

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$

И. В. Боднар*, В. В. Хорошко, А. Г. Кароза

УДК 535.3;548.0

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-587-590>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь; e-mail: chemzav@bsuir.by

(Поступила 29 апреля 2022)

На однородных монокристаллах твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$, выращенных методом направленной кристаллизации расплава (вертикальным методом Бриджмена), исследованы ИК-спектры отражения в области $50\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Определены частоты поперечных (ω_{TO}) и продольных (ω_{LO}) оптических фононов, а также их коэффициенты затухания. Построены концентрационные зависимости указанных параметров и установлен характер их поведения.

Ключевые слова: метод Бриджмена, монокристалл, кристаллическая структура, частота, поперечные и продольные фононы.

On homogeneous monocrystals of solid solutions $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$, grown by the method of directional melt crystallization (vertical Bridgman method), IR reflection spectra in the frequency range of $50\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ were studied. The frequencies of transverse (ω_{TO}) and longitudinal (ω_{LO}) optical phonons, as well as their damping coefficients, were determined. The concentration dependences of the mentioned parameters were constructed and the nature of their behavior was established.

Keywords: Bridgman method, monocrystals, crystal structure, frequency, transverse and longitudinal phonons.

Соединение In_2S_3 относится к группе дефектных полупроводников с концентраций вакансий в катионной подрешетке 33 %. Интерес к кристаллам указанного соединения вызван тем, что оно обладает только *n*-типом проводимости, высокой радиационной стойкостью и не испытывает влияния со стороны посторонних атомов, т. е. примеси являются электрически не активными. Наличие прямых межзонных переходов с энергией $\sim 2.09\text{ эВ}$ при комнатной температуре делает эти материалы перспективными для создания на их основе высокоэффективных и радиационно стойких преобразователей солнечной энергии, инфракрасных (ИК) детекторов, оптических фильтров, светоизлучающих диодов, электрооптических модуляторов и других устройств [1—6]. Соединение FeIn_2S_4 относится к магнитным полупроводникам типа $\text{MB}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ и является перспективным материалом для создания широкополосных фотопреобразователей солнечного излучения, фоточувствительных структур и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [7—10].

В настоящей работе представлены результаты исследования ИК-спектров отражения монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$.

ИК-спектры отражения соединений FeIn_2S_4 , In_2S_3 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ зарегистрированы на Фурье-спектрометре FIR-30 в области $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре с разрешением $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$. Измерения проводили на монокристаллах, выращенных методом направленной

INFRARED REFLECTION SPECTRA OF SOLID SOLUTIONS $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$

I. V. Bodnar*, V. V. Khoroshko, A. G. Karoza (Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus; e-mail: chemzav@bsuir.by)

кристаллизации расплава (вертикальным методом Бриджмена) [11]. Там же представлен состав полученных монокристаллов и их кристаллическая структура.

Для измерений ИК-спектров из монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластины перпендикулярно оси роста кристаллов, которые затем механически шлифовали и полировали с одной стороны. Для снятия напряжений, образующихся при механической обработке, образцы обрабатывали в травителе состава $C_2H_5OH:Br_2=3:1$.

Соединения $FeIn_2S_4$, In_2S_3 кристаллизуются в кубической структуре шпинели, которая относится к пространственной группе O_h^7-Fd3m . Прimitивная ячейка структуры таких кристаллов содержит 14 атомов и 42 колебательные моды в центре зоны Бриллюэна [12, 13]:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + 2A_{2U} + 2E_U + 5F_{1U} + 2F_{2U}. \quad (1)$$

В соответствии с правилами отбора ИК-активными являются моды симметрии F_{1U} и проявляются в спектрах отражения и пропускания. Из пяти ИК-активных мод F_{1U} четыре оптические и одна акустическая. В спектрах КР активными являются моды симметрии A_{1g} , E_g и F_{2g} . Колебательные моды $2A_{2U}$, $2E_U$, F_{1g} и $2F_{2U}$ являются неактивными как в ИК-, так и в КР-спектрах.

На рис. 1 представлены ИК-спектры отражения соединений $FeIn_2S_4$, In_2S_3 и твердых растворов $(In_2S_3)_x(FeIn_2S_4)_{1-x}$. В исследуемой области для соединения $FeIn_2S_4$ четко проявляются четыре полосы отражения 86, 190, 241, 336 cm^{-1} и ступенька в области 320 cm^{-1} . С увеличением содержания индия в твердых растворах $(FeIn_2S_4)_x(In_2S_3)_{1-x}$ появляются новые полосы при 362 и 285 cm^{-1} .

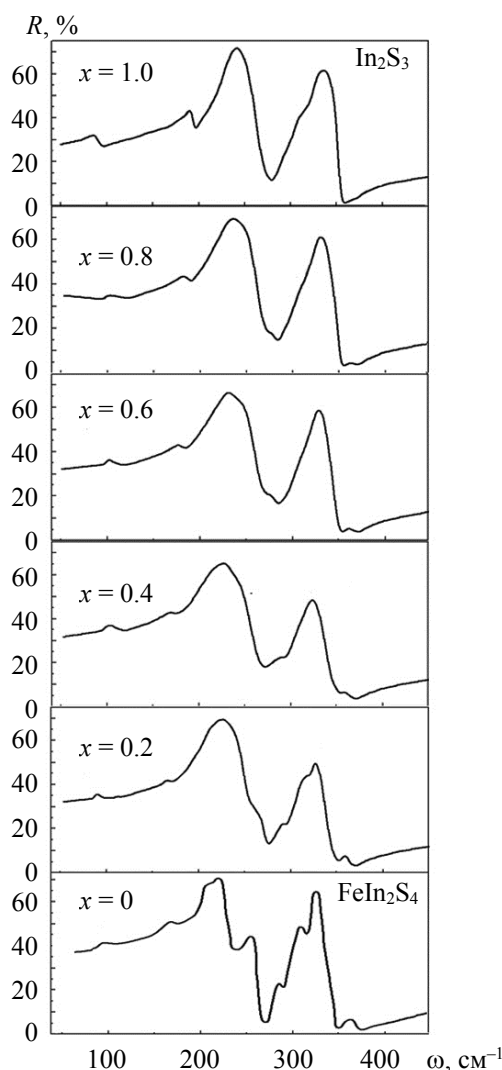


Рис. 1. ИК-спектры отражения твердых растворов $(FeIn_2S_4)_x(In_2S_3)_{1-x}$

Спектры обрабатывались методом последовательного дисперсионного анализа Крамерса—Кронига (ДА–К–К) [14], который обладает меньшими систематическими погрешностями в отличие от ДА и К–К в отдельности. В методе ДА–К–К анализ К–К применяется не к функции $R(\omega)$, а к функции, значения которой за пределами экспериментального интервала близки к нулю. Такая функция получается после обработки спектров отражения методом ДА, в котором диэлектрическая проницаемость:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \prod_n (\omega_{LO,n}^2 - \omega^2 + i\omega g_{LO,n})}{\omega_{TO,n}^2 - \omega^2 + i\omega g_{TO,n}}, \quad (2)$$

где ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ω_{LO} , ω_{TO} — частоты продольных (LO) и поперечных (TO) фононов; ω — частота фононов; $g_{LO,n}$ и $g_{TO,n}$ — коэффициенты затухания.

Первоначально оценки параметров TO- и LO-мод определяли по точкам перегибов на склонах максимумов, а фактор затухания — по полуширине линий. Затем эти параметры автоматически варьировались в программе анализа ДА–К–К на ЭВМ до наилучшего соответствия расчетного и экспериментального значений спектров отражения. С помощью этого метода из спектров отражения определены частоты продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} фононов, а также коэффициенты затухания g_n .

На рис. 2 показаны зависимости параметров, полученных с помощью ДА–К–К, от состава твердых растворов. Видно, что по мере увеличения содержания в твердых растворах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ атомов индия изменения частот оптических фононов ω_{TO} и ω_{LO} носят монотонный характер — они плавно смещаются между соединениями FeIn_2S_4 и In_2S_3 . Концентрационная зависимость коэффициентов затухания $g_{TO,n}$ и $g_{LO,n}$ для всех полос отражения имеет неаддитивный характер. Таким образом, оптические колебания в твердых растворах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ проявляют типичный одномодовый характер.

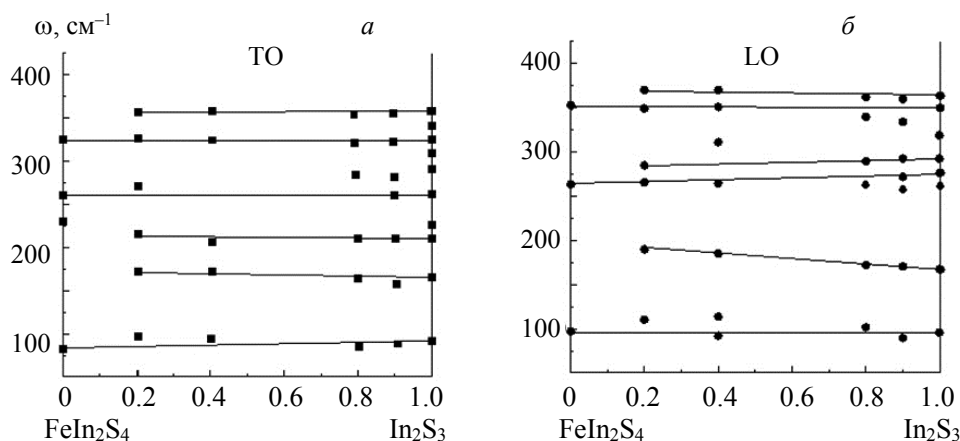


Рис. 2. Концентрационные зависимости частот TO (а) и LO (б) фононов для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$

По спектрам ИК-отражения для $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{In}_2\text{S}_3)_{1-x}$ в области $50\text{—}500\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре определены частоты продольных и поперечных фононов. Частоты мод определены по точкам перегибов на склонах максимумов, а фактор затухания — по полуширине линий. Слабые особенности в области $362, 285\text{ см}^{-1}$ являются типичными для соединения In_2S_3 . Указанные моды отнесены к F_{1u} -модам.

- [1] Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики, под ред. Т. Коутса, Москва, Мир (1988)
- [2] W. Chen, J.-O. Bovin, A. G. Joly, Sh. Wang, F. Su, G. Li. J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 11927—11934
- [3] D. Hariskos, R. Menner, S. Spiering. Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., Paris (2004) 7—11
- [4] S. Sibentritt. Solar Energy, **77**, N 8 (2004) 767—775

-
- [5] **B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutierrez.** *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **480-481** (2005) 151—156
- [6] **В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, И. В. Боднарь, Т. Н. Ушакова.** *ФТП*, **43**, № 4 (2009) 445—448
- [7] **К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, И. В. Гордеев.** *Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели*, Москва, МГУ (1981)
- [8] **И. В. Боднарь, С. А. Павлюковец, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь.** *ФТП*, **43**, № 11 (2009) 1553—1556
- [9] **Н. Н. Нифтиев.** *ЖТФ*, **82**, № 4 (2012) 147—149
- [10] **И. В. Боднарь, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Е. И. Теруков.** *ФТП*, **44**, № 1 (2010) 39—43
- [11] **И. В. Боднарь, М. А. Новикова, С. В. Труханов.** *ФТП*, **47**, № 5 (2013) 580—585
- [12] **J. M. Binsma, L.G. Giling, J. Bloem.** *J. Cryst. Growth*, **50**, N 3 (1980) 429—436
- [13] **A. K. Kushwaha.** *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **46**, N 11 (2008) 788—790
- [14] **G. Andermann, A. Caron, D. A. Dows.** *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, N 10 (1965) 1210—1216