

РОСТ, СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ **И. В. Боднар^{1*}, В. Н. Павловский², И. Е. Свитенков², Г. П. Яблонский²**

УДК 548.0

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, Беларусь; e-mail: chemzav@bsuir.by² Институт физики НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

(Поступила 15 апреля 2020)

Направленной кристаллизацией расплава выращены монокристаллы $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$, определен их состав и кристаллическая структура. Установлено, что монокристаллы $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ кристаллизуются в кубической структуре шпинели. По спектрам пропускания в области края фундаментального поглощения в интервале температур 20–320 К оценена ширина запрещенной монокристаллов и построена ее температурная зависимость. Показано, что зависимость ширины запрещенной зоны от температуры имеет вид, характерный для полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: метод Бриджмена, кубическая структура, параметр элементарной ячейки, спектр пропускания, ширина запрещенной зоны.

$Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ single crystals were grown by directed melt crystallization, their composition and crystal structure were determined. It was established that the single crystals $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ crystallize in a cubic spinel structure. The band gap of the single crystals was estimated from the transmission spectra in the region of the fundamental absorption edge in the temperature range of 20–320 K, and its temperature dependence was constructed. It was shown that the temperature dependence of the band gap has the form characteristic for semiconductor materials.

Keyword: Bridgman method, cubic structure, unit cell parameter, transmission spectra, band gap.

Введение. Тройное соединение $AgIn_5S_8$ относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке ~25 %. Это соединение кристаллизуется в кубической структуре, имеет *n*-тип проводимости, обладает высокой радиационной стойкостью и не испытывает влияния со стороны посторонних атомов, т. е. примеси являются электрически не активными. В работах [1–4] показано, что кристаллы $AgIn_5S_8$ перспективны для создания фотопреобразователей солнечного излучения, электрооптических модуляторов и других устройств опто- и наноэлектроники.

Соединение $MnIn_2S_4$ относится к группе разбавленных магнитных полупроводников типа $MB^{III}_2C^{VI}_4$ (M — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te), которые в последнее время привлекают внимание исследователей. Это связано прежде всего с перспективностью использования их для целей спинтроники [5], а также для создания приборов различного назначения: диодов Шоттки, переключателей, фильтров, модуляторов света и др. [6–9].

В настоящей работе представлены результаты определения состава, кристаллической структуры и спектров пропускания в интервале температур $T = 20–320$ К монокристаллов $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$, образованных на основе указанных соединений.

GROWTH, STRUCTURE, AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE BAND GAP OF $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ SINGLE CRYSTALS**I. I. Bodnar^{1*}, V. N. Pavlovskii², I. E. Svitsiankou², G. P. Yablonskii²** (¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus; e-mail: chemzav@bsuir.by; ² B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus)

Эксперимент. Монокристаллы $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена). Использовали поликристаллические слитки, синтезированные двухтемпературным методом. В этом методе ампула помещается в двухзонную горизонтальную печь, температуру зон которой можно регулировать независимо друг от друга, а металлические компоненты и сера находятся в разных частях кварцевой ампулы.

Элементарные компоненты (марганец, серебро и индий) чистотой $\sim 99.999\%$ загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном конце ампулы находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом $\sim 2 \cdot 10^5$ Па. После откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее отпаяли от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в “горячей” зоне печи, сера — в “холодной”. Температура “горячей” зоны ~ 1380 К. Температуру “холодной” зоны повышали со скоростью ~ 100 К/ч до ~ 700 К и выдерживали в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру с такой же скоростью повышали до 950 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 перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. После вакуумирования ампул к наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем.

Выращивание монокристаллов проведено в вертикальной однозонной печи с заданным температурным градиентом. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 250 К/ч до 1380 К и выдерживали при такой температуре 2 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученные монокристаллы отжигали при 1000 К в течение 400 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имеют диаметр 16 мм и длину 40 мм, однородные и гомогенные, что установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализа.

Состав монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ определен с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca-SX100. Погрешность определения компонентов $\pm 5\%$. Структура монокристаллов определена рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записаны на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы приготовлены путем измельчения кристаллов и их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проведен отжиг в вакууме при температуре 700 К в течение 2 ч.

Спектры пропускания в области температур $T = 20\text{—}320$ К измерены на установке, состоящей из гелиевого рефрижератора замкнутого цикла, монохроматора, кремниевой ПЗС-линейки, галогеновой лампы в качестве источника излучения и персонального компьютера. Из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси роста, которые шлифовали и полировали с двух сторон. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при обработке монокристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы толщиной ~ 20 мкм подвергали обработке в травителе состава $[\text{Br}_2]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1:3$.

Результаты и их обсуждение. Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показывают, что содержание элементов в выращенных монокристаллах $[\text{Mn}]:[\text{Ag}]:[\text{In}]:[\text{S}] = 1.67:6.23:34.69:56.94$ согласуется с заданным составом в исходной шихте $[\text{Mn}]:[\text{Ag}]:[\text{In}]:[\text{S}] = 1.58:6.35:34.92:57.14$.

Дифрактограмма, углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера (hkl) для монокристаллов представлены на рис. 1 и в табл. 1. На дифрактограмме присутствует система линий, характерная для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки $a = 10.754 \pm 0.005$ Å рассчитан методом наименьших квадратов.

Спектры пропускания монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ в области края поглощения в интервале температур $T = 20\text{—}320$ К представлены на рис. 2. Видно, что с понижением температуры спектры смещаются в коротковолновую область. По измеренным спектрам пропускания (T_{opt}) рассчитан коэффициент поглощения (α_{opt}) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [10—12]:

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

где d — толщина образца; R — коэффициент отражения. Если предположить, что монокристаллы $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ прямозонные с разрешенными переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, то спектральная зависимость коэффициента поглощения:

$$\alpha_{\text{opt}} = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (2)$$

где A — константа; E_g — ширина запрещенной зоны. Ширину запрещенной зоны монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ в этом случае можно оценить экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона ($h\nu$) до пересечения с осью абсцисс (рис. 3): $E_g = 2.004, 2.090, 2.098$ эВ при $T = 300, 80$ и 20 К соответственно. На рис. 4 представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ монокристалла $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$, измеренная в интервале 20 — 320 К. Вид указанной зависимости характерен для полупроводниковых материалов: с понижением температуры E_g возрастает [13—15].

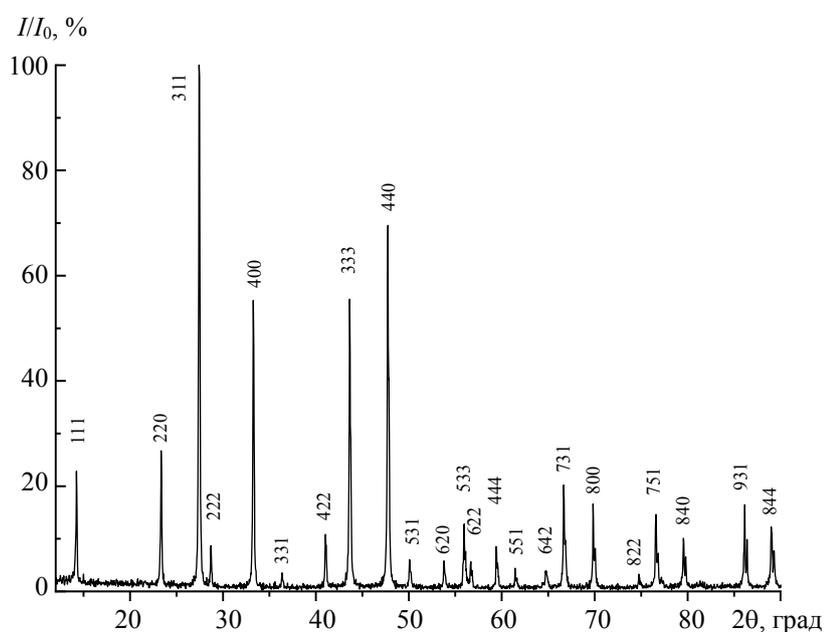


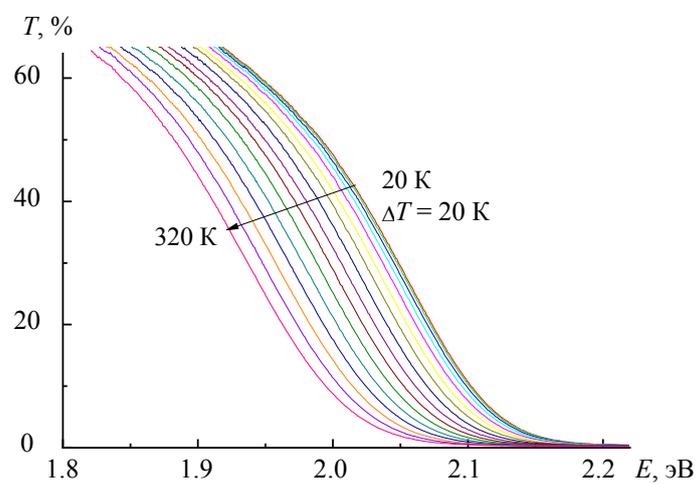
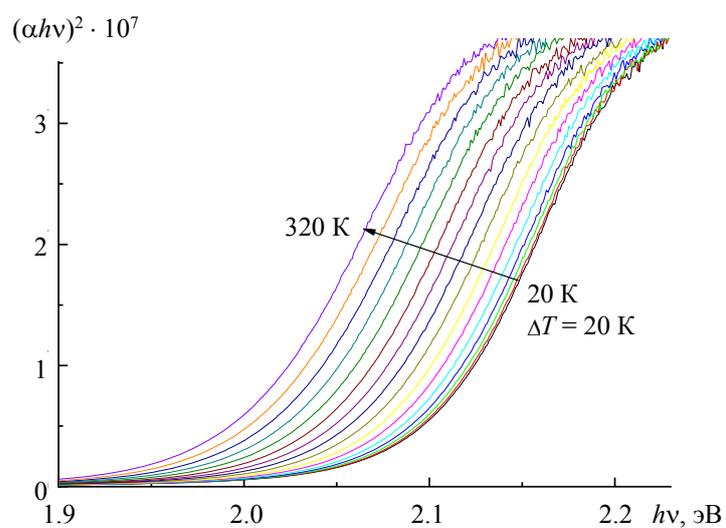
Рис. 1. Дифрактограмма монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$

Т а б л и ц а 1. Результаты рентгеновского анализа монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$

№	2θ, град		d, Å		I/I ₀ , %	hkl
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет		
1	14.26	14.25	6.20	621	21	111
2	23.37	23.38	3.8031	3.8016	25	220
3	27.50	27.48	3.2406	3.2429	100	311
4	28.74	28.73	3.1036	3.1046	8	222
5	33.29	33.30	2.6890	2.7000	51	400
6	36.37	36.38	2.4681	2.4674	3	331
7	41.10	41.08	2.1943	3.1953	10	422
8	43.72	43.70	2.0687	2.0695	51	333
9	47.78	47.80	1.9019	1.9012	64	440
10	50.15	50.14	1.8175	1.8178	6	531

Продолжение табл. 1

№	2 θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет		
11	53.87	53.87	1.7004	1.7004	6	620
12	56.03	56.03	1.6399	1.6399	12	533
13	56.73	56.73	1.6212	1.6212	5	622
14	59.52	59.50	1.5518	1.5522	8.4	444
15	61.54	61.53	1.5056	1.5958	4	551
16	64.82	64.82	1.4371	1.4371	4	642
17	66.78	66.76	1.3996	1.4000	19	731
18	69.94	69.92	1.3439	1.3440	15	800
19	74.87	74.86	1.2672	1.2673	3	822
20	76.69	76.67	1.2415	1.2418	14	751
21	79.68	79.68	1.2023	1.2023	10	840
22	86.22	86.20	1.1271	1.1273	14	931
23	89.14	89.14	1.0976	1.0976	12	844

Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ Рис. 3. Зависимости $(\alpha hv)^2$ от (hv) для монокристаллов $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ при температурах 20—320 К с интервалом 20 К

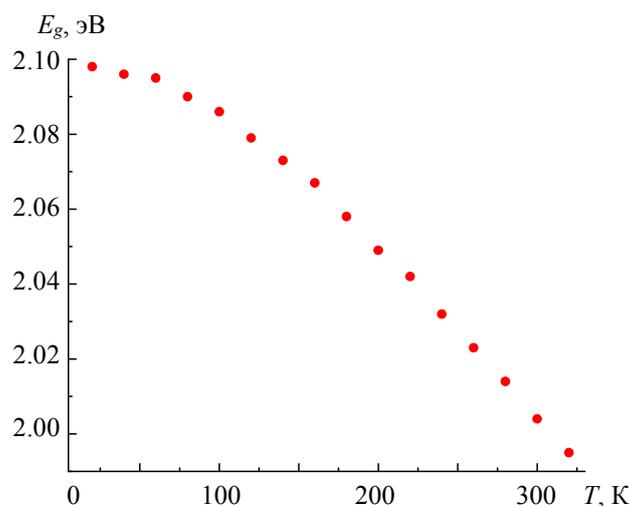


Рис. 4. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ в интервале температур 20—320 К

Заключение. Методом Бриджмена (вертикальный вариант) выращены монокристаллы $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$. С помощью микрорентгеноспектрального анализа определен состав полученных монокристаллов, рентгеновским методом — кристаллическая структура. Показано, что выращенные монокристаллы $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.2}\text{S}_{6.8}$ кристаллизуются в кубической структуре шпинели. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20—320 К оценена ширина запрещенной зоны указанных кристаллов в предположении прямых разрешенных переходов и построена ее температурная зависимость. Установлено, что зависимость ширины запрещенной зоны от температуры имеет вид, характерный для полупроводниковых материалов.

- [1] A. Kenichi, O. Tadashi, N. Ichiro. *Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ.*, **34**, N 2 (1993) 142—152
- [2] G. Delgado, A. J. Mora, C. Pineda, T. Tinoco. *Mater. Res. Bull.*, **36**, N 13 (2001) 2507—2517
- [3] И. В. Боднар, В. Ф. Гременок, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь. *ФТП*, **33**, № 7 (1999) 805—809
- [4] И. В. Боднар, Е. А. Кудрицкая, И. К. Полушина, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь. *ФТП*, **32**, № 9 (1998) 1043—1046
- [5] А. В. Ведяев. *УФН*, **172**, № 12 (2002) 1458—1461
- [6] З. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники*, Москва, Мир (1972)
- [7] I. V. Bodnar, I. A. Victorov, V. M. Dabranski, M. A. Osipova. *Phys. Status Solidi (c)*, **6**, N 5 (2009) 1130—1132
- [8] В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, М. А. Осипова, И. В. Боднар. *ФТП*, **44**, № 1 (2010) 48—52
- [9] И. В. Боднар, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь. *ФТП*, **43**, № 11 (2009) 1549—1552
- [10] Ю. И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*, Москва, Наука (1977)
- [11] С. И. Рембеза. *Методы измерения основных параметров полупроводников*, Воронеж, ВГУ (1989)
- [12] Р. Уиллардсон. *Оптические свойства полупроводников*, Москва, Мир (1970)
- [13] И. В. Боднар. *ФТП*, **49**, № 5 (2015) 596—598
- [14] S. Levchenko, D. Dumcenco, Y. P. Wang, Y. S. Huang, C. H. Ho, E. Arushanov, V. Tezlevan, K. K. Tiong. *Opt. Mater.*, **34**, N 8 (2012) 1362—1365
- [15] I. V. Bodnar, I. T. Bodnar, V. F. Gremenok, A. M. Kovalchuk, M. Leon. *J. Cryst. Growth*, **293**, N 2 (2006) 324—329