

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

УДК 621.315.592

ПАВЛЮКОВЕЦ
Сергей Анатольевич

**ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ FeIn_2S_4 И FeIn_2Se_4
ДЛЯ ШИРОКОПОЛОСНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Минск 2012

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Боднар Иван Васильевич,
д-р хим. наук, профессор, заведующий
кафедрой химии учреждения образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты:

Добрянский Валерий Михайлович,
д-р техн. наук, профессор, профессор
кафедры общей физики учреждения
образования «Белорусский государственный
аграрный технический университет»

Залесский Валерий Борисович,
канд. техн. наук, заведующий лабораторией
фотоэлектрических преобразователей
ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова
НАН Беларуси»

Оппонирующая организация

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

Защита состоится « 20 » июня 2013 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, тел. 293-89-89, e-mail: dissovet@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительное внимание уделяется изучению магнитных полупроводников типа $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ ($A - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $B^{\text{III}} - \text{Al, Ga, In}$; $C^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$). Это связано с открытием ряда новых физических явлений в данных полупроводниках, таких, как спиновая инжекция, индуцированный носителями заряда и оптически контролируемый ферромагнетизм.

Из указанного класса необходимо выделить такие соединения, как FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . Эти материалы являются электронно-химическими аналогами двойных соединений типа $A_2^{\text{II}}B_3^{\text{VI}}$, особые свойства которых (отсутствие центра инверсии, высокая нелинейная восприимчивость, естественный фотоплексоризм и др.) делают их перспективными материалами для твердотельной электроники. Однако на практике реализация потенциальных возможностей указанных соединений встречает определенные затруднения. Отсутствие достоверной информации о методах получения, физико-химических свойствах и связи технологии получения с физическими свойствами монокристаллов является на настоящий момент одним из основных факторов, сдерживающих прикладные разработки на основе этих материалов. Проблема выращивания больших гомогенных и оптически однородных по составу и свойствам кристаллов соединений данного типа до сих пор не решена. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о методах выращивания кристаллов и отсутствуют данные о систематических исследованиях электрических, оптических, магнитных и теплофизических свойств халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . Часть имеющейся информации достаточно противоречива.

Все вышеизложенное определило направление диссертационной работы, задачей которой является определение оптимальных температурных режимов синтеза и выращивания структурно-совершенных кристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , исследование их физико-химических, электрических, оптических, магнитных и теплофизических свойств, а также формирование на их основе фоточувствительных поверхностно-барьерных структур и исследование их фотоэлектрических свойств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Совета учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (протокол № 1 от 26 сентября 2008 г.) и соответствует разделам 3 «Физические, химические, биологические и

генетические методы и технологии получения новых веществ, материалов, модифицированных биологических форм, наноматериалы и нанотехнологии», и 7 «Конкурентоспособные изделия радио-, микро-, нано-, СВЧ- и силовой электроники, микросенсоры, лазерно-оптической техники, разработка новых видов приборов, в том числе для научных целей» приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006 – 2010 гг. (Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 17 мая 2005 г. № 512), а также разделам 2 «Супрамолекулярная химия, химический синтез новых веществ и материалов с заданной структурой, функциональными и физико-химическими свойствами. Новые химические продукты и технологии» и 8 «Новые материалы для промышленности, медицины и строительства, наукоемкие технологии их производства. Металлургические и литейные процессы» приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011 – 2015 гг. (Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585).

Диссертационная работа выполнялась на кафедре химии БГУИР и НИЛ 5.1 БГУИР «Монокристаллы сложных полупроводниковых соединений» в рамках проекта БРФФИ «Получение новых магнитных полупроводников системы $\text{FeIn}_2\text{Se}_4\text{-FeGa}_2\text{Se}_4$ и исследование их физических свойств» (Ф08-099, 2008 – 2010 гг., № ГР 20082681) и в соответствии с грантом Министерства образования на выполнение научно-исследовательских работ докторантами, аспирантами, студентами по теме «Выращивание монокристаллов FeIn_2Se_4 и исследование их физико-химических и оптических свойств» (ГБЦ 10-3098, 2010 г. № ГР 20100461).

Цель и задачи исследования

Цель работы состоит в разработке оптимальных температурных режимов синтеза и выращивания оптически однородных монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , установлении закономерностей изменения их физико-химических, оптических, теплофизических, электрических и магнитных свойств, а также формировании на их основе фотопреобразователей естественного излучения.

Достижение поставленной цели предполагает решение основных задач:

1. Разработка оптимальных температурных режимов синтеза и выращивания объемных монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 из расплава двухтемпературным методом, методами Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера.

2. Определение состава, структуры, плотности, микротвердости и температур фазовых превращений халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 .

3. Установление закономерности изменения оптических, теплофизических, электрических и магнитных свойств монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 .

4. Формирование поверхностно-барьерных структур на основе халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 и исследование их фотоэлектрических свойств.

Объектом исследования являются монокристаллы халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , выращенные методами Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера, а также поверхностно-барьерные структуры на их основе. Предметом исследования являются физико-химические, магнитные, оптические, электрические, теплофизические свойства монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 и фотоэлектрические свойства сформированных на их основе поверхностно-барьерных структур.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленные оптимальные температурно-временные режимы синтеза и выращивания оптически однородных монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 направленной кристаллизацией методами Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера, позволяющие снизить температуру технологического этапа многостадийного роста монокристаллов, а также сократить время отжига и получить структурно-совершенные кристаллы диаметром ~ 14 мм и длиной ~ 50 мм с воспроизводимыми свойствами.

2. Экспериментально установленные фундаментальные физико-химические, оптические, теплофизические, электрические и магнитные параметры монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 (параметры элементарной ячейки, плотность, микротвердость, температуры фазовых превращений, параметры сверхтонких взаимодействий ионов железа, ширина запрещенной зоны, диэлектрическая проницаемость, эффективные ионные заряды, заряды Борна и Сигети, удельное сопротивление, энергия активации, коэффициенты теплового расширения, температура Дебая, среднеквадратичные динамические смещения атомов, температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров, асимптотическая температура Нееля и спонтанный атомный магнитный момент), полученные впервые для такого класса соединений и необходимые при расчете и конструировании оптоэлектронных приборов и приборов спинтроники.

3. Экспериментально обнаруженный магнитный фазовый переход в халькогенидах FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , обусловленный фрустрацией обменных взаимодействий между магнитными ионами Fe^{2+} и образованием новой магнитной фазы типа спинового стекла. Полученные результаты значительно

расширяют представления об обменных взаимодействиях, ответственных за спин-стеклообразное состояние, о природе магнитных кластеров в полупроводниковых спиновых стеклах и механизмах магнитных переходов, что открывает перспективу использования выращенных материалов для создания на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других устройств, управляемых магнитным полем.

4. Предложены и реализованы широкополосные фотопреобразователи естественного излучения на основе впервые выращенных монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , содержащие барьерный слой индия, полученного термическим вакуумным испарением, обладающие спектральной фоточувствительностью в диапазоне от 0,9 до 3,2 эВ и максимальной вольтовой фоточувствительностью порядка $\sim 45\text{--}50$ В/Вт при $T = 300$ К и превосходящие по экологической безопасности известные аналоги.

Личный вклад соискателя

В диссертации представлены результаты экспериментальных исследований, выполненных автором лично и в соавторстве. Автор самостоятельно проводил синтез и выращивание монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , осуществлял выбор методик исследования, подготовку образцов и непосредственное проведение их исследований. Совместно с научным руководителем, д-м хим. наук, проф. И.В. Боднарем сформулирована тематика и определены направления исследований, проводились обсуждение, анализ и интерпретация полученных результатов. Исследования температур фазовых превращений проводились совместно с канд. физ.-мат. наук И.А. Викторовой; оптических свойств – с сотрудниками ИФ НАН Беларуси А.В. Данильчиком и А.Г. Карозой, электрических и магнитных свойств – совместно с канд. физ.-мат. наук С.В. Трухановым.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Proceedings of the International Conference on Physics, Chemistry and Application of Nanostructures «Nanomeeting – 2009», Minsk, Belarus, 2009 г.; IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Запоріжжя, Україна, 2009 г.; Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, Беларусь, 2009 г.; XVIII Республиканская научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», Гродно, Беларусь, 2010 г.; 17-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2010», Зеленоград, Россия, 2010 г.; VIII Белорусско-российская научно-техническая

конференция «Технические средства защиты информации», Минск, Беларусь, 2010 г.; Международная научная конференция «Актуальные проблемы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики», Брест, Беларусь, 2010 г.; 7-я и 8-я Международные молодежные научно-технические конференции «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций», Севастополь, Украина, 2011 г., 2012 г.; European Congress and Exhibition Advanced Materials and Processes «EUROMAT 2011», Montpellier, France, 2011 г.; XVI Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи», Минск, Беларусь, 2011 г.

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ. В их числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, 2 статьи в сборниках материалов научных конференций, 9 тезисов докладов на научных конференциях.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 3 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. В **первой главе** проведен анализ методов выращивания, структуры и свойств халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . Сформулированы цели и задачи исследования. Во **второй главе** изложены методы выращивания монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . В **третьей главе** описаны основные методики исследования. В **четвертой главе** приведены результаты исследования физико-химических свойств полученных монокристаллов. В **пятой главе** представлены результаты исследований оптических, теплофизических, электрических, магнитных свойств монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 , FeIn_2Se_4 и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур на их основе. В **приложениях** приведены разработанные методики и режимы выращивания монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 , FeIn_2Se_4 и документы об использовании результатов диссертации.

Общий объем диссертации составляет 115 страниц. Из них 69 страниц основного текста, 44 рисунка на 42 страницах, 9 таблиц на 10 страницах, библиографический список из 131 наименования на 9 страницах, список собственных публикаций автора из 17 наименований на 3 страницах и 4 приложения на 4 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и общей характеристике работы определены основные направления исследований, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ методов выращивания, структуры и свойств халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . В первом разделе приведены характеристики структуры соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{VI}}\text{C}_4^{\text{VI}}$. Отмечено, что данные соединения кристаллизуются в решетках двух типов: с катионным упорядочиванием в тетраэдрической подрешетке и с катионным упорядочиванием в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках. Во втором разделе описаны диаграммы состояния с точки зрения фазового разнообразия и условия образования халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . Третий раздел главы содержит анализ методов синтеза и выращивания кристаллов исследуемых халькогенидов. Анализ литературных данных показал, что возникают трудности при получении качественных объемных монокристаллов указанных халькогенидов. Результаты исследований физико-химических, оптических, электрических и магнитных свойств, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга, что можно объяснить проведением исследований в основном на поликристаллических образцах. Отсутствие достоверной информации о методах получения ставит задачу поиска оптимальных режимов выращивания однородных монокристаллов. Исследование фундаментальных характеристик халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 необходимо для выработки рекомендаций по их практическому использованию.

Во второй главе изложены экспериментальные методы синтеза и выращивания монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . Использование методов Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера связано с простотой проведения процесса выращивания, высокой технологичностью, возможностью поддержания постоянного градиента температуры на фронте кристаллизации и управления скоростью кристаллизации.

Монокристаллы халькогенида FeIn_2Se_4 выращивали направленной кристаллизацией расплава в вертикальной однозонной печи с заданным градиентом температуры (вертикальный вариант метода Бриджмена). Исходными веществами служили железо, индий и селен чистотой ~ 99,999 %. Взятые в соотношениях, соответствующих составу халькогенида ($\text{FeIn}_2\text{Se}_4 = 1:2:4$), загружали в кварцевые ампулы. После вакуумирования ампулы до остаточного давления ~ 10^{-3} Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. Это предохраняет

синтезируемое вещество от окисления на воздухе в случае нарушения целостности внутренней ампулы при кристаллизации расплава из-за анизотропии теплового расширения кристаллов FeIn_2S_4 . В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое способствует удалению из расплава газовых включений, что, в свою очередь, улучшает качество получаемых монокристаллов.

В начальный период температуру в печи повышали со скоростью $\sim 50 \text{ K/ч}$ до 1020 K . При указанной температуре проводилась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до 1230 K (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч . После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью $\sim 2 \text{ K/ч}$ до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали в вакууме при 1020 K в течение 150 ч . Выращенные в таких условиях монокристаллы тройного халькогенида FeIn_2S_4 имели диаметр $\sim 14 \text{ мм}$ и длину $\sim 50 \text{ мм}$, были гомогенными и однородными.

Монокристаллы тройного халькогенида FeIn_2S_4 получали в два этапа. Предварительно указанное соединение синтезировали двухтемпературным методом, чтобы избежать взрыва ампул и загрязнения получаемых слитков примесями, содержащимися в кварцевом стекле. В этом методе ампула помещается в двухзонную горизонтальную печь, температуру зон которой можно регулировать независимо друг от друга, а металлические компоненты (железо и индий) и сера находятся в разных частях кварцевой ампулы. Металлические компоненты загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы, а в противоположном ее конце находилась сера. Ампулу откачивали до остаточного давления $\sim 10^{-3} \text{ Па}$, запаивали и размещали в двухзонной горизонтальной печи. Температуру зоны с металлическими компонентами повышали со скоростью $\sim 250 \text{ K/ч}$ до 1420 K , а температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью $\sim 50 \text{ K/ч}$ до 870 K и выдерживали в течение 3 ч . По истечении указанного времени выдержки проводили понижение температуры, где находились металлические компоненты со скоростью $\sim 50 \text{ K/ч}$ до 1000 K , после чего охлаждение велось в режиме выключенной печи. Полученные поликристаллические слитки халькогенида FeIn_2S_4 были использованы для выращивания монокристаллов методом Бриджмена–Стокбаргера. Для этого полученные слитки растирали и загружали в двойные кварцевые ампулы. Подготовленную ампулу размещали в верхней зоне печи, где температуру повышали со скоростью $\sim 100 \text{ K/ч}$ до

* Здесь и далее приводятся внесистемные единицы, общепринятые в данной области.

1420 К. Для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 24 ч, а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью $\sim 0,2$ мм/ч при градиенте температуры ~ 40 К/см. Для образования затравки часть расплава длиной ~ 7 мм закристаллизовывали путем опускания ампулы, а затем в течение 72 ч проводили ее рекристаллизационный отжиг. На сформированной таким образом монокристаллической затравке проводили выращивание монокристаллов халькогенида FeIn_2S_4 . После кристаллизации всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч при температуре ~ 1020 К. Разработанный режим обеспечивал получение монокристаллических слитков диаметром ~ 14 мм и длиной до 50 мм.

В третьей главе приведено описание использованных методик исследования: микрорентгеноспектральный, рентгенофазовый, дифференциально-термический анализы; ядерная гамма-резонансная спектроскопия. Определение плотности проводили пикнометрическим и рентгеновским методами, а микротвердости – по методу Кнупа в пяти точках. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 определяли по спектрам пропускания в области края основной полосы оптического поглощения; частоты оптических фононов определяли по спектрам ИК-отражения; удельное сопротивление измеряли четырехзондовым методом; коэффициенты линейного теплового расширения определяли dilatометрическим методом; индукционным методом исследовали магнитную структуру; поверхностно-барьерные структуры получали вакуумным термическим напылением тонких слоев индия на поверхность FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 .

В четвертой главе изложены результаты исследования физико-химических свойств халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что рассчитанный и экспериментальный составы выращенных монокристаллов удовлетворительно согласуются друг с другом.

Равновесность выращенных монокристаллов определяли рентгеновским методом в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Проведенные исследования показали, что на снятых дифрактограммах тройных халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры типа шпинели и гексагональной структуры соответственно. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 1.

На выращенных монокристаллах халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 определена плотность и микротвердость. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементарной ячейки, плотность и микротвердость монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4

Параметры	• Соединение	
	FeIn_2S_4	FeIn_2Se_4
Кристаллическая структура	кубическая	гексагональная
Параметр элементарной ячейки	a, Å	$10,612 \pm 0,005$
		c, Å
Рентгеновская плотность ($\rho_{\text{х-рент}}$), г/см ³	$4,60 \pm 0,05$	$4,78 \pm 0,05$
Пикнометрическая плотность ($\rho_{\text{в}}$), г/см ³	$4,35 \pm 0,05$	$4,57 \pm 0,05$
Микротвердость (Н), ГПа - параллельно оси роста (\parallel) - перпендикулярно оси роста (\perp)	$3,10 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,05$
		$0,63 \pm 0,05$

Используя метод ядерной гамма-резонансной спектроскопии на изотопе ^{57}Fe , определены параметры сверхтонких взаимодействий ионов железа (локальное состояние, изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и относительный вклад) в халькогенидах FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 .

Проведенные исследования определения температур фазовых превращений показали наличие одного теплового эффекта, который соответствует температуре плавления указанных халькогенидов и составляет 1378 К – FeIn_2S_4 и 1195 К – FeIn_2Se_4 .

В пятой главе представлены результаты исследований оптических, теплофизических, электрических, магнитных свойств монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 , FeIn_2Se_4 и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур на их основе.

Для определения ширины запрещенной зоны на монокристаллах проведены измерения спектров пропускания в области края фундаментального поглощения в интервале температур 20–300 К. По спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения α . Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотонов $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 представлены на рисунке 1. Видно, что указанные зависимости имеют вид, характерный для сложных полупроводниковых соединений: с ростом температуры ширина запрещенной зоны возрастает. Для описания полученных зависимостей была использована модель Пэсслера.

По спектрам ИК-отражения, используя метод последовательного дисперсионного анализа Крамерса–Кронига, определены значения частот продольных (ω_{LO}) и поперечных (ω_{TO}) фононов, коэффициентов

затухания (g_n), сил осцилляторов (S_n) и высокочастотных диэлектрических проницаемостей (ϵ_∞). Все указанные параметры служили для расчета эффективных ионных зарядов, зарядов Борна и Сигети в тройных халькогенидах FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 .

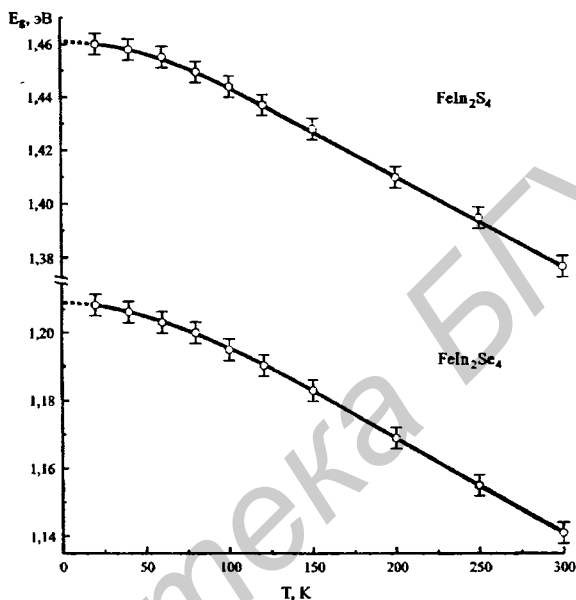


Рисунок 1 – Температурные зависимости $E_g(T)$ для монокристаллов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4

На выращенных монокристаллах проведены измерения теплового расширения в интервале 80–300 К. По полученным значениям рассчитаны коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов. Установлено, что с ростом температуры значение температуры Дебая уменьшается, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются. Такое поведение свидетельствует об ослаблении химической связи в указанных соединениях с ростом температуры.

Температурные и полевые зависимости электрического сопротивления выращенных монокристаллов измерены в интервале температур 80–300 К и магнитных полей 0–5 Тл. Результаты измерения удельного сопротивления показали, что все соединения демонстрируют активационный характер. Установлено, что величина удельного сопротивления при $T = 300$ К для халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 составляет $6 \cdot 10^2$ Ом·см и $3 \cdot 10^2$ Ом·см и с

понижением температуры увеличивается. Следует отметить, что (ρ) монокристаллов удовлетворительно описывается уравнением $\ln\rho \sim T^{-1}$. На указанной зависимости выделяется два линейных участка с разным углом наклона при высоких и низких температурах. По углу наклона определена энергия активации, которая при комнатной температуре для монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 составляет – 0,85 эВ и 0,92 эВ. Величина магнитосопротивления для выращенных соединений небольшая и составляет приблизительно 5 % в поле 5 Тл. Такое поведение магнитосопротивления обусловлено туннельным характером зарядового транспорта.

Исследования удельного магнитного момента выполнены в интервале температур 4–310 К и полей 0–14 Тл. По температурным зависимостям обратной магнитной восприимчивости определена асимптотическая температура Нееля, которая имеет значение –86 К для FeIn_2S_4 , –195 К и –220 К в двух направлениях поля $B \parallel c$ и $B \perp c$ для FeIn_2S_4 и свидетельствует о преимущественно антиферромагнитном взаимодействии в магнитной подсистеме образца.

Для исследования характера низкотемпературного магнитного состояния проведены измерения полевой зависимости атомного магнитного момента. Измерения показали, что полевая зависимость имеет тенденцию к отклонению от линейности. Такое поведение не характерно для антиферромагнитного состояния, а свойственно, скорее всего, слабому ферромагнитному состоянию или наличию корреляций ближнего порядка. Установлено, что исследуемые соединения при 4 К обладают спонтанным атомным магнитным моментом, равным 0,05 μ_B /ф.е. (FeIn_2S_4), $\sim 0,08 \mu_B$ /ф.е. – в направлении поля $B \parallel c$ и 0,05 μ_B /ф.е. – в направлении поля $B \perp c$ (FeIn_2Se_4).

Результаты магнитных измерений ZFC- и FC-зависимостей (в режиме отогрева после охлаждения без поля и в поле) удельного магнитного момента в поле 0,01 Тл показали, что исследуемые монокристаллы халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 являются парамагнетиками и описываются законом Кюри–Вейсса $\chi = C/(T-\Theta)$ вплоть до температур замерзания (T_f) магнитных моментов ферромагнитных кластеров (рисунок 2).

Ниже температур, указанных на рисунке 2, на ZFC-кривых наблюдается отчетливое уменьшение удельного магнитного момента, характеризующегося спонтанным нарушением эргодичности, которое можно объяснить теорией Эдвардса–Андерсона. Этот факт указывает на наличие магнитного фазового перехода, характерного для образования состояния типа спинового стекла. Установлено, что состояние спинового стекла есть следствие фрустрации обменных связей ферромагнитных кластеров, внедренных в парамагнитную матрицу. Определена объемная часть образца ($V_{\text{фер}}$), находящаяся в ферромагнитном состоянии, которая составила ~ 2 % для FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 .

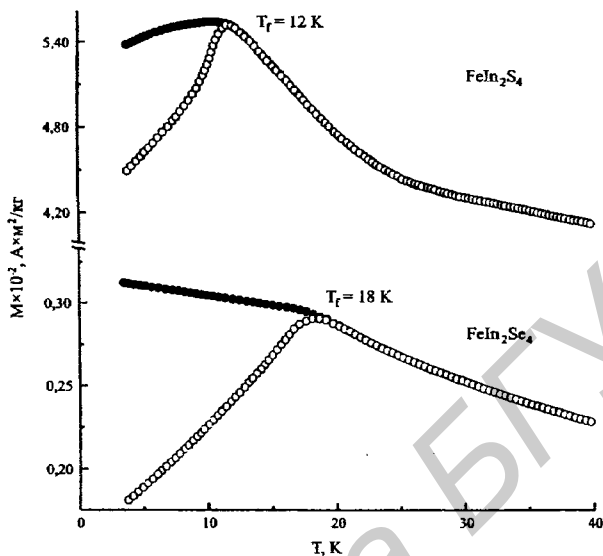


Рисунок 2 – Температурные зависимости ZFC- и FC- кривых удельного магнитного момента в поле 0,01 Тл

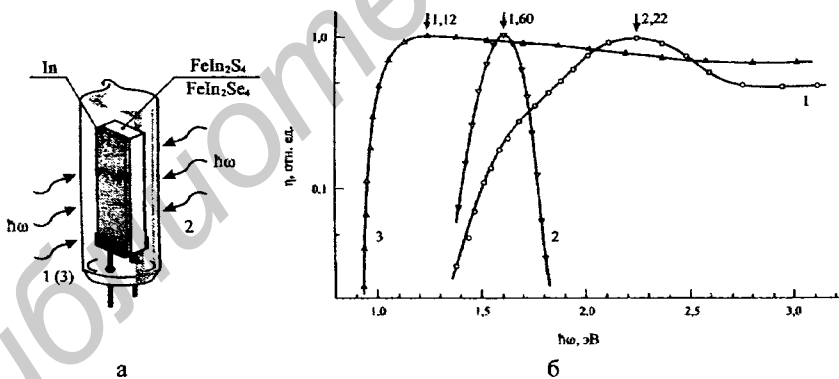


Рисунок 3 – Кварцевая ячейка (а) и спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур (б)

На основе монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 термическим вакуумным напылением металлического индия толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$ сформированы фоточувствительные поверхностно-барьерные

структуры (рисунок 3, а). В качестве омического контакта использовали серебряную пасту (контактол).

При освещении поверхностно-барьерных структур воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, знак которого согласуется с направлением выпрямления и не зависит от локализации светового зонда на поверхности структуры, интенсивности освещения и энергии фотонов. Эти особенности служат основанием для того, чтобы связывать их с энергетическим барьером, созданным на контакте металла с полупроводником.

На рисунке 3, б приведены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(h\nu)$ структур $\text{In/FeIn}_2(\text{S,Se})_4$, рассчитанные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов в зависимости от плоскости фоторегистрации (со стороны монокристалла или барьерного слоя индия).

При освещении структур $\text{In/FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны монокристалла халькогенида спектры $\eta(h\nu)$ имеют четко выраженную коротковолновую границу (рисунок 3, б, кривая 2), тогда как с переходом к освещению со стороны барьера на месте спада возникает рост η (рисунок 3, б, кривая 1). В результате полная ширина спектров $\eta(h\nu)$ на полувысоте δ возрастает от 0,2 до 1,2 эВ, а максимум fotocувствительности $h\nu^m$ смещается в коротковолновую область от 1,6 до 2,2 эВ. Высокое значение $\delta = 1,2$ эВ при освещении структур $\text{In/FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны барьерных слоев демонстрирует высокую эффективность полученных барьеров, которые позволяют подавить роль поверхностной рекомбинации при фотопреобразовании. Вольтовая fotocувствительность всегда преобладает при освещении структур со стороны барьерной пленки индия и в лучших структурах достигает $S_m^U \approx 50$ В/Вт при комнатной температуре.

Следовательно, как видно из рисунка 3, б (кривая 1), при освещении структур $\text{In/FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны барьеров спектры fotocувствительности широкополосные и обеспечивают фоторегистрацию в диапазоне от 1,3 до 3,2 эВ при 300 К.

Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(h\nu)$ полученных структур $\text{In/FeIn}_2\text{Se}_4$ представлена на рисунке 3, б (кривая 3). При освещении структуры со стороны барьера fotocувствительность возникает с ростом энергии фотонов $h\nu > 0,9$ эВ. Рост fotocувствительности подчиняется экспоненциальной зависимости до энергии $h\nu \approx 1,12$ эВ, при которой наступает отклонение от экспоненциального закона. Высокое значение крутизны свидетельствует о том, что этот рост η связан с наступлением прямых межзонных переходов. Высокая fotocувствительность в полученных барьерах $\text{In/FeIn}_2\text{Se}_4$

наблюдается в широкой области энергий падающих фотонов от 0,9 до 3,0 эВ. Максимальная вольтовая фоточувствительность $S_m^U \approx 45$ В/Вт при комнатной температуре и отсутствие заметного коротковолнового спада η в исследованной спектральной области указывают на совершенство созданных барьеров (в отношении роли поверхностной рекомбинации), образованных на плоскости естественного скола.

На рисунке 4 представлены спектры фотоактивного фундаментального поглощения в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур In/FeIn₂S₄ и In/FeIn₂Se₄.

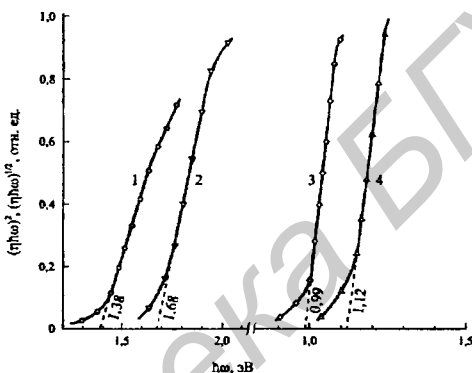


Рисунок 4 – Зависимости спектров фотоактивного поглощения поверхностно-барьерных структур от энергии фотона при $T = 300$ К

Видно, что на длинноволновом крае в спектрах фоточувствительности присутствуют прямолинейные участки, которые соответствуют прямым E_g^d (рисунок 4, кривые 1, 3) и непрямым E_g^{ind} (рисунок 4, кривые 2, 4) межзонным оптическим переходам, энергии которых находили путем экстраполяции зависимостей $(\eta \cdot \hbar\omega)^2$ и $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$. Значения ширины запрещенной зоны для монокристаллов FeIn₂S₄ получили $E_g^d = 1,68$ и $E_g^{ind} = 1,38$ эВ, а для FeIn₂Se₄ – $E_g^d = 1,12$ и $E_g^{ind} = 0,99$ эВ. Краевое поглощение в монокристаллах халькогенидов FeIn₂S₄ и FeIn₂Se₄ формируется близкими расположенными по энергии непрямыми и прямыми межзонными переходами, а по значению ширины запрещенной зоны выращенные соединения удовлетворяет требованиям к полупроводниковым материалам для создания на их основе высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии.

В приложении представлены документы, отражающие технологию выращивания монокристаллов халькогенидов FeIn₂S₄, FeIn₂Se₄ и акты внедрения результатов диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Методами Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера выращены однородные монокристаллы халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 диаметром ~ 14 мм и длиной ~ 50 мм; определен их состав, параметры элементарной ячейки, плотность, микротвердость и температуры фазовых превращений; по спектрам ядерного гамма-резонанса определены параметры сверхтонких взаимодействий ионов железа (локальное состояние, изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление и относительный вклад) в тройных соединениях FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 [1–А, 2–А, 5–А, 7–А – 9–А].

2. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20–300 К для халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 определена ширина запрещенной зоны и построены ее температурные зависимости. Установлено, что с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает от 1,377 до 1,460 эВ (для FeIn_2S_4) и от 1,141 до 1,208 эВ (для FeIn_2Se_4). Проведен теоретический расчет температурных зависимостей $E_g(T)$ с использованием модели Пэсслера. Показано, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется хорошее согласие. По спектрам ИК-отражения при комнатной температуре для указанных соединений определены значения частот поперечных (ω_{TO}) и продольных (ω_{LO}) фононов, коэффициентов затухания (g_n), высокочастотной (ϵ_∞) и статической (ϵ_0) диэлектрических проницаемостей и эффективных зарядов [3–А, 4–А].

3. На монокристаллах халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 впервые dilatометрическим методом проведены измерения теплового расширения. Определены значения коэффициентов теплового расширения, температур Дебая, среднеквадратичных динамических смещений атомов. Температурные и полевые зависимости электрического сопротивления измерены в интервале температур 80–300 К и магнитных полей 0–5 Тл. Установлено, что величина удельного сопротивления при $T = 300$ К для халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 составляет $6 \cdot 10^2$ и $3 \cdot 10^2$ Ом·см и с понижением температуры увеличивается. Определена энергия активации, которая при комнатной температуре для монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 составляет – 0,85 эВ и 0,92 эВ. Величина магнитосопротивления для выращенных монокристаллов небольшая и составляет приблизительно 5 % в поле 5 Тл. По измерениям удельного магнитного момента для исследованных монокристаллов в интервале температур 4–310 К и магнитных полей 0–14 Тл определены температуры замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров, равные 12 К (для FeIn_2S_4), 18 К (для FeIn_2Se_4); асимптотические температуры

Нееля, равные -86 К (для FeIn_2S_4), -195 К и -220 К в двух направлениях поля $B \parallel c$ и $B \perp c$ (для FeIn_2Se_4); спонтанный атомный магнитный момент, который составил для FeIn_2S_4 – $0,05 \mu_B/\text{ф.е.}$, для FeIn_2Se_4 – $0,08 \mu_B/\text{ф.е.}$ ($B \parallel c$) и $0,05 \mu_B/\text{ф.е.}$ ($B \perp c$). Результаты исследования показали, что основным магнитным фазовым состоянием в полученных халькогенидах является состояние спинового стекла. Установлено, что состояние спинового стекла есть следствие фрустрации обменных связей ферромагнитных кластеров, внедренных в парамагнитную матрицу. Определена объемная часть образца, находящаяся в ферромагнитном состоянии, которая составила 2% для FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 [2–А, 5–А – 7–А, 9–А – 11–А, 14–А – 17–А].

4. На основе монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 сформированы фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры и исследованы их фотоэлектрические свойства. Показано, что сформированные структуры $\text{In/FeIn}_2(\text{S,Se})_4$ являются перспективными при создании высокоэффективных широкополосных фотопреобразователей естественного излучения с вольтовой фоточувствительностью $\sim 45\text{--}50$ В/Вт при комнатной температуре [1–А, 12–А, 13–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработанные температурные режимы синтеза и выращивания монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 позволяют получать оптически однородные объемные монокристаллы диаметром ~ 14 мм и длиной ~ 50 мм с воспроизводимыми свойствами [1–А, 2–А, 7–А, 9–А].

2. Результаты исследования физико-химических, теплофизических, оптических, электрических и магнитных свойств, а также фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур имеют фундаментальный характер и используются как справочные данные при расчете и конструировании оптоэлектронных приборов и приборов спинтроники [1–А – 17–А].

3. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по дисциплине «Физико-химические основы микроэлектроники и технологии».

4. Выращенные монокристаллы халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 используются в лаборатории неметаллических ферромагнетиков ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» для получения и исследования свойств мультислойных периодических структур «ферромагнетик/полупроводник», на основе которых разрабатываются магнитоуправляемые сенсоры, высокочувствительные устройства считывания информации и приборы спинтроники.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Выращивание монокристаллов FeIn_2S_4 и создание фоточувствительных структур на их основе / И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, С.А. Павлюковец // ФТП. – 2009. – Т. 43, № 11. – С. 1553–1556.

2–А. Боднар, И.В. Выращивание, структура и анизотропия теплового расширения монокристаллов соединения FeIn_2Se_4 / И.В. Боднар, И.А. Викторов, С.А. Павлюковец // Неорг. матер. – 2010. – Т. 46, № 6. – С. 681–685.

3–А. Боднар, И.В. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов FeIn_2S_4 / И.В. Боднар, С.А. Павлюковец // ФТП. – 2011. – Т. 45, № 11. – С. 1450–1453.

4–А. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов FeIn_2Se_4 / И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, А.В. Данильчик, Е.В. Луценко // ЖПС. – 2011. – Т. 78, № 5. – С. 809–812.

5–А. Мессбауэровские и магнитные исследования тройного соединения FeIn_2Se_4 / И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, С.В. Труханов, Ю.А. Федотова // ФТП. – 2012. – Т. 46, № 5. – С. 624–628.

6–А. Magnetic properties of FeIn_2S_4 and MnIn_2S_4 ternary compound crystals / I.V. Bodnar, S.V. Trukhanov, S.A. Pauliukavets, M.A. Novikava // J. Spintron. Magn. Nanomater. – 2012. – Vol. 1, № 1. – P. 75–81.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

7–А. Growth and properties of FeIn_2S_4 single crystals / I.V. Bodnar, S.A. Pavlyukovets, K.V. Charnyakova, Yu.A. Fedotova, I.A. Victorov // Physics, chemistry and application of nanostructures: Reviews and Short Notes: Proc. of the Inter. Conf. «Nanomeeting – 2009», Minsk, Belarus, 26–29 May 2009 / Belarusian State Univ. of Inf. and Radioelectron.; ed. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. – Minsk, 2009. – P. 295–298.

8–А. Викторов, И.А. Получение, диаграмма состояния и кристаллическая структура системы $\text{FeIn}_2\text{Se}_4\text{–FeGa}_2\text{Se}_4$ / И.А. Викторов, С.А. Павлюковец // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, Беларусь, 20–23 окт. 2009: в 3 т. / ГНПО «Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению»; редкол.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск, 2009. – Т. 2. – С. 82–85.

Тезисы докладов на научных конференциях

9–А. Викторов, И.А. Рост, структура и тепловое расширение FeIn_2Se_4 / И.А. Викторов, И.В. Боднар, С.А. Павлюковец // IV Украинская научная конференция по физике полупроводников: тезисы докл. междунар. науч. конф., посв. 50-летию создания Ин-та физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Запорожье, Украина, 15–19 сент. 2009 / ИФП им. В.Е. Лашкарева НАН Украины; редкол.: В.Ф. Мачулин [и др.]. – Запорожье, 2009. – С. 121–122.

10–А. Павлюковец, С.А. Диэлектрические свойства FeIn_2S_4 / С.А. Павлюковец // Физика конденсированного состояния: материалы XVIII Респ. науч. конф. асп., магистр. и студ., Гродно, Беларусь, 21–23 апр. 2010 / Гродн. гос. ун-т им. Я. Купалы; редкол.: Е.А. Ровба (отв. ред.) [и др.]. – Гродно, 2010. – С. 177–179.

11–А. Павлюковец, С.А. Структура и тепловое расширение монокристаллов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 / С.А. Павлюковец, М.А. Новикова // Микроэлектроника и информатика – 2010: тез. докл. 17-й Всероссийск. междуз. науч.-техн. конф. студ. и асп., Зеленоград–Москва, Россия, 28–30 апр. 2010 / Нац. иссл. ун-т «МИЭТ»; редкол.: С.А. Гаврилов [и др.]. – Зеленоград, 2010. – С. 52.

12–А. Павлюковец, С.А. Фоточувствительные структуры на основе FeIn_2S_4 / С.А. Павлюковец // Технические средства защиты информации: тез. докл. VIII Белорус.-российск. науч.-техн. конф., Браслав–Минск, Беларусь, 24–28 мая 2010 / Белорус. гос. ун-т инф. и радиоэлектр.; редкол.: Л.М. Лыньков [и др.]. – Минск, 2010. – С. 75–76.

13–А. Павлюковец, С.А. Фоточувствительные структуры на основе монокристаллов In_2Se_3 и FeIn_2S_4 / С.А. Павлюковец, Д.В. Горбачев, М.А. Новикова // Современная радиоэлектроника: научные исследования и подготовка кадров: сб. тез. по итогам работы Юбил. междисциплинар. науч.-практ. конф., посв. 50-летию МГВРК, Минск, Беларусь, 28 мая 2010 / Минский гос. высш. радиотехн. колледж; под общ. ред. проф. Н.А. Цырельчука [и др.]. – Минск, 2010. – С. 11–13.

14–А. Павлюковец, С.А. Структура и магнитные свойства FeIn_2Se_4 / С.А. Павлюковец // Актуальные проблемы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики: тез. докл. междунар. науч. конф., посв. памяти М.А. Иванова (60-летию со дня рождения), Брест, Беларусь, 23–24 сент. 2010 / Брест. гос. ун-т им. А.С. Пушкина; редкол.: В.А. Плетюхов, И.И. Макоед, В.С. Секержицкий. – Брест, 2010. – С. 17–18.

15–А. Павлюковец, С.А. Спин-стекольное состояние в шпинели FeIn_2S_4 / С.А. Павлюковец, С.В. Труханов // Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ-2011: материалы 7-й Междунар. молодеж. науч.-техн. конф., посв. 60-летию Севастоп. нац. техн. ун-та, Севастополь, Украина, 11–15 апр. 2011 / Севастоп. нац. техн. ун-т; редкол.: Ю.Б. Гимпилевич [и др.]. – Севастополь, 2011. – С. 424.

16–А. Павлюковец, С.А. Магнитные свойства неупорядоченных магнетиков FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 / С.А. Павлюковец // Современные средства связи: материалы XVI Междунар. науч.-техн. конф., Минск, Беларусь, 27–29 сент. 2011 / Высший гос. колледж связи; редкол.: А.О. Зеневич [и др.]. – Минск, 2011. – С. 72.

17–А. Павлюковец, С.А. Электрические свойства FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 / С.А. Павлюковец, С.В. Труханов // Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ-2012: материалы 8-й Междунар. молодеж. науч.-техн. конф., Севастополь, Украина, 23–27 апр. 2012 / Севастоп. нац. техн. ун-т; редкол.: Ю.Б. Гимпилевич [и др.]. – Севастополь, 2012. – С. 425.



РЭЗІЮМЭ

Паўлюкавец Сяргей Анатольевіч

Вырошчванне і ўласцівасці монакрышталаў халькагенідаў FeIn_2S_4 і FeIn_2Se_4 для шырокапаалосных фотапераўтваральнікаў

Ключавыя словы: метады Брыджмена і Брыджмена–Стокбаргера, монакрысталі, халькагеніды, фізіка-хімічныя ўласцівасці, павярхоўна-бар'ерныя структуры, фотаэлектрычныя ўласцівасці.

Мэта працы: распрацоўка аптымальных тэмпературных рэжымаў сінтэзу і вырошчвання аптычна аднародных монакрышталаў халькагенідаў FeIn_2S_4 і FeIn_2Se_4 , устанаўленне заканамернасцяў змены іх фізіка-хімічных, аптычных, цеплафізічных, электрычных і магнітных уласцівасцяў, а таксама фарміраванне на іх аснове фотапераўтваральнікаў натуральнага выпраменьвання.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Упершыню распрацаваны аптымальныя тэмпературныя рэжымы вырошчвання аптычна аднародных монакрышталаў халькагенідаў FeIn_2S_4 і FeIn_2Se_4 дыяметрам ~ 14 мм і даўжынёй ~ 50 мм. Вызначаны іх склад, структура, параметры элементарнай ячэйкі, шчыльнасць, мікрацвёрдасць, тэмпература і характар плаўлення, параметры звыштонкіх узаемадзеянняў іёнаў жалеза. Дыламетражным метадам упершыню праведзены даследаванні цеплавога пашырэння ў інтэрвале тэмператур 80–600 К. Разлічаны тэрмадынамічныя параметры для выгаданых монакрышталаў. Па спектрах прапускання ў інтэрвале тэмператур 20–300 К упершыню вызначана шырыня забароненай зоны халькагенідаў FeIn_2S_4 і FeIn_2Se_4 . Па спектрах ІЧ-адлюстравання ўпершыню вызначаны значэння частот папярочных ω_{TO} і падоўжных ω_{LO} фанонаў, каэфіцыентаў згасання g_n , ϵ_{∞} , ϵ_0 і эфектыўных зарадаў (эфектыўны іённы зарад, зарады Борна і Сігеці). Па вымярэннях удзельнага магнітнага моманту ў інтэрвале тэмператур 4–310 К і магнітных палёў 0–14 Тл выяўлена, што асноўным магнітным фазавых станам даследаваных злучэнняў з'яўляецца стан спінавага шкла. На монакрышталах халькагенідаў FeIn_2S_4 і FeIn_2Se_4 упершыню створаны павярхоўна-бар'ерныя структуры і даследаваны іх фотаэлектрычныя ўласцівасці.

Ступень выкарыстання: атрыманыя ў рабоце вынікі ўкаранены ў навукавы працэс УА «БДУІР». Вырашчаныя монакрысталі выкарыстоўваюцца ў ДНВА «Навукова-практычны цэнтр НАН Беларусі па матэрыялазнаўству» для стварэння мультыслойных перыядычных структур «ферамагнетык /паўправаднік» і даследаванні іх уласцівасцяў.

Вобласць ужывання: стварэнне новага пакалення прыладаў оптыка- і нанаэлектронікі.

РЕЗЮМЕ

Павлюковец Сергей Анатольевич

Выращивание и свойства монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 для широкополосных фотопреобразователей

Ключевые слова: методы Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера, монокристаллы, халькогениды, физико-химические свойства, поверхностно-барьерные структуры, фотоэлектрические свойства.

Цель работы: разработка оптимальных температурных режимов синтеза и выращивания оптически однородных монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 , установление закономерностей изменения их физико-химических, оптических, теплофизических, электрических и магнитных свойств, а также формирование на их основе фотопреобразователей естественного излучения.

Полученные результаты и их новизна: Впервые разработаны оптимальные температурные режимы выращивания оптически однородных монокристаллов халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 диаметром ~ 14 мм и длиной ~ 50 мм. Определен их состав, структура, параметры элементарной ячейки, плотность, микротвердость, температура и характер плавления, параметры сверхтонких взаимодействий ионов железа. Дилатометрическим методом впервые проведены исследования теплового расширения в интервале температур 80–600 К. Рассчитаны термодинамические параметры для выращенных монокристаллов. По спектрам пропускания в интервале температур 20–300 К впервые определена ширина запрещенной зоны халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 . По спектрам ИК-отражения впервые определены значения частот поперечных ω_{TO} и продольных ω_{LO} фононов, коэффициентов затухания g_n , ϵ_∞ , ϵ_0 и эффективных зарядов (эффективный ионный заряд, заряды Борна и Сигети). По измерениям удельного магнитного момента в интервале температур 4–310 К и магнитных полей 0–14 Тл обнаружено, что основным магнитным фазовым состоянием исследуемых соединений является состояние спинового стекла. На монокристаллах халькогенидов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 впервые созданы поверхностно-барьерные структуры и исследованы их фотоэлектрические свойства.

Степень использования: полученные в работе результаты внедрены в учебный процесс УО «БГУИР». Выращенные монокристаллы используются в ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» для создания мультислойных структур «ферромагнетик/полупроводник» и исследования их свойств.

Область применения: создание нового поколения устройств опто-, микро- и нанoeлектроники.

SYMMARY

Siarhei A. Pauliukavets

Growth and properties of the FeIn_2S_4 and FeIn_2Se_4 single crystal chalcogenides for wideband photoconverters

Keywords: Bridgman and Bridgman–Stockbarger methods, single crystals, chalcogenides, physicochemical properties, surface-barrier structures, photovoltaic properties.

Objective: Determination of optimal temperature conditions for the synthesis and growth of optically homogeneous FeIn_2S_4 and FeIn_2Se_4 single crystal chalcogenides, ascertaining peculiarities changes in their physicochemical, thermal, optical, electrical and magnetic properties, as well as the formation of photoconverters of natural radiation on their basis.

Results and their novelty: For the first time optimal conditions of synthesis and growth of FeIn_2S_4 and FeIn_2Se_4 homogeneous single crystal chalcogenides of ~ 14 mm in diameter and ~ 50 mm length were determined. Their composition, structure, unit cell parameters, density, microhardness, temperature and melting character, parameters of hyperfine interactions of iron ions were investigated. For the first time by the dilatometric method thermal expansion in the temperature range of 80–600 K was studied. The thermodynamic parameters for the as-grown single crystals were counted. From transmission spectra in the temperature range of 20–300 K energy band gap of FeIn_2S_4 and FeIn_2Se_4 chalcogenides was determined. For compounds obtained according to reflectance IR-spectra for the first time there were determined frequencies parameters for transversal ω_{T0} and longitudinal ω_{L0} phonons, attenuation coefficient g_{a} , ϵ_{a} , ϵ_0 and the effective charges (effective ionic charge, Szigetii and Born charges). The magnetic properties study in the 4–310 K temperature range and 0–14 T magnetic fields were carried out. The experimental evidences that single crystals are spin glass are presented. Surface-barrier structures on FeIn_2S_4 and FeIn_2Se_4 single crystal chalcogenides were created and their photovoltaic properties were investigated.

Efficiency: The results of the work were introduced into education process in BSUIR. Grown single crystals were used in SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus» to create multilayer periodic structures «ferromagnet/semiconductor» and study their properties.

Field of application: The creation of the new generation of devices opto-, micro- and nanoelectronics.

Научное издание

Павлюковец Сергей Анатольевич

**ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ FeIn_2S_4 И FeIn_2Se_4
ДЛЯ ШИРОКОПОЛОСНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 03.05.2013.	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Отпечатано на ризографе.	Усл. печ. л. 1,63.
Уч.-изд. л. 1,4.	Тираж 60 экз.	Заказ 144.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0494371 от 16.03.2009. ЛП №02330/0494175 от 03.04.2009.
220013, Минск, П. Бровка, 6