

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{--FeIn}_2\text{S}_4$

И.В. БОДНАРЬ, Т.Г. БАРУГУ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 6 декабря 2017

Аннотация. Методом Бриджмена выращены монокристаллы соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. Определен состав и структура выращенных монокристаллов. Установлено, что указанные соединения FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, изменяются линейно. Пикнометрическим методом измерена плотность соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и их твердых растворов. Установлено, что плотность, как и параметр элементарной ячейки с составом x , изменяется линейно. Методом дифференциального термического анализа определены температуры фазовых превращений и построена диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{--FeIn}_2\text{S}_4$.

Ключевые слова: монокристаллы, твердые растворы, кристаллическая структура, плотность, температуры фазовых превращений, диаграмма состояния.

Abstract. The single crystals of FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 compounds and $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\text{AgIn}_5\text{S}_8$ solid solutions have been grown with Bridgeman method. Their composition and structure were determined. It is seen that the pointed compounds and solid solutions are crystallized in the spinal cubic structure. The elementary cell parameters calculated with the least square method change linearly. The density of FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 compounds and their solid solutions were calculated with the pycnometric method. The density and the elementary cell parameter with x compositions change linearly. The temperatures of phase transformation were determined with the differential thermal analysis and the diagram of the $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{--FeIn}_2\text{S}_4$ system state was built.

Keywords: single crystals, solid solutions, crystalline structure, density, temperature of phase transformations, state diagram.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 110, No. 8, pp. 85-90

Investigation of the system $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{--FeIn}_2\text{S}_4$

I.V. Bodnar, T.H. Barugu

Введение

Соединение FeIn_2S_4 относится к классу магнитных полупроводников типа $\text{MB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_4$ ($\text{M} - \text{Mn, Fe}$), $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In, Al}$; $\text{C}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$). Указанное соединение кристаллизуется в кубической структуре (тип шпинели) и является перспективным материалом для создания на его основе различных функциональных устройств, управляемых магнитным полем [1–7].

Соединения AgIn_5S_8 относятся к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке $\sim 25\%$. Кристаллы указанного соединения перспективны для создания широкополосных фотопреобразователей естественного излучения, солнечных элементов, светодиодов линейно-поляризованного излучения, электрооптических модуляторов, и других устройств микро- и оптоэлектроники [1, 3, 7–9].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования физико-химических свойств твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$.

Методика эксперимента

Монокристаллы соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов на их основе выращивали методом Бриджмена из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. Указанные соединения и твердые растворы на их основе предварительно синтезировали двухтемпературным методом. В этом методе ампулу помещают в двухзонную горизонтальную печь, температуру зон которой можно регулировать независимо друг от друга. Металлические компоненты и сера находятся в разных частях кварцевой ампулы. Предварительно ампулы проходили химико-термическую обработку (травление в плавиковой кислоте, затем в смеси $\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$, после чего их промывали в дистиллированной воде с последующим отжигом в вакууме при температуре 1270 К). Такая обработка кварцевых ампул способствует устранению примесей, которые содержатся на их поверхности.

Элементарные компоненты (марганец, серебро и индий) чистотой $> 999,999\%$, взятые в соотношениях, соответствующих составу соединения или твердого раствора, загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом $\sim 2,0$ атм. После откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее отпаивали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в «горячей» зоне печи, где температуру устанавливали $\sim 1380\text{--}1420$ К, сера – в «холодной» зоне, температуру которой повышали со скоростью ~ 100 К/ч до $680\text{--}700$ К, и выдерживали в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру «холодной» зоны с такой же скоростью повышали до 930 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, как описано выше, перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали до $\sim 1380\text{--}1420$ К, и для гомогенизации расплава ампулу выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного его затвердевания. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1120 К в течение 500 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину ~ 45 мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав полученных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа, который проводили на установке «Самса-SX100».

Структуру выращенных кристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором в CuK_α -излучении. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и последующей их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 700 К в течение 2 ч.

Плотность определяли пикнометрическим методом по методике, описанной в [10].

Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов на их основе представлены в таблице. Видно, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется вполне удовлетворительное согласование.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на всех снятых дифрактограммах как исходных соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 , так и твердых растворов

на их основе присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов.

По измеренным значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния исследуемых рефлексов с различными индексами Миллера, по которым методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые равны: $a = 10,612 \pm 0,005 \text{ \AA}$ для FeIn_2S_4 и $a = 10,827 \pm 0,005 \text{ \AA}$ для AgIn_5S_8 .

Данные микрондового рентгеноспектрального анализа соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Состав, x	Содержание элементов, ат. %							
	Fe		Ag		In		S	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
0,0	14,29	13,94	–	–	28,57	28,34	57,14	57,72
0,1	11,68	11,82	1,30	1,22	29,87	29,33	57,15	57,63
0,3	7,70	7,57	3,30	3,46	31,87	32,00	57,15	56,97
0,5	4,76	4,88	4,76	4,92	33,34	33,12	57,14	57,08
0,7	2,52	2,38	5,88	6,10	34,45	34,56	57,14	56,96
0,0	–	–	7,15	6,95	35,71	35,82	57,14	57,23

Полученные значения параметров элементарной ячейки удовлетворительно согласуются с данными авторов [11–14]. Изменение параметров элементарной ячейки с составом x показано на рис. 1.

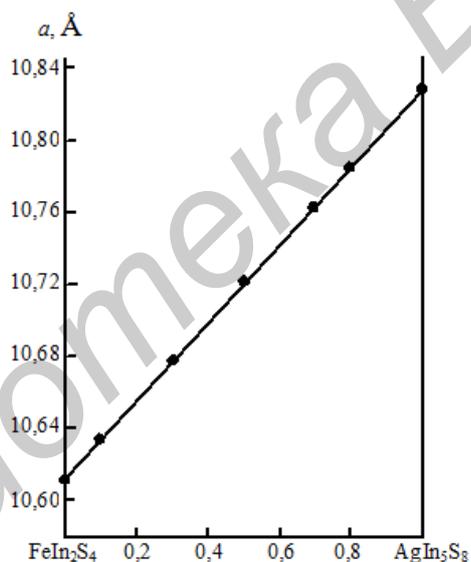


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Видно, что изменение указанных параметров с составом осуществляется в соответствии с законом Вегарда и описывается следующим соотношением:

$$a = 10,612 + 0,215x. \quad (1)$$

Результаты измерения пикнометрической плотности представлены на рис. 2. Видно, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно от $4,35 \text{ г/см}^3$ для FeIn_2S_4 до $4,84 \text{ г/см}^3$ для AgIn_5S_8 .

Исходя из определенных значений параметра элементарной ячейки была рассчитана рентгеновская плотность по следующей формуле [6]:

$$d_{\text{рентг.}} = 1,65 \cdot 10^{-24} \frac{n \cdot M}{V}, \quad (2)$$

где n – число атомов в элементарной ячейке; M – молярная масса соединения или твердого раствора; V – объем элементарной ячейки, равный $V = a^3$.

Учитывая сказанное, выражение (3) переписывается:

$$d_{\text{рент.}} = 1,65 \cdot 10^{-24} \frac{n \cdot M}{a^3}. \quad (3)$$

Для структуры кубической шпинели $n = 8$.

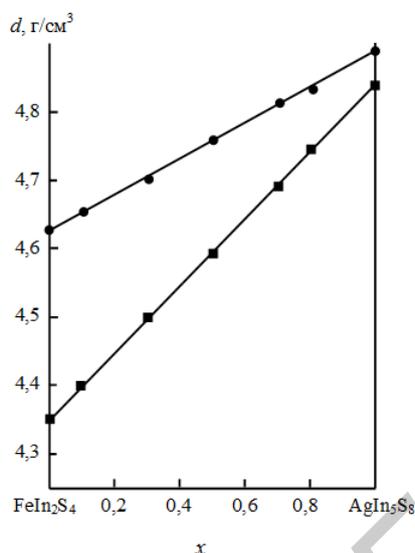


Рис. 2. Изменение пикнометрической (■) и рентгеновской (●) плотностей с составом x для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Рассчитанные значения рентгеновской плотности представлены на рис. 2. Видно, что как и пикнометрическая плотность, рентгеновская также изменяется линейно. Рентгеновская плотность несколько выше определенной пикнометрическим методом, что очевидно, так как формула по смыслу определяет плотность идеального монокристалла, тогда как реальные кристаллы могут иметь межблочные пустоты и посторонние включения.

На рис. 3 представлены термограммы тройных соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. Видно, что на термограммах как соединений FeIn_2S_4 и AgIn_5S_8 , так и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ присутствует один тепловой эффект. Для соединений он соответствует температуре плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

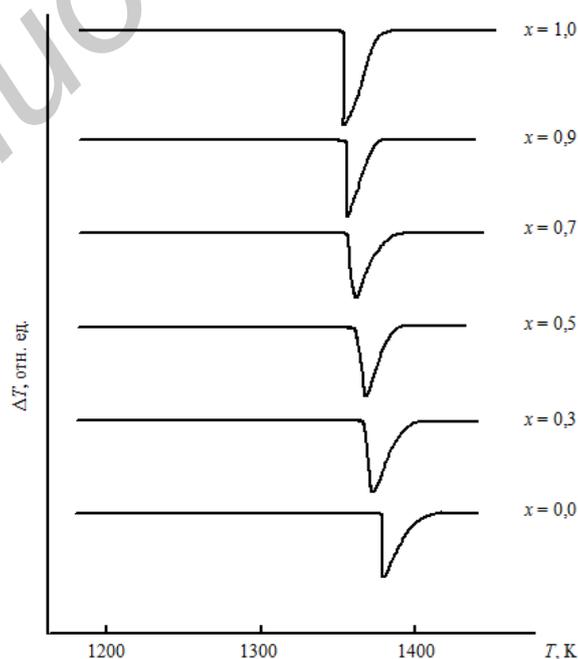


Рис. 3. Термограммы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

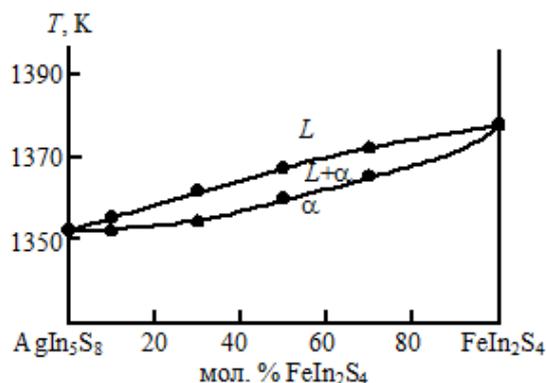


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-FeIn}_2\text{S}_4$

Заключение

Вертикальным методом Бриджмена выращены монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ во всем интервале концентраций. Методом микрозондового рентгеноспектрального анализа определен состав выращенных монокристаллов, рентгеновским методом – кристаллическая структура. Установлено, что как исходные соединения FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 , так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Параметры элементарной ячейки с составом x изменяются в соответствии с законом Вегарда. Пикнометрическим методом измерена плотность указанных материалов, которая изменяется линейно. Методом дифференциального термического анализа определены температуры фазовых превращений и построена диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-FeIn}_2\text{S}_4$.

Список литературы

1. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / D.K. Young [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, № 6763. P. 790–797.
2. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Рустамов А.Г. Оптические свойства монокристаллов MnGa_2S_4 // ФТП. 1990. Т. 24, № 4. С. 758–760.
3. Четверные твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительные структуры на их основе / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. Т. 45, № 7. С. 941–946.
4. Determination of the dielectric function of MnIn_2S_4 single crystals by spectroscopic ellipsometry / Leon M. [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. 2012. Vol. 73, № 6. P. 720–723.
5. Reil S. Materials with layered structures X¹: subsolidus phase diagram of the system $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ / S. Reil, H. Haueseler // J. Alloys Compounds. 1998. Vol. 270, № 1–2. P. 83–87.
6. Боднар И.В. Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ // ФТП. 2014. Т. 48, № 9. С. 1194–1197.
7. Optical and electrical properties of CuIn_5S_8 and AgIn_5S_8 single crystals / Usujima A. [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. 1981. Vol. 20, № 7. P. L505–L507.
8. Физические свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ и поверхностно-барьерных структур на их основе / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 1998. Т. 32, № 9. С. 1043–1046.
9. Получение и исследование гетеропереходов $\text{AgIn}_5\text{S}_8/(\text{InSe}, \text{GaSe})$ / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 1999. Т. 33, № 7. С. 805–809.
10. Ильинский Г.А. Определение плотности минералов. Л.: Недра, 1975. 119 с.
11. Lutz H.D., Feher M. Gitterschwingungsspektren–IV. Mitteilung. Die absorptionsspektren von chalcogenospinellen im langwelligen infrarot // Spectrochimica Acta. 1971. Vol. 27A, № 3. P. 357–365.
12. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs J.V. Systematics of the spinel structure // Phys. Chem. Miner. 1979. Vol. 4, № 4. P. 317–339.
13. Roth R.S., Parker H.S., Brower W.S. Comments on the systems $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ // Mat. Res. Bull. 1973. Т. 8, № 3. P. 333–338.
14. Isik M., Gasanly N. Ellipsometry study of optical parameters of AgIn_5S_8 crystals // Physica B. Condens. Matter. 2015. Т. 478. P. 127–130.

References

1. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / D.K. Young [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, № 6763. P. 790–797.
2. Niftiev N.N., Tagiev O.B., Rustamov A.G. Opticheskie svojstva monokristallov MnGa₂S₄ // FTP. 1990. T. 24, № 4. S. 758–760. (in Russ.)
3. Chetvernye tverdye rastvory (FeIn₂S₄)_x(MnIn₂S₄)_{1-x} i fotochuvstvitel'nye struktury na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. T. 45, № 7. S. 941–946. (in Russ.)
4. Determination of the dielectric function of MnIn₂S₄ single crystals by spectroscopic ellipsometry / Leon M. [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. 2012. Vol. 73, № 6. P. 720–723.
5. Reil S., Haeuseler H. Materials with layered structures XI: subsolidus phase diagram of the system FeIn₂S₄–FeIn₂Se₄ // J. Alloys Compounds. 1998. Vol. 270, № 1–2. R. 83–87.
6. Bodnar' I.V. Shirina zapreshhennoj zony tverdyh rastvorov (FeIn₂S₄)_{1-h}–(In₂S₃)_h // FTP. 2014. T. 48, № 9. S. 1194–1197. (in Russ.)
7. Optical and electrical properties of CuIn₅S₈ and AgIn₅S₈ single crystals / A. Usujima [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. 1981. Vol. 20, № 7. P. L505–L507.
8. Fizicheskie svojstva monokristallov tverdyh rastvorov Cu_xAg_{1-x}In₅S₈ i poverhnostno-bar'ernyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1998. T. 32, № 9. S. 1043–1046. (in Russ.)
9. Poluchenie i issledovanie geteroperehodov AgIn₅S₈/(InSe, GaSe) / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1999. T. 33, № 7. S. 805–809. (in Russ.)
10. Pl'inskij G.A. Opredelenie plotnosti mineralov. L.: Nedra, 1975. 119 s. (in Russ.)
11. Lutz H.D., Feher M. Gitterschwingungsspektren–IV. Mitteilung. Die absorptionsspektren von shalkogenospinellen im langwelligen infrarot // Spectrochimica Acta. 1971. Vol. 27A, № 3. P. 357–365.
12. Hill R.J., Craig J.R., Gibbs J.V. Systematics of the spinel structure // Phys. Chem. Miner. 1979. Vol. 4, № 4. P. 317–339.
13. Roth R.S., Parker H.S., Brower W.S. Comments on the systems Ag₂S–In₂S₃ // Mat. Res. Bull. 1973. T. 8, № 3. P. 333–338.
14. Isik M., Gasanly N. Ellipsometry study of optical parameters of AgIn₅S₈ crystals // Physica B. Conden. Matte. 2015. T. 478. P. 127–130.

Сведения об авторах

Боднар И.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Баругу Т.Г., аспирант кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-20-76;
e-mail: chemzav@bsuir.by
Боднар Иван Васильевич

Information about the authors

Bodnar I.V., D. Sci., professor, professor of information security department of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

Barugu T.G., PG student of information security department of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki str., 6,
Belarussian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-20-76;
e-mail: chemzav@bsuir.by
Bodnar Ivan Vasil'evich