

## Выращивание монокристаллов $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ и исследование их свойств

© И.В. Боднар<sup>1</sup>, С.А. Детков<sup>1</sup>, Ю.В. Касюк<sup>2</sup>, Ю.А. Федотова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

(Получена 15 ноября 2017 г. Принята к печати 23 ноября 2017 г.)

Методом Бриджмена впервые выращены монокристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ , определены их состав и структура. Установлено, что полученные монокристаллы имеют гексагональную структуру. Методом ядерной  $\gamma$ -резонансной спектроскопии исследована конфигурация расположения ионов железа в структуре кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ . По спектрам пропускания в области края собственного поглощения определена ширина запрещенной зоны выращенных монокристаллов.

DOI: 10.21883/FTP.2018.10.46462.8766

### 1. Введение

Соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  относятся к группе магнитных полупроводников типа  $\text{MB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  (M — Mn, Fe, Co, Ni;  $\text{B}^{\text{III}}$  — Al, Ga, In;  $\text{C}^{\text{VI}}$  — S, Se, Te). Соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  кристаллизуется в кубической структуре шпинели,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  — в гексагональной структуре [1,2]. Соединения являются перспективными материалами для создания на их основе диодов Шоттки, широкополосных фотопреобразователей естественного излучения, лазеров, управляемых магнитным полем, и других устройств [3–9].

В настоящей работе представлены результаты выращивания монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  методом Бриджмена (вертикальный вариант), определение кристаллической структуры, локальных состояний ионов железа методом ядерной  $\gamma$ -резонансной спектроскопии (ЯГР-спектры) и ширины запрещенной зоны.

### 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  предварительно синтезировали двухтемпературным методом. Элементарные компоненты (железо и индий) полупроводниковой степени чистоты загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находились сера и селен, причем селен брали с избытком от стехиометрии для создания избыточного давления  $\sim 1.5$  атм. После откачки ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее отпаявали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне печи, а сера и селен — в „холодной“ зоне. Температуру „горячей“ зоны устанавливали  $\sim 1380$  К. Температуру „холодной“ зоны повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до  $\sim 700$  К и выдерживали в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами

и парами серы, селена). Для более полного протекания этой реакции температуру с такой же скоростью повышали до 980 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры в зоне, где находились металлические компоненты, со скоростью  $\sim 50$  К/ч до 800 К и печь отключали от сети.

Полученные слитки измельчали и перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической заготовки. После вакуумирования внутренней ампулы ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. Монокристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  выращивали в вертикальной однозонной печи с заданным температурным градиентом.

Температуру в печи повышали со скоростью 250 К/ч до  $\sim 1380$  К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч, после чего 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 350 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр  $\sim 16$  мм и длину  $\sim 40$  мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализа.

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

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью компьютера рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении с гра-

фитовым монохроматором. 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  $\sim 2$  ч.

Изучение локальных конфигураций ионов железа в структуре монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  проводили с помощью ядерной  $\gamma$ -резонансной спектроскопии 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 ( $\Delta$ ). Все изомерные сдвиги ( $\delta$ ) приведены относительно эталонного образца  $\alpha$ -Fe. Ширина лоренцевых спектральных линий на полувысоте была фиксированной и составляла 0.15 мм/с.

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

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах составляет  $\text{Fe}:\text{In}:\text{S}:\text{Se} = 14.25:28.47:28.38:28.90$  ат% и хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте  $\text{Fe}:\text{In}:\text{S}:\text{Se} = 14.29:28.57:28.57:28.57$  ат%.

Дифрактограмма, углы отражения ( $2\theta$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ), относительные интенсивности

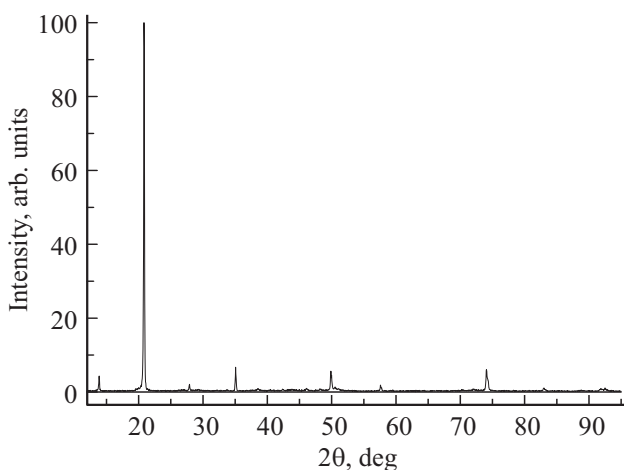


Рис. 1. Дифрактограмма монокристалла  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ .

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

$2\theta$		$d, \text{Å}$		$I/I_0$	$hkl$
Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет		
13.86	13.85	6.38	6.39	4	006
20.84	20.83	4.26	4.27	100	009
27.89	27.89	3.1962	3.1962	2	0.0.12
35.07	35.07	2.5565	2.555	6	0.0.15
42.34	42.31	2.1328	2.1343	1	0.1.14
46.28	46.27	1.9600	1.9604	1	1.0.16
49.89	49.89	1.8263	1.8263	6	0.0.21
51.07	51.09	1.7869	1.7862	1	1.1.19
57.61	57.62	1.5986	1.5983	2	1.1.14
74.08	74.10	1.2787	1.2784	6	0.0.30
82.96	82.96	1.1629	1.1629	1	1.0.31
91.98	92.00	1.0710	1.0708	1	1.0.34

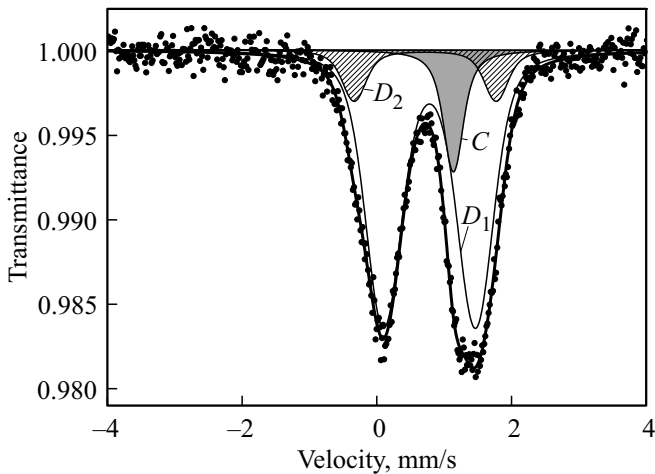
рефлексов ( $I/I_0$ ), индексы Миллера плоскостей ( $hkl$ ) для  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  представлены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что на представленной дифрактограмме и в таблице присутствуют индексы отражений, характерные для гексагональной структуры. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны  $a = (3.935 \pm 0.005) \text{Å}$ ,  $c = (38.35 \pm 0.01) \text{Å}$ . Полученные нами данные согласуются с результатами авторов [2].

Спектр ЯГР кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  представлен на рис. 2. Соответствующие сверхтонкие параметры, характеризующие локальные конфигурации ионов железа в образце, полученные из аппроксимации ЯГР-спектра, приведены в табл. 2.

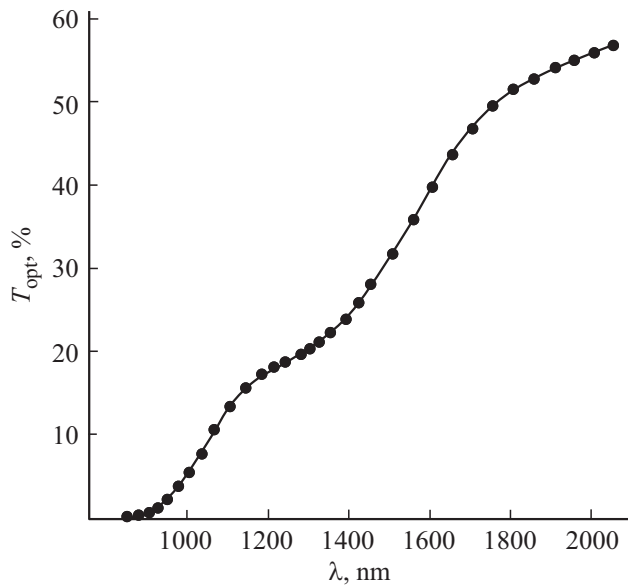
Дублеты  $D_1$  и  $D_2$  описывают фазу  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ . Изомерный сдвиг дублетов соответствует валентному состоянию  $\text{Fe}^{2+}$ . Некоторое снижение изомерного сдвига дублета  $D_2$  по отношению к стандартной величине  $\delta = 0.8-1.0$  мм/с для  $\text{Fe}^{2+}$  указывает на частично ковалентный характер связи  $\text{Fe}-\text{Se}$  [10]. На основании квадрупольных расщеплений дублетов  $D_1$  и  $D_2$  можно сделать заключение о том, что соответствующие им ионы  $\text{Fe}^{2+}$  находятся в октаэдрических и тетраэдрических позициях соответственно. При этом следует отметить, что  $\sim 90\%$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в соединении  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  занимают октаэдрические положения.

Параметры синглета  $C$ , обнаруженного в ЯГР-спектре, соответствуют воститу  $\text{FeO}$ , содержание которого составляет 11%.

Спектры пропускания исследуемых монокристаллов представлены на рис. 3. Видно, что спектры имеют сложный характер поведения в исследованной области длин волн. Спектр состоит из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания, затем происходит некоторое замедление роста пропускания, после чего начинается дальнейший рост величины пропускания.



**Рис. 2.** ЯГР-спектр монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  с разложением на подспектры: дублет  $D_1$ , дублет  $D_2$ , синглет  $C$  (описание в тексте).



**Рис. 3.** Спектр пропускания монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ .

Из зарегистрированных спектров пропускания ( $T_{\text{opt}}$ ) рассчитывали коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [11]:

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

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 связан с началом межзонных пе-

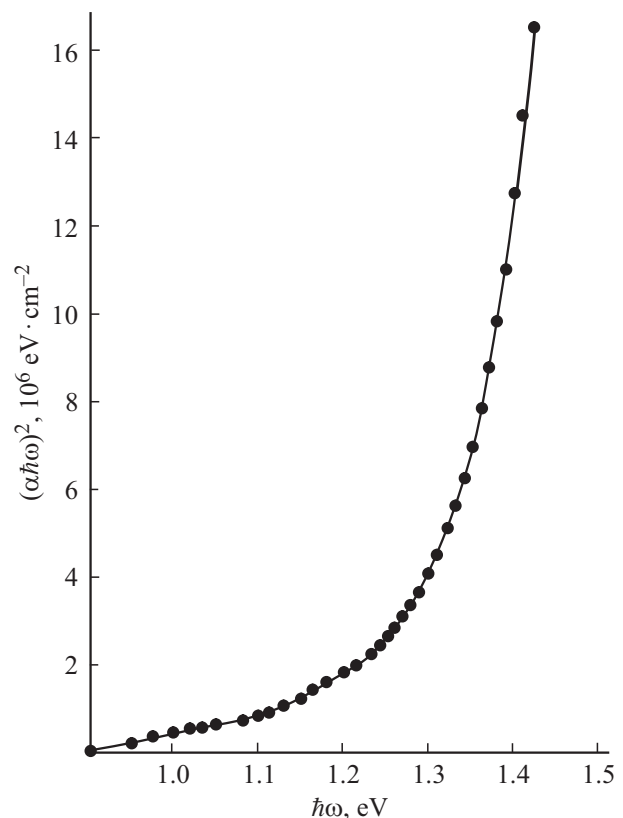
**Таблица 2.** Сверхтонкие параметры, характеризующие локальные конфигурации ионов железа в порошке твердого раствора  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ , полученные из аппроксимации спектра ЯГР

Подспектр	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	A, %	Валентное состояние
Дублет $D_1$	0.78	1.37	78	$\text{Fe}^{2+}$
Дублет $D_2$	0.72	2.11	11	$\text{Fe}^{2+}$
Синглет $C$	1.14	0	11	$\text{Fe}^{2+}$

*Примечание.*  $\delta$  — изомерный сдвиг,  $\Delta$  — квадрупольное расщепление (асимметрия), A — вклад подспектра.

редов в исследованных монокристаллах. Увеличение пропускания в области длин волн  $\lambda > 1000$  нм указывает на то, что край собственного поглощения в указанных монокристаллах, как и для соединений  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  [12–14], обусловлен прямыми межзонными переходами.

На рис. 4 представлена спектральная зависимость  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) для монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ . Ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) до пересечения с осью абсцисс. Значение ширины запрещенной зоны для исследованных монокристаллов составляет  $E_g = (1.26 \pm 0.01)$  эВ.



**Рис. 4.** Зависимость  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) для монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ .

#### 4. Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ . Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав полученных монокристаллов, рентгеновским методом — кристаллическая структура. Установлено, что указанные соединения кристаллизуются в гексагональной структуре с параметрами элементарной ячейки  $a = (3.935 \pm 0.005) \text{ \AA}$ ,  $c = (38.35 \pm 0.01) \text{ \AA}$ . По спектрам ЯГР определены конфигурации ионов железа в структуре кристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ , по спектрам пропускания в области края собственного поглощения определена ширина запрещенной зоны выращенных монокристаллов.

#### Список литературы

- [1] П.Г. Рустамов, П.К. Бабаева, М.Р. Аллазов. ЖНХ, **24**, 2208 (1979).
- [2] S. Reil, H. Naeuseler. J. Alloys Comp., **270**, 83 (1998).
- [3] З. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники* (М., Мир, 1972).
- [4] T. Torres, V. Sagredo, L.M. Chalbaud, G. Attolini, F. Bolzoni. Physica B, **384**, 100 (2006).
- [5] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.В. Ложкин. ФТП, **45**, 890 (2011).
- [6] А.В. Огнев, А. Самардак. Вестн. ДВО РАН, № 4, 70 (2006).
- [7] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom. Nature, **402**, 790 (1999).
- [8] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **43**, 1553 (2009).
- [9] Н.Н. Нифтиев. ФТП, **36**, 836 (2002).
- [10] G.F. Goya, A. Momo, H. Naeuseler. J. Solid State Chem., **164**, 331 (2002).
- [11] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [12] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец. ФТП, **45**, 1450 (2011).
- [13] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, А.В. Данильчик, Е.В. Луценко. ЖПС, **78**, 809 (2011).
- [14] И.В. Боднар. ФТП, **46**, 44 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Growth of $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ single crystals and study of their properties

I.V. Bodnar<sup>1</sup>, S.A. Detkov<sup>1</sup>, Yu.V. Kasyuk<sup>2</sup>, Yu.A. Fedotova<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 220013 Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 220030 Minsk, Belarus

**Abstract**  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  single crystals have been obtained by Bridgeman method for the first time and their composition and structure were determined. As it was seen the crystals had the hexagonal structure. The iron ions in the  $\text{FeIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$  crystals were studied by the nuclear  $\gamma$ -resonance spectroscopy. The band gap width of the crystals was determined according to the transmittance spectra at the edge of the fundamental absorption.