

УДК 539.21

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $MnIn_2S_4$ - $AgIn_5S_8$

И.В. БОДНАРЬ, ЧАН БИНЬ ТХАН

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 22 декабря 2017

Аннотация. Методом Бриджмена впервые выращены монокристаллы тройных соединений $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердых растворов на их основе. Определен состав и структура полученных монокристаллов. Установлено, что указанные соединения $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, изменяются линейно, т.е. в системе $MnIn_2S_4$ - $AgIn_5S_8$. Пикнометрическим методом измерена плотность соединений $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердых растворов $MnIn_2S_4$ - $AgIn_5S_8$. Плотность с составом изменяется линейно, микротвердость – с максимумом для состава $x = 0,20$. Методом дифференциально-термического анализа определены температуры фазовых превращений указанных твердых растворов и построена диаграмма состояния системы $AgIn_5S_8$ - $MnIn_2S_4$, которая характеризуется незначительным интервалом концентрации, что позволяет отнести ее к первому типу диаграмм состояния по классификации Розебома.

Ключевые слова: монокристаллы, твердые растворы, кристаллическая структура.

Abstract. The single crystals of ternary compounds $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ and solid solutions on their basis have been obtained for the first time employing Bridgeman method. The single crystals' compositions and structure were determined. It is seen that the pointed compounds $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ and their solid solutions are crystallized in the spinel cubic structure. The elementary cell parameters which were calculated with the method of the least squares change linearly, i.e. in the system $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$. $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ compounds and $MnIn_2S_4$ - $AgIn_5S_8$ solid solutions density were determined using picrometric – Knupp method. The density with composition changes linearly. The microdensity changes with the maximum for composition $x = 0.20$. The temperatures of the phase transformations of the pointed solutions were determined with the DTA method and the system $AgIn_5S_8$ - $MnIn_2S_4$ state diagram was built. The system is characterized by the slight interval of the concentration and, which allows to attribute it to the state diagram of the first type according to the Rosebom classification.

Keywords: single crystals, solid solutions, crystal structure.

Doklady BGUIR. 2018, Vol. 111, No. 1, pp. 57-64

Investigation of the $MnIn_2S_4$ - $AgIn_5S_8$ system

I.V. Bodnar, Tran Binh Than

Введение

Соединение $MnIn_2S_4$ относится к классу магнитных полупроводников типа $MB^{III}_2C^{VI}_4$ ($M - Mn, Fe$), $B^{III} - Ga, In, Al$; $C^{VI} - S, Se$) [1–3]. Указанное соединение кристаллизуется в кубической структуре (тип шпинели) и является перспективным материалом для создания на его основе различных функциональных устройств, управляемых магнитным полем [4–9].

Соединения $AgIn_5S_8$ относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке ~ 25 %. Кристаллы указанного соединения перспективны для создания широкополосных фотопреобразователей естественного излучения, солнечных элементов, светодиодов линейно-поляризованного излучения, электрооптических модуляторов и других устройств микро- и оптоэлектроники [10–12].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{-AgIn}_5\text{S}_8$, установлены области растворимости в указанной системе, определены ее кристаллическая структура и плотность.

Методика эксперимента

Монокристаллы соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов на их основе выращивали методом Бриджмена из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. Указанные соединения и твердые растворы на их основе предварительно синтезировали двухтемпературным методом. В этом методе ампулу помещают в двухзонную горизонтальную печь, температуру зон которой можно регулировать независимо друг от друга. Металлические компоненты и сера находятся в разных частях кварцевой ампулы. Предварительно ампулы проходили химико-термическую обработку (травление в плавиковой кислоте, затем в смеси $\text{HNO}_3\text{:HCl} = 1\text{:}3$, 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 ее поверхности.

Элементарные компоненты (марганец, серебро и индий) чистотой $> 999,999\%$, 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 $\sim 2,0$ 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 $\sim 1370\text{--}1420$ К, а сера – в «холодной» зоне, температуру которой повышали со скоростью ~ 100 К/ч до $680\text{--}700$ 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 930 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 внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал 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 2 ч. Далее 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 500 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину $\sim 40\text{--}45$ мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав полученных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа, который проводили на установке «Самеса-SX100».

Структуру выращенных кристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и последующей их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 700 К в течение 2 ч.

Плотность определяли пикнометрическим методом по методике, описанной в [13].

Измерения микротвердости проводили на микротвердомере «LEICA VMHT MOT» с моторизованным револьвером и ручным управлением столиком и фокусировкой по методу Кнуппа. Индентором в этом методе является четырехсторонняя пирамида с ромбическим

основанием и осевыми углами. Величина нагрузки на образец составляла 10 г, время – 10 с, длина большей диагонали индентора ~ 40 мкм.

Для измерения микротвердости из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые затем шлифовали и полировали с одной стороны. Для снятия механических напряжений, возникающих при обработке монокристаллов их травили в смеси $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$.

Число твердости (H) определяли как среднее арифметическое значение из 20 отпечатков и рассчитывали по формуле [14]

$$H = 1854 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

где F – нагрузка на пирамиду в граммах; d – диагональ отпечатка на поверхности образца после снятия нагрузки в мкм.

Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), который проводили на установке, позволяющей вести запись зависимости $\Delta T = f(T)$, где ΔT – разность температур между исследуемым образцом и эталоном. Для записи термограмм выращенные кристаллы растирали в порошок и загружали в кварцевые сосудики Степанова. Свободный объем в указанных сосудиках заполняли балластом из кварцевого порошка для предотвращения диссоциации соединений или твердых растворов, после чего их вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия, который, как и исследуемое вещество, загружали в аналогичные сосудики Степанова. Идентичность температурных условий образца и эталона достигали помещением их в гнезда держателя, сделанного из жаропрочной стали. Равномерный нагрев держателя в печи со скоростью ~ 5 К/мин обеспечивали с помощью прецизионного регулятора температуры РИФ-101. Установку ДТА периодически подвергали градуировке.

Результаты и их обсуждение

Результаты микронзондового рентгеноспектрального анализа представлены в таблице. Видно, что состав выращенных монокристаллов удовлетворительно согласуется с расчетными величинами.

Данные микронзондового рентгеноспектрального анализа соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

x	Mn, ат. %		Ag, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
1,0	14,12	14,29	–	–	28,20	28,57	57,68	57,14
0,9	11,34	11,69	1,58	1,30	29,66	29,87	57,42	57,14
0,7	7,54	7,69	3,22	3,30	32,03	31,87	57,21	57,14
0,5	4,58	4,76	4,67	4,76	33,44	33,33	57,31	57,14
0,3					28,51	28,57	57,20	57,14
0,1	0,81	0,75	6,55	6,77	35,43	35,34	57,21	57,14
0,0	–	–	7,06	7,14	35,50	35,71	57,44	57,14

Дифрактограммы соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рис. 1. Видно, что на дифрактограммах как соединений MnIn_2S_4 и 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.

На основании измерений угловых положений различных дифракционных линий определяли межплоскостные расстояния исследуемых плоскостей отражений. Методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки для исходных соединений твердых растворов, которые равны: $a = 10,722 \pm 0,005$ Å для MnIn_2S_4 и $a = 10,827 \pm 0,005$ Å для AgIn_5S_8 .

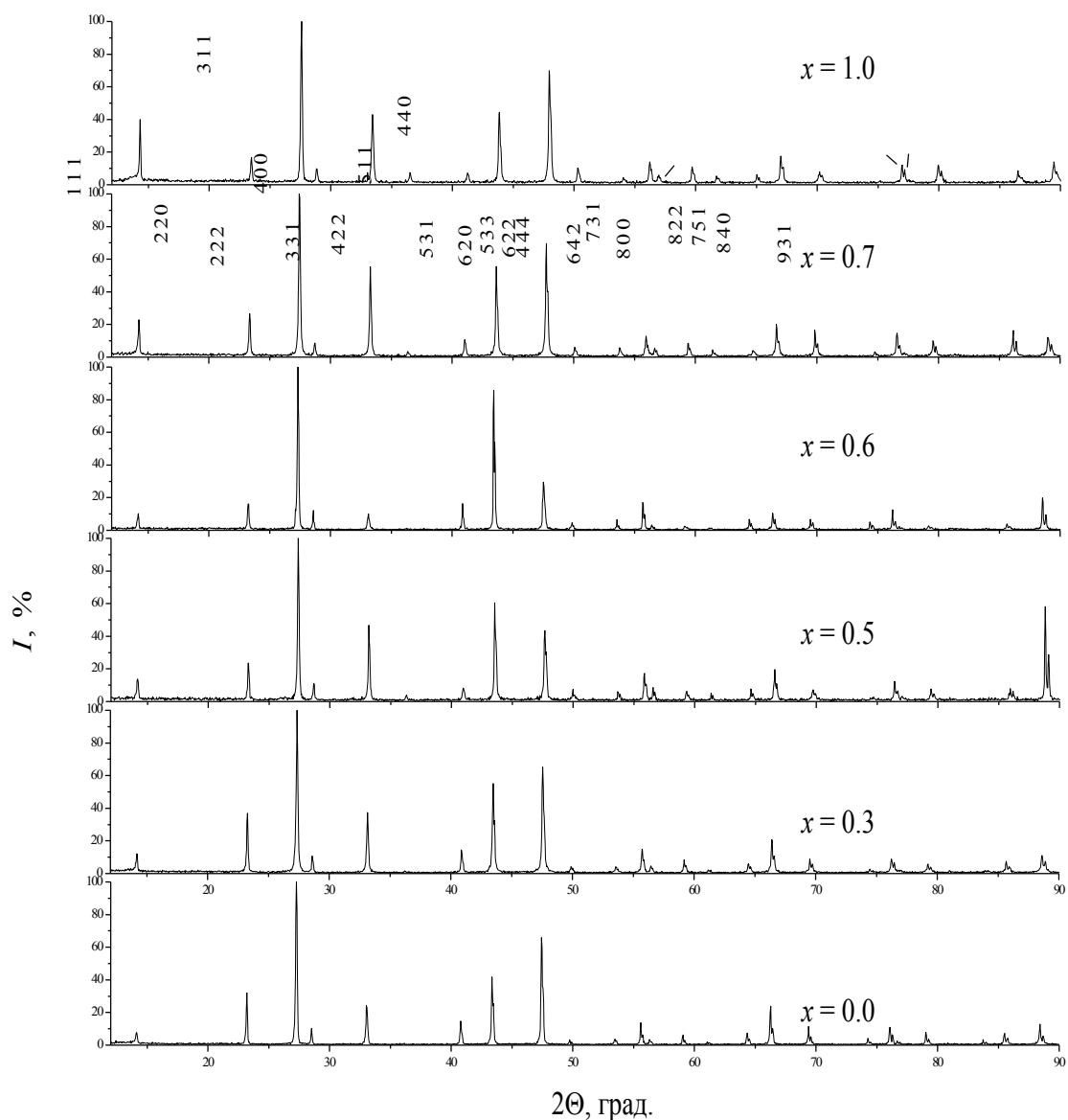


Рис. 1. Дифрактограммы тройных соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Изменение параметров элементарной ячейки с составом x для твердых растворов показано на рис. 2. Видно, что изменение указанных параметров с составом x осуществляется линейно, т. е. в системе MnIn_2S_4 – AgIn_5S_8 выполняется закон Вегарда.

Результаты измерений пикнометрической плотности твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рис. 3. Из представленного рисунка видно, что плотность с составом x изменяется линейно.

Определенные рентгеновским методом параметры элементарной ячейки были использованы для расчета рентгеновской плотности по следующей формуле:

$$d_{\text{рент.}} = 1,65 \cdot 10^{-24} \frac{n \cdot M}{V}, \quad (2)$$

где n – число атомов в элементарной ячейке; M – молярная масса соединения или твердого раствора; V – объем элементарной ячейки, равный $V = a^3$.

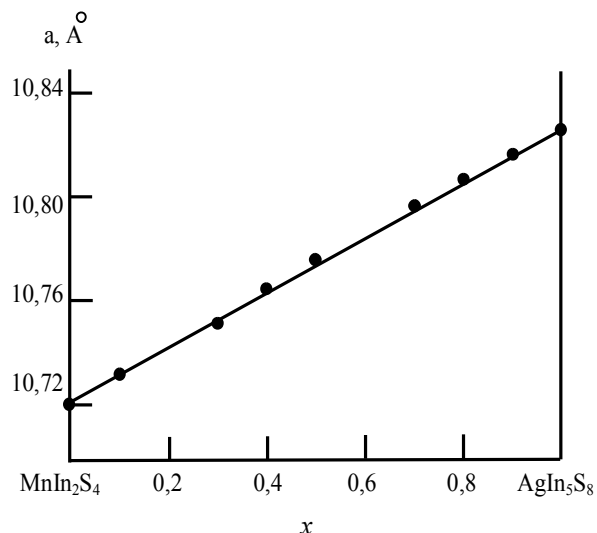


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Изменение рентгеновской плотности с составом x показано на рис. 3. Видно, что рентгеновская плотность, как и пикнометрическая, носит линейный характер. Из рис. 3 видно, что значения рентгеновской плотности несколько выше пикнометрической. Сказанное можно объяснить тем, что по выражению (2) рассчитывают плотность идеального кристалла, в то время как реальные кристаллы могут иметь различные структурные дефекты.

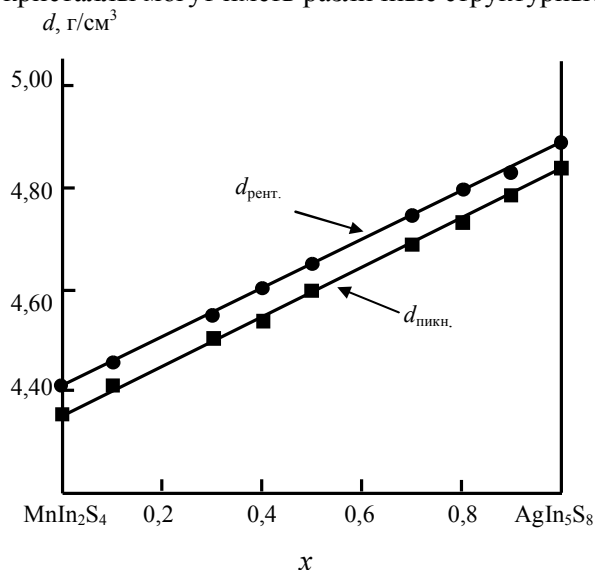


Рис. 3. Изменение пикнометрической (■) и рентгеновской (●) плотностей с составом x для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Изменение микротвердости с составом x показано на рис. 4. Видно, что для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ выполняется закон Курнакова, в соответствии с которым в случае образования в системе непрерывного ряда твердых растворов концентрационная зависимость $H(x)$ описывается плавной кривой с максимумом [15, 16]. Максимум на кривой $H = f(x)$ для указанных твердых растворов соответствует $x = 0,20$, т.е. положение максимума сдвинуто в сторону соединения с большей микротвердостью.

Термограммы тройных соединений AgIn_5S_8 , MnIn_2S_4 и некоторых твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рис. 5. Видно, что на представленных термограммах как тройных соединений, так и твердых растворов на их основе присутствует один эндотермический тепловой эффект. Для тройных соединений он соответствует температурам плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

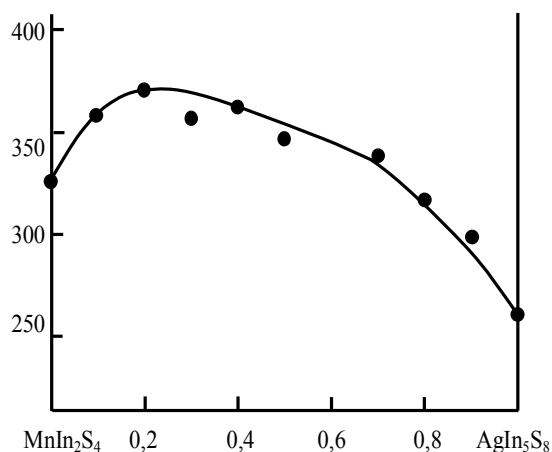


Рис. 4. Изменение микротвердости для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

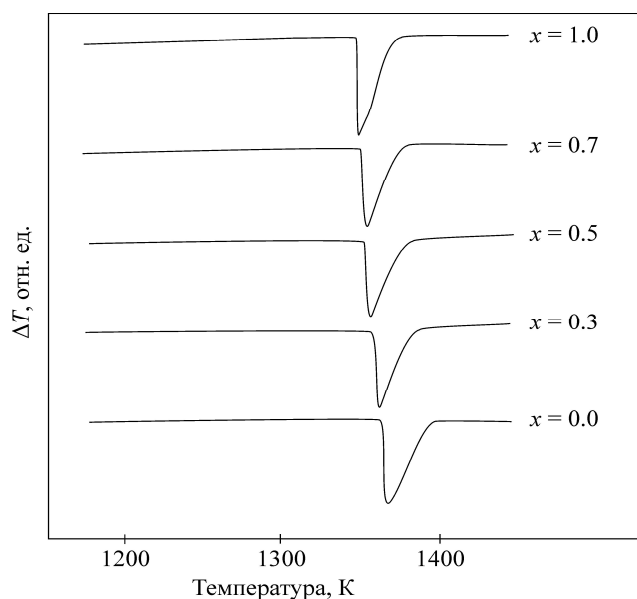


Рис. 5. Термограммы твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

По результатам ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{MnIn}_2\text{S}_4$ (рис. 6). Видно, что представленная диаграмма состояния системы характеризуется небольшим интервалом кристаллизации, что позволяет отнести ее к первому типу диаграмм по классификации Розебома.

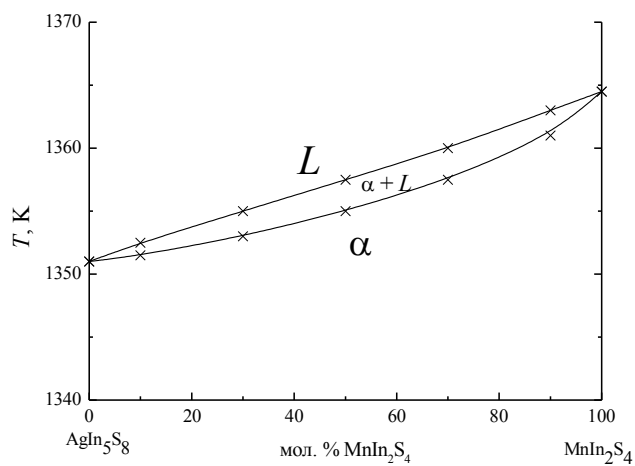


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{MnIn}_2\text{S}_4$

Заключение

Направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ во всем интервале концентраций. Определен состав выращенных кристаллов и их кристаллическая структура. Установлено, что полученные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Рассчитанные параметры элементарной ячейки изменяются с составом x в соответствии с законом Вегарда. Пикнометрическим методом измерена плотность указанных монокристаллов. Как и параметры элементарной ячейки, плотность с составом x изменяется линейно. Измерена микротвердость (H) выращенных монокристаллов. Установлено, что $H(x)$ изменяется с максимумом, который соответствует составу $x = 0,20$. Методом ДТА определены температуры фазовых превращений и построена диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{--MnIn}_2\text{S}_4$. Построенная диаграмма состояния характеризуется небольшим интервалом кристаллизации, и ее можно отнести к первому типу диаграмм состояния по классификации Розебома.

Список литературы

1. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, № 6763. P. 790–797.
2. Magnetic and Crystallographic Studies of MIn_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$) / T. Kanomata [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. Vol. 34, № 2. P. 554–555.
3. Ohno H. Electric-field control of ferromagnetism // Nature. 2000. Vol. 408, № 6815. P. 944–950.
4. Метфессель З., Маттиас Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир, 1972. 405 с.
5. Нифтиев Н.Н. Термостимулированные токи в монокристаллах MnIn_2S_4 // ФТП. Т. 36, № 7. С. 836–837.
6. Боднарь И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фоточувствительные структуры на основе монокристаллов MnIn_2S_4 // ФТП. 2009. Т. 43, № 11. С. 1549–1552.
7. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б. Вольт-амперные характеристики монокристаллов MnIn_2S_4 и MnGa_2S_4 // ФТП. 2004. Т. 38, № 2. С. 164–165.
8. Обнаружение твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и создание фоточувствительных структур на их основе / И.В. Боднарь [и др.] // ФТП. 2010. Т. 44, № 1. С. 48–52.
9. Electric-field control of ferromagnetism / H. Ohno [et al.] // Nature. 2000. Vol. 408, № 6815. P. 944–950.
10. Lattice constants of vacancy-defects type silver and copper sulfide spinel compounds by Bridgman technique / O. Yoko [et al.] // Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. 1993. Vol. 34, № 2. P. 135–142.
11. Физические свойства монокристаллов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ и поверхностно-барьерных структур на их основе / И.В. Боднарь [и др.] // ФТП. 1998. Т. 32, № 9. С. 1043–1046.
12. Получение и исследование гетеропереходов $\text{AlIn}_5\text{S}_8/(\text{InSe, GaSe})$ / И.В. Боднарь [и др.] // ФТП. 1999. Т. 33, № 7. С. 805–809.
13. Ильинский Г. А. Определение плотности минералов. Л.: Недра, 1975. 119 с.
14. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов и полупроводников. М.: Metallurgia, 1969. 248 с.
15. Курнаков Н.С. Избранные труды. М.: АН СССР, 1960. 596 с.
16. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.: АН СССР, 1940. 562 с.

References

1. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, № 6763. P. 790–797.
2. Magnetic and Crystallographic Studies of MIn_2S_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$) / T. Kanomata [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. Vol. 34, № 2. P. 554–555.
3. Ohno H. Electric-field control of ferromagnetism // Nature. 2000. Vol. 408, № 6815. P. 944–950.
4. Metfessel' Z., Mattias D. Magnitnye poluprovodniki M.: Mir, 1972. 405 s. (in Russ.)
5. Niftiev N.N. Termostimulirovannyye toki v monokristallakh MnIn_2S_4 // FTP. T. 36, № 7. S. 836–837. (in Russ.)
6. Bodnar' I.V., Rud' V.Ju., Rud' Ju.V. Fotochuvstvitel'nyye struktury na osnove monokristallov MnIn_2S_4 // FTP. 2009. T. 43, № 11. S. 1549–1552. (in Russ.)
7. Niftiev N.N., Tagiev O.B. Vol't-ampernyye harakteristiki monokristallov MnIn_2S_4 i MnGa_2S_4 // FTP. 2004. T. 38, № 2. S. 164–165. (in Russ.)
8. Obnaruzhenie tverdykh rastvorov $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ i sozdanie fotochuvstvitel'nykh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 2010. T. 44, № 1. S. 48–52. (in Russ.)
9. Electric-field control of ferromagnetism / H. Ohno [et al.] // Nature. 2000. Vol. 408, № 6815. P. 944–950.

10. Lattice constants of vacancy defects type silver and copper sulfide spinel compounds by Bridgman technique / O. Yoko [et al.] // Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. 1993. Vol. 34, № 2. P. 135–142.
11. Fizicheskie svojstva monokristallov $Cu_xAg_{1-x}In_5S_8$ i poverhnostno-bar'ernyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1998. T. 32, № 9. S. 1043–1046. (in Russ.)
12. Poluchenie i issledovanie geteroperehodov $AIn_5S_8/(InSe, GaSe)$ / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1999. T. 33, № 7. S. 805–809. (in Russ.)
13. P'inskij G. A. Opredelenie plotnosti mineralov. L.: Nedra, 1975. 119 s. (in Russ.)
14. Glazov V.M., Vigdorovich V.N. Mikrotverdost' metallov i poluprovodnikov. M.: Metallurgija, 1969. 248 s. (in Russ.)
15. Kurnakov N.S. Izbrannye trudy. M.: AN SSR, 1960. 596 s. (in Russ.)
16. Kurnakov N.S. Vvedenie v fiziko-himicheskij analiz. M.: AN SSR, 1940. 562 s. (in Russ.)

Сведения об авторах

Боднар И.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Чан Бинь Тхан, аспирант кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-20-76;
e-mail: chemzav@bsuir.by
Боднар Иван Васильевич

Information about the authors

Bodnar I.V., D. Sci, professor, professor of information security department of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

Tran Binh Than, PG student of information security department of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarussian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-20-76;
e-mail: chemzav@bsuir.by
Bodnar Ivan Vasil'evich