройных соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 , так и твердых растворов на их основе присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов.

По измеренным значениям углов дифракции методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые равны: $a = (10.612 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для FeIn_2S_4 и $a = (10.827 \pm 0.005) \text{ \AA}$

Параметры сверхтонкой структуры ЯГР-спектров твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

| x | Подспектр | δ , мм/с | Δ , мм/с | A , % | Валентное состояние |
|-----|--------------|-----------------|-----------------|---------|---------------------|
| 1 | Дублет D_1 | 0.86 | 3.22 | 91 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_2 | 0.64 | 1.31 | 3 | Fe^{2+} |
| | Синглет C | 0.34 | 0 | 6 | Fe^{3+} |
| 0.9 | Дублет D_1 | 0.87 | 3.22 | 95 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_2 | 0.71 | 0.92 | 3 | Fe^{2+} |
| | Синглет C | 0.23 | 0 | 2 | Fe^{3+} |
| 0.7 | Дублет D_1 | 0.87 | 3.20 | 89 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_2 | 0.70 | 0.95 | 9 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_3 | 0.17 | 0.37 | 2 | Fe^{3+} |
| 0.5 | Дублет D_1 | 0.87 | 3.16 | 77 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_2 | 0.72 | 0.88 | 16 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_3 | 0.23 | 0.83 | 7 | Fe^{3+} |
| 0.3 | Дублет D_1 | 0.87 | 3.15 | 68 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_2 | 0.73 | 0.63 | 26 | Fe^{2+} |
| | Дублет D_3 | 0.21 | 0.50 | 6 | Fe^{3+} |

Примечание. δ — изомерный сдвиг; Δ — квадрупольное расщепление (асимметрия); A — вклад подспектра.

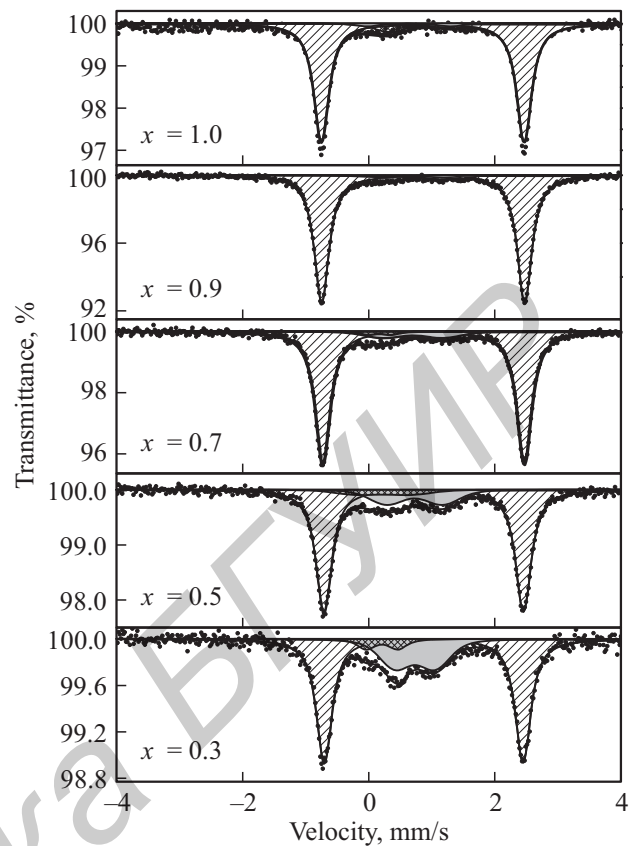


Рис. 1. ЯГР-спектры твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$.

для AgIn_5S_8 . Изменение указанных параметров с x происходит линейно (в соответствии с законом Вегарда) и описывается следующим выражением:

$$a = 10.612 + 0.215x.$$

ЯГР-спектры соединения FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ приведены на рис. 1. Параметры сверхтонкой структуры, полученные из аппроксимации спектров, суммированы в таблице. ЯГР-спектр тройного соединения FeIn_2S_4 представлен на рис. 1, 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 нейтронографии 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 [11,12]. Соотношение вкладов двух рассматриваемых кристаллографически неэквивалентных позиций ионов железа (91% для окта- и 3% для тетраэдрических позиций) соответствует ранее обнаруженному соотношению методом нейтронографии (90% для окта- и 4% для тетраэдрических позиций).

ЯГР-спектр твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.9} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.1}$, так же как и спектр исходного

порошка FeIn_2S_4 , содержит три подспектра (см. таблицу). Дублет D_1 с высоким значением квадрупольного расщепления ($\Delta = 3.22 \text{ мм/с}$), который описывает ионы Fe^{2+} в соединении FeIn_2S_4 , занимающие октаэдрические позиции [13], является доминирующим (95%). С уменьшением x вклад дублета D_1 в ЯГР-спектрах соответствующих порошков снижается до 68% (минимальное количество обнаружено для $x = 0.3$). Одновременно со снижением вклада дублета D_1 наблюдается монотонный рост содержания в спектрах дублета D_2 ($\delta = 0.70\text{--}0.73 \text{ мм/с}$, $\Delta = 0.63\text{--}0.95 \text{ мм/с}$), соответствующего ионам Fe^{2+} в соединении FeIn_2S_4 , занимающим тетраэдрические позиции [13]. Минимальный вклад данной компоненты наблюдается в спектре порошка с $x = 0.9$ (3%), тогда как в спектре порошка с $x = 0.3$ его содержание возрастает до 26%. Вместе с тем наблюдается существенное снижение значения Δ данного дублета с уменьшением x (см. таблицу).

Следует также отметить некоторое увеличение вклада синглета C ($\delta = 0.17\text{--}0.23 \text{ мм/с}$) с 2% для порошков с $x = 0.7\text{--}0.9$ до 6–7% ($x = 0.3\text{--}0.5$), наблюдающегося в ЯГР-спектрах всех изученных порошков. Он соответствует ионам Fe^{3+} , возможно, входящим в состав сульфида железа Fe_{1-x}S . Кроме того, с уменьшением x данный подспектр характеризуется также появлением ненулевого квадрупольного расщепления (обозначен как D_3 для $x = 0.3\text{--}0.7$), достигающего 0.83 мм/с для порошка с $x = 0.5$.

Спектры пропускания в зависимости от длины волны для соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов на их основе при температуре $T = 295 \text{ К}$ представлены на рис. 2. Видно, что указанные спектры в исследованной области длин волн (за исключением соединения AgIn_5S_8) имеют сложный характер 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 пропускания (T_{opt}) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [14]:

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

где d — толщина образца, T_{opt} — коэффициент пропускания, R — коэффициент отражения.

В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры тройного соединения FeIn_2S_4 провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения достаточно сложно. Однако можно предположить, что рост пропускания в области длин волн $600\text{--}1000 \text{ нм}$ (для разных x) связан с началом межзонных переходов в исследованных монокристаллах. Увеличение пропускания в области длин волн $> 1000 \text{ нм}$

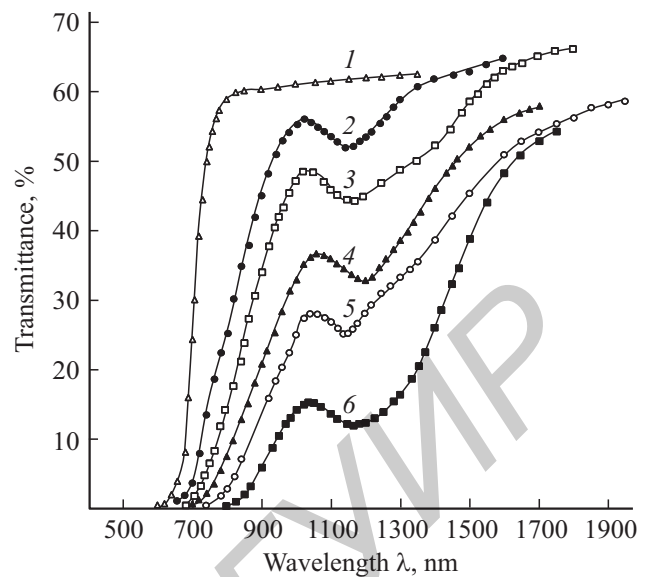


Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ с $x = 0$ (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.9 (5), 1.0 (6).

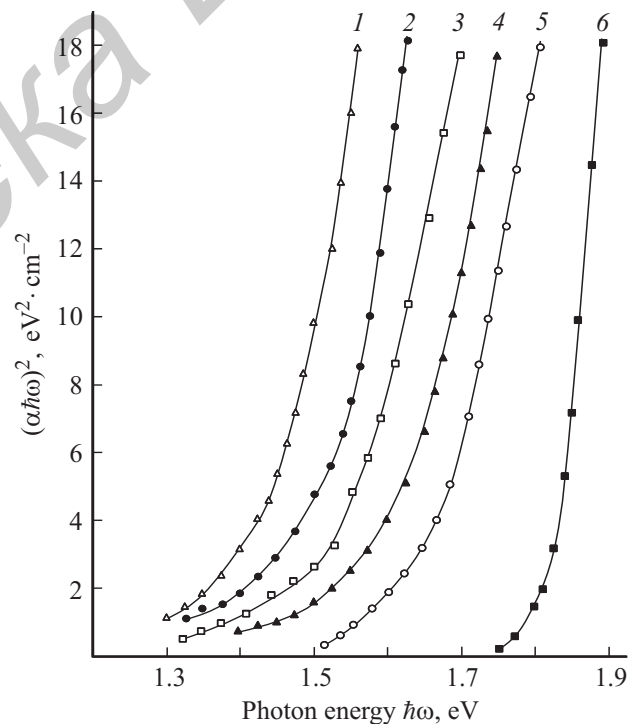


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ с $x = 1.0$ (1), 0.9 (2), 0.7 (3), 0.5 (4), 0.3 (5), 0 (6).

указывает на то, что край собственного поглощения в кристаллах как соединений AgIn_5S_8 и FeIn_2S_4 , так и твердых растворов на их основе обусловлен прямыми межзонными переходами.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для соединений FeIn_2S_4 ,

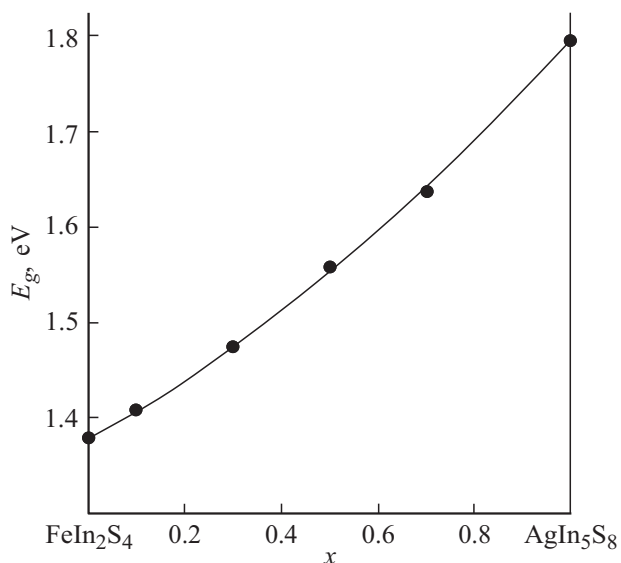


Рис. 4. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет согласно (2).

AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$. Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс.

По полученным экспериментальным значениям ширины запрещенной зоны построены ее концентрационные зависимости для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, представленные на рис. 4. Видно, что указанные зависимости имеют нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных полупроводниковыми соединениями.

Для описания поведения ширины запрещенной $E_g(x)$ твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ была использована квадратичная зависимость следующего вида:

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

где E_A и E_B — ширины запрещенной зоны исходных соединений AgIn_5S_8 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

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

где

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g (x = 0.5). \quad (4)$$

Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ при 300 К описывается следующим выражением:

$$E_g(x) = 1.377 + 0.326x + 0.09x^2.$$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов на рис. 4 представлены сплошной линией. Видно, что

экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными согласно (2).

Для объяснения отклонения $E_g(x)$ от линейности используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена–Бергштрессера [15] и модель псевдопотенциала Хилла–Ричардсона [16]. 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 $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, так и на основе тройных соединений.

4. Заключение

Методом Бриджмена (вертикальный вариант) впервые выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$, определены их состав и структура. Установлено, что полученные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Методом ЯГР-спектроскопии изучены локальные состояния ионов железа в указанных твердых растворах. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения определена ширина запрещенной зоны E_g материалов и построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что изменение E_g с x имеет нелинейный характер. Проведен расчет зависимости $E_g(x)$ в приближениях моделей Ван Вехтена–Бергштрессера и Хилла–Ричардсона. Показано удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными величинами.

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.И. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [2] A. Usujima, S. Takeuchi, S. Endo, T. Irie. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 505 (1981).
- [3] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **32**, 1043 (1998).
- [4] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 805 (1999).
- [5] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **43**, 1549 (2009).
- [6] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.В. Ложкин. *ФТП*, **45**, 890 (2011).
- [7] З. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники* (М., Мир, 1972).
- [8] T. Torres, V. Sagredo, L.M. Chalbaud, G. Attolini, F. Bolzoni. *Physica B*, **384**, 100 (2006).
- [9] J. Choi, S. Choi, J. Choi, Y.H. Hwang, Y.H. Um, S.Ch. Hong, S. Cho, H.-W. Lee. *J. Korean Phys. Soc.*, **45**, 672 (2004).

- [10] И.В. Боднар, С.В. Труханов, Т.Г. Баругу. ФТП, **49**, 1320 (2015).
- [11] M. Mullet, S. Boursiquot, M. Abdelmoula et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, **66**, 829 (2002).
- [12] 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).
- [13] И.В. Боднар, Ю.А. Федотова, М.А. Новикова. Неорг. матер., **47**, 1 (2011).
- [14] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [15] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. Phys. Rev. B, **1**, 3351 (1970).
- [16] R. Hill. J. Phys. C, **7**, 521 (1974).

Редактор Л.В. Шаронова

$(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: crystal structure, nuclear γ -resonance spectra and energy gap

I.V. Bodnar¹, T.G. Barugu¹, Yu.V. Kasyuk², Yu.A. Fedotova²

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

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

Abstract The single crystals of $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ have been grown in the whole range of concentrations employing the Bridgeman method. It was revealed that the single crystals are crystallized in the cubic structure of the spinel. Local configurations of the ferrum ions in the $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ solid solutions structure were studied by the nuclear γ -resonance spectroscopy method. According to the transmittance spectra in the region of the fundamental absorption the band gap E_g values were determined for the solutions and concentration dependence of the band gap was built. It is shown that E_g with x changes nonlinearly.