

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ И. В. Боднар¹, А. А. Фещенко^{1*}, В. А. Хорошко¹, А. Г. Кароза²

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-646-650>

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь; e-mail: faa@bsuir.by

² Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

(Поступила 25 июля 2022)

Методом направленной кристаллизации (горизонтальным методом Бриджмена) выращены крупноблочные кристаллы тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. Структура полученных кристаллов определена методом рентгенодифракционного анализа. Показано, что как исходные соединения, так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Исследованы ИК-спектры отражения в области $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ полученных кристаллов тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. Определены частоты поперечных (ω_{TO}) и продольных (ω_{LO}) оптических фононов. Построены концентрационные зависимости указанных параметров и установлен характер их поведения.

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

Large-block crystals of FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 ternary compounds and $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ solid solutions are grown by the method of directional crystallization (horizontal Bridgman method). The structure of the obtained crystals is determined by X-ray diffraction analysis. It is shown that both the starting compounds and solid solutions based on them crystallize in the cubic spinel structure. The IR reflection spectra in the frequency range $50\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ of crystals of ternary compounds FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 and solid solutions $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ are studied. The frequencies of transverse (ω_{TO}) and longitudinal (ω_{LO}) optical phonons are determined. The concentration dependences of these parameters are plotted and the nature of their behavior is established.

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

Введение. Тройные соединения FeIn_2S_4 и MnIn_2S_4 относятся к группе магнитных полупроводников $\text{MB}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ (М — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te) [1–4] и являются перспективными материалами для создания на их основе широкополосных фотопреобразователей солнечного излучения, лазеров, фоточувствительных структур и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [5–9], а также для спинтроники. Кроме того, значительный интерес представляют твердые растворы на основе соединений FeIn_2S_4 и MnIn_2S_4 .

В настоящей работе исследованы инфракрасные (ИК) спектры отражения кристаллов тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов на их основе.

Эксперимент. Кристаллы тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов на их основе выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальным методом Бриджмена) в соответствии с построенной диаграммой состояний системы $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--MnIn}_2\text{S}_4$ [10]. Металлические компоненты (железо, марганец, индий полупроводниковой степени чистоты), взятые в соотношениях, соответствующих составу тройного соединения или твердого раствора, загружали в кварцевую

INFRARED REFLECTION SPECTRA OF $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ SOLID SOLUTIONS

I. V. Bodnar¹, A. A. Feshchenko^{1*}, V. V. Khoroshko¹, A. G. Karoza² (¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus; e-mail: faa@bsuir.by; ² B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus)

лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном конце ампулы помещали серу, которую брали с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом ~ 2.0 атм. После откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее отпайвали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в горячей зоне печи, сера — в холодной. Общее давление в ампуле определялось температурой холодной зоны, которую можно регулировать таким образом, чтобы давление в ампуле не превышало допустимое. Температуру горячей зоны печи поддерживали на ~ 20 К выше температуры плавления соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 или температуры ликвидуса соответствующего твердого раствора. Температуру холодной зоны повышали со скоростью 100 К/ч до ~ 650 К, выдерживали в течение 2 ч для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы. Для более полного протекания указанной реакции температуру холодной зоны повышали до 950 К и снова выдерживали в течение 1 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры горячей зоны со скоростью ~ 3 К/ч до 1020 К и отжиг полученных кристаллов при этой температуре в течение 250—300 ч. Кристаллы после отжига представляли собой крупноблочные слитки с размерами отдельных блоков $10 \times 5 \times 3$ мм.

Равновесность соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и гомогенность твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ определяли методом рентгенодифракционного анализа. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором с изменением двойных углов отражения 2θ со скоростью 0.5 град/мин. Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, их отжигали в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч. Полученные дифрактограммы индицировали, определяя двойные углы скольжения для всех дифракционных максимумов с точностью до сотых долей градуса (рис. 1).

ИК-спектры отражения соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ зарегистрированы на Фурье-спектрометре FIR-30 в области $50\text{—}500\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре с разрешением $2\text{—}4\text{ см}^{-1}$. Для измерений ИК-спектров из полученных кристаллов вырезали монокристаллические блоки, которые механически шлифовали и полировали с одной стороны.

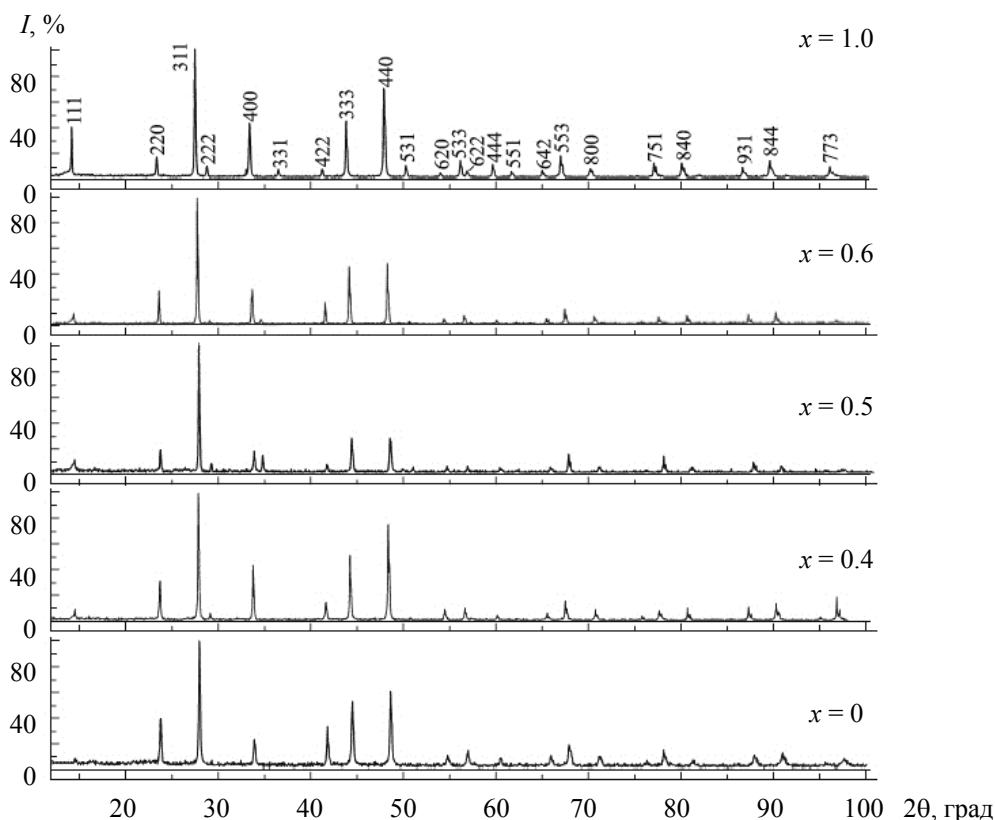


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Анализ дифрактограмм твердых растворов на основе соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 показывает, что на них присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m-Oh7$). Элементарная ячейка кубической структуры шпинели состоит из 14 атомов. Для нее характерно следующее расположение: плотнейшая упаковка анионов, октаэдрические и тетраэдрические пустоты частично заняты катионами. В центре зоны Бриллюэна присутствуют 42 моды колебаний следующих симметрий [2, 3]:

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

Из представленных колебательных мод ИК-активны только пять, относящиеся к симметрии F_{1U} , из которых четыре F_{1U} -моды оптические (проявляются в спектрах отражения и пропускания) и одна акустическая. Колебательные моды симметрий A_{1g} , E_g и F_{2g} активны в спектрах комбинационного рассеяния света. Оставшиеся моды неактивны в указанных спектрах.

Результаты и их обсуждение. На дифрактограммах как исходных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 , так и твердых растворов на их основе присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. По измеренным углам дифракции методом наименьших квадратов рассчитаны параметры элементарной ячейки: для соединения FeIn_2S_4 $a = 10.612 \pm 0.005$ Å, для MnIn_2S_4 $a = 10.722 \pm 0.005$ Å. Изменение указанных параметров с составом x осуществляется линейно и описывается соотношением:

$$a = 10.612 + 0.110x.$$

Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Состав выращенных кристаллов определяли рентгеновским методом, исходя из выполнения закона Вегарда в системе $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--MnIn}_2\text{S}_4$.

На рис. 2 представлены ИК-спектры отражения тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. В исследуемой области частот проявляются по четыре полосы отражения, а для исходных соединений имеется ступенька в области ~ 320 см⁻¹. Для обработки полученных ИК-спектров использован метод дисперсионного анализа Крамерса—Кронига (ДА–К–К) [11], который применяется для определения оптических параметров из измерений коэффициента отражения при нормальном падении в ИК-диапазоне. В отличие от метода дисперсионного анализа (ДА), сущность которого состоит в минимизации отклонений модельного спектра от экспериментального путем итерационного процесса последовательной вариации всех параметров модели, ДА–К–К обладает меньшими систематическими ошибками [11]. Соотношение К–К используется для восстановления одной из частей комплексной диэлектрической проницаемости по известной второй части для получения оптических функций кристалла из измерений коэффициента отражения в широкой области спектра и для восстановления действительной части функции Грина из ее мнимой части, получаемых из зонных расчетов. Преобразование К–К используется с быстрым преобразованием Фурье. В методе ДА–К–К анализ К–К применяется не к самой функции $R(\omega)$, а к функции, значения которой за пределами экспериментального интервала близки к нулю. Данная функция получается после обработки спектров отражения методом ДА, в котором для $\epsilon^*(\omega)$ используется выражение [12]:

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

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

По спектрам отражения сделаны оценки параметров продольных и поперечных фононов. По точкам перегибов на склонах максимумов определены частоты колебательных мод, по полуширине линий — фактор затухания. По описанному выше методу ДА–К–К аналогичные параметры варьировались на ЭВМ до соответствия между расчетными и экспериментальными значениями спектров отражения, по которым определены частоты продольных (ω_{LO}) и поперечных (ω_{TO}) фононов.

На рис. 3 показаны зависимости ω_{LO} и ω_{TO} , рассчитанные с помощью ДА–К–К. Видно, что в твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ по мере увеличения содержания атомов марганца изменения частот оптических фононов ω_{TO} и ω_{LO} носят монотонный характер — они плавно смещаются между FeIn_2S_4 и MnIn_2S_4 . Таким образом, оптические колебания в твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ проявляют типичный одномодовый характер.

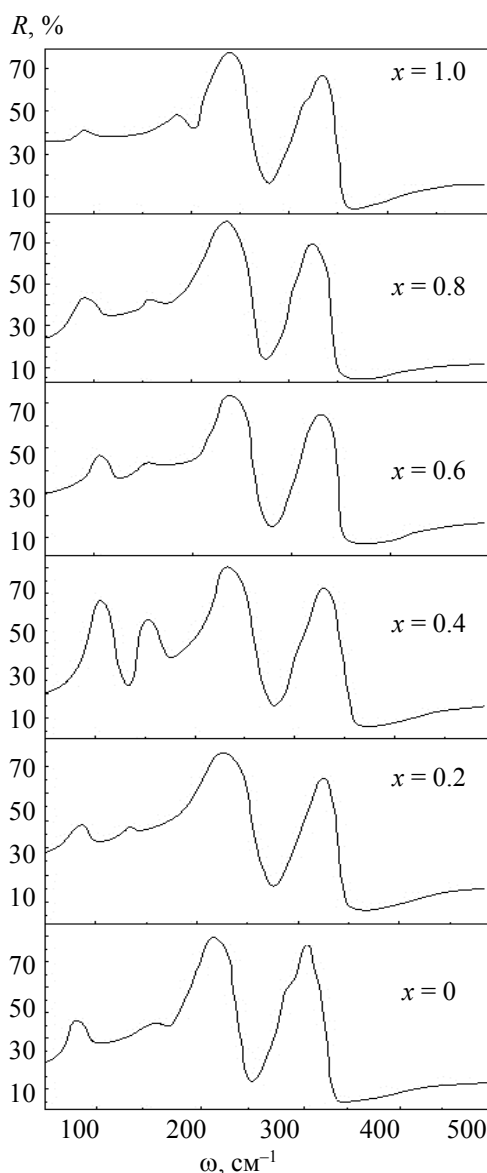


Рис. 2. ИК-спектры отражения твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

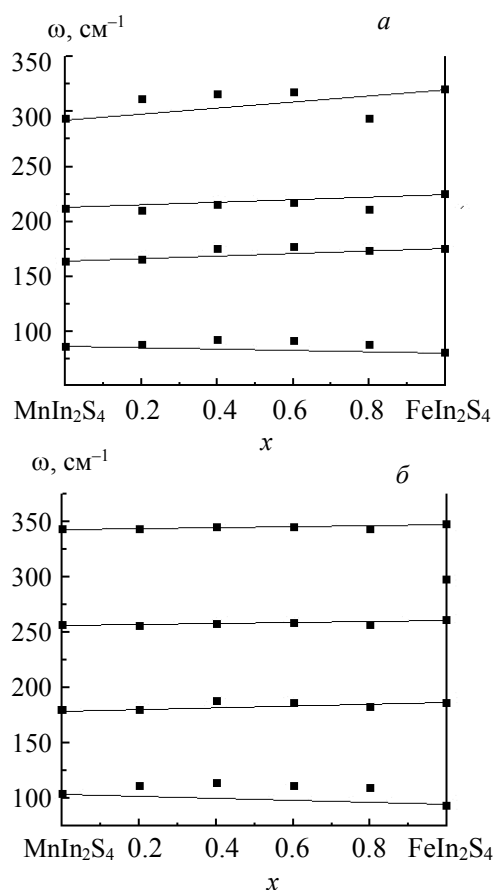


Рис. 3. Концентрационные зависимости частот TO (а) и LO (б) фононов для твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Заключение. Для кристаллов соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ в диапазоне $50\text{--}500\text{ см}^{-1}$ измерены ИК-спектры отражения при комнатной температуре. По точкам перегибов на склонах максимумов определены частоты поперечных и продольных оптических фононов. По полученным результатам построены концентрационные зависимости и установлено, что в твердых растворах $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ по мере увеличения содержания атомов марганца изменения частот оптических фононов ω_{TO} и ω_{LO} носят монотонный характер с проявлением типичных F_{1u} -мод оптических колебаний.

- [1] К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, И. В. Гордеев. Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели, Москва, МГУ (1981) [K. P. Belov, Yu. D. Tretyakov, I. V. Gordeev. Magnetic Semiconductors – Chalcogenide Spinels, Moscow, Publishing House of Moscow State University (1981)]
- [2] H. D. Lutz, G. Waschenbach G. Kliche, H. Haeseler. J. Sol. State Chem., **48**, N 2 (1983) 196—208
- [3] A. K. Kushwaha. Indian J. Pure Appl. Phys., **46**, N 11 (2008) 788—790

-
- [4] **R. W. G. Wyckoff.** Crystal Structures, second ed., **3**, Interscience, New York (1965)
- [5] **И. В. Боднарь, С. А. Павлюковец, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь.** ФТП, **43**, № 11 (2009) 1553—1556
[**I. V. Bodnar, S. A. Pavlyukovets, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud.** FTP, **43**, N 11 (2009) 1553—1556]
- [6] **Н. Н. Нифтиев.** ЖТФ, **82**, № 4 (2012) 147—149 [**N. N. Niftiev.** JTF, **82**, N 4 (2012) 147—149]
- [7] **И. В. Боднарь, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Д. В. Ложкин.** ФТП, **45**, № 7 (2011) 941—946 [**I. V. Bodnar, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud, D. V. Lozhkin.** FTP, **45**, N 7 (2011) 941—946]
- [8] **И. В. Боднарь.** ФТП, **46**, № 1 (2012) 44—47 [**I. V. Bodnar.** FTP, **46**, No. 1 (2012) 44—47]
- [9] **И. В. Боднарь, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь.** ФТП, **43**, № 11 (2009) 1549—1552 [**I. V. Bodnar, V. Yu. Rud, Yu. V. Rud.** FTP, **43**, № 11 (2009) 1549—1552]
- [10] **I. V. Bodnar, I. A. Victorov, D. V. Lozhkin.** Proc. 5th Int. Conf. Mater. Sci. Condensed Matter Physics, Chisinau (2010)
- [11] **G. Andermann, A. Caron, David A. Dows.** J. Opt. Soc. Am., **55**, N 10 (1965) 1210—1214
- [12] **М. В. Белоусов, Д. Е. Погарев.** Опт. и спектр., **38**, № 5 (1975) 1018—1020