

## ВЫРАЩИВАНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{FeIn}_3\text{S}_{5.5}$

Ящук В.А., Калита О.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Боднарь И.В. – Д-р хим.наук, профессор

Методом Бриджмена (вертикальный вариант) выращены монокристаллы твердого раствора  $\text{FeIn}_3\text{S}_{5.5}$ . Определен состав полученных монокристаллов и их кристаллическая структура. Дилатометрическим методом измерено тепловое расширение указанных монокристаллов в интервале температур 80-500 К и рассчитан их коэффициент линейного теплового расширения.

Тройное соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  относится к классу магнитных полупроводников типа  $\text{MB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_4$  ( $\text{M} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ;  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Al, Ga, In}$ ;  $\text{C}^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$ ),  $\text{In}_2\text{S}_3$  – к группе дефектных полупроводников с концентрацией вакансий в катионной подрешетке  $\sim 33\%$ . Указанные соединения являются перспективными материалами для создания на их основе светодиодов линейно-поляризованного излучения, дисплеев, электрооптических модуляторов, фотопреобразователей солнечного излучения с высоким КПД ( $> 18\%$ ) [1-5].

Монокристаллы  $\text{FeIn}_3\text{S}_{5.5}$  получали в два этапа. Двухтемпературным методом синтезировали поликристаллические слитки, которые после измельчения перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее помещали во вторую ампулу, которую также вакуумировали. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, используемый в качестве держателя, который закрепляли в вибраторе. Подготовленную ампулу помещали в вертикальную однозонную печь с заданным градиентом температуры.

Температуру печи повышали со скоростью 250 К/ч до  $\sim 1400$  К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч с включением вибрации. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1050 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы  $\text{FeIn}_3\text{S}_{5.5}$  имели диаметр  $\sim 16$  мм и длину  $\sim 35$  мм.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в  $\text{CuK}\alpha$  – излучении с графитовым монохроматором.

Для измерения теплового расширения использовали кварцевый дилатометр. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образцов. Измерения относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) проводили на образцах средними размерами  $3 \times 3 \times 10$  мм. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термпарой. В интервале 80–300 К происходил естественный нагрев образца путем испарения жидкого азота (скорость нагрева  $\sim 3$  К/мин), а в интервале 293 – 500 К нагрев вели со скоростью 3 – 5 К/мин. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на всех снятых дифрактограммах твердого раствора  $\text{FeIn}_3\text{S}_{5.5}$  присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов равен  $a=10.71 \pm 0.01 \text{ \AA}$ .

Анализ полученных результатов при измерении теплового расширения показывает, что коэффициент линейного теплового расширения ( $\alpha_L$ ) указанных монокристаллов слабо изменяется в интервале температур 80-150 К,  $(1.21-3.05)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , затем наблюдается резкий рост  $\alpha_L$  вплоть до 10.02  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (250 К), после чего температура на величину  $\alpha_L$  оказывает слабое влияние. Такое поведение коэффициента линейного теплового расширения связано, вероятнее всего, с изменением ангармонизма тепловых колебаний атомов в монокристаллах  $\text{FeIn}_3\text{S}_{5.5}$ .

### Список использованных источников:

1. *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / под ред. Т. Коутса.* – М.: Мир, 1988. – 307 с.
2. Full-Color Emission from  $\text{In}_2\text{S}_3$  and  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanoparticles / W. Chen [et al] // *J. Phys. Chem. B.*, V. 108, 2004. – P. 11927-11934.
3. Hariskos, D.  $\text{In}_2\text{S}_3$  buffer layer deposition by magnetron sputtering for  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells / R. Menner, S. Spiering // *19<sup>th</sup> Europe Photovoltaic solar energy conference.* – Paris, 2004. – P. 7-11.
4. Sibentritt, S. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells / S. Sibentritt // *Solar Energy*, 2004. – V. 77, № 8. – P. 767-775.
5. Asenjo, B. Influence of  $\text{In}_2\text{S}_3$  film properties on the behavior of  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$  type solar cells / B Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez // *Solar Energ. Mater. Solar Cells*, 2005. – V. 480-481. – P. 151-156.