

И. В. Боднарь, В. В. Хорошко, А. А. Фещенко

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ И ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Монография

Минск
«БЕСТПРИНТ»
2023

УДК: 621.315.592

Боднар, И. В. Методы получения и исследование физико-химических и магнитных свойств полупроводниковых монокристаллов соединений группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ и твердых растворов на их основе / И. В. Боднар, В. В. Хорошко, А. А. Фещенко. – Минск : Бестпринт, 2023. – 172 с. : ил. – ISBN 978-985-7267-30-9.

Методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы твердых растворов на основе магнитных полупроводников группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$. С помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа определен состав полученных образцов, рентгенофазовым анализом определена структура. Методом наименьших квадратов рассчитаны параметры элементарной ячейки. Исследованы спектры пропускания в области края фундаментального поглощения, рассчитаны значения ширины запрещенной зоны, построены их концентрационные и температурные зависимости. Для определения температур фазовых превращений и построения диаграмм состояния использовали дифференциальный термический анализ. Исследованы фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур, созданных на основе полученных твердых растворов и определены возможности использования данных материалов в приборах электронной техники.

Издание предназначено для научных работников, занимающихся технологиями и оборудованием для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники и аспирантов соответствующих специальностей.

Табл. 37. Ил. 129. Библиогр: 83 назв.

Рекомендована
Советом университета БГУИР
(протокол № 5 от 30.12.2022 г.)

Р е ц е н з е н т ы :

Федосюк В.М. – доктор физико-математических наук, генеральный директор ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»;

Сычик В.А. – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры микро- и нанотехники УО «БНТУ»

ISBN 978-985-7267-30-9

© Боднар И. В.,
Хорошко В. В.,
Фещенко А. А. 2023
© Оформление. УП «Бестпринт», 2023

Какая польза тем, что в старости глубокой
И тьме бесславия кончают долгий век!
Добротами всходит на верх хвалы высокой
И славно умереть родился человек.

М. В. Ломоносов

Широко простирает химия руки свои в дела человеческие ...
Куда не посмотрим, куда не оглянемся, везде обращаются
перед очами нашими успехи ее прилежания.

М. В. Ломоносов

**СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ
БОДНАРЯ ИВАНА ВАСИЛЬЕВИЧА**

ПОСВЯЩАЕТСЯ



СЛОВО ОБ АВТОРЕ

К сожалению, к выходу данного издания в свет не стало нашего учителя, основного автора книги – доктора химических наук, профессора Боднаря Ивана Васильевича. Он был выдающимся ученым в области получения и исследования свойств сложных полупроводниковых соединений и твердых растворов, а его достижения – впечатляющими.

Иван Васильевич Боднарь родился 20 июля 1940 года в селе Долгое (Довге), сейчас Закарпатская область Иршавский район. Тогда Закарпатье входило в состав Венгерской Народной Республики ему дали имя Янош. Его отца звали Ласло, так что он Янош Ласлович. Когда мальчик в школу, Закарпатье присоединили к Украинской ССР (1945 г.), поэтому Янош стал в Иваном, а его отец – Василием.

Когда Иван родился, его отцу было 36 лет, а юной матери Афии – 18. Семья была зажиточной (по тем меркам), они имели большой надел земли и крупное хозяйство: две коровы, овцы, куры, гуси, и даже волы – как тягловая сила. Родители работали с утра до позднего вечера. Позже, когда Закарпатье стало советским, землю отрезали, отец добровольно отвел почти весь домашний скот в колхоз, а сам пошел работать на деревообрабатывающий завод.

В семье было четверо детей, все мальчики. Так что у Ивана Васильевича было трое братьев. В Закарпатье, в том числе и в Долгом, разговаривали на русинском языке, и по сей день говорят на нем. Себя жители называют русинами, но это не русские, и не украинцы. Так что Иван Васильевич в самом деле был русином.

Закончил он Должанскую среднюю школу и в семнадцать лет пошел работать на деревообрабатывающий завод. Нужно было помогать родителям. В школе висит его портрет, как одного из выдающихся людей этого края. Закарпатцы гордятся своими знаменитыми земляками.

В молодые годы Иван Васильевич увлекался футболом и был полузащитником команды. Должанская футбольная команда «Боржава» занимала лидирующие места среди команд Закарпатья.

В Долгом жил необыкновенно талантливый человек, по фамилии Машкин. Он создал молодежный ансамбль, который прославлялся исполнением зажигательных закарпатских песен и танцев. Гвоздем программы была постановка «Закарпатская свадьба», которая гремела по всей Украине. В роли жениха был наш Иван Васильевич. Он всегда шутил по этому поводу, что «женился более ста раз», на самом деле был женат только один раз.

Молодой паренек настолько виртуозно танцевал, что ему предложили перейти в профессиональный коллектив. Но на определенном этапе своей жизни пришлось выбирать между химией и танцами.

В 1959 году Иван Васильевич поступил на химический факультет Ужгородского государственного университета, который закончил в 1964-м. Учеба

давалась ему легко: по всем предметам – пятерки, только по немецкому языку была тройка. По этой причине не получил красный диплом.

На третьем курсе умирает его отец. Мать остается одна с тремя несовершеннолетними детьми. Во время учебы Иван Васильевич подрабатывает: делает курсовые и дипломные работы; по-прежнему играет в футбол, зарабатывает деньги на матчах, чтобы помочь матери. Он помогает получить высшее образование своим трем братьям. Большую роль в его жизни играет профессор Михаил Иванович Головей. Как лучшего студента его (Ивана) оставляют на кафедре ассистентом, а позднее отправляют на стажировку в Ленинградский физико-технический институт имени А. И. Иоффе, в лабораторию профессора Нины Александровны Горюновой. Там он знакомится с методами выращивания двойных полупроводниковых кристаллов, что определяет его научное направление. С глубокой благодарностью он всегда вспоминал Нину Александровну.

В 1966 году Ивана Васильевича направляют в целевую аспирантуру Института физики твердого тела и полупроводников АН БССР. Он приехал в Минск с новыми идеями по выращиванию двойных и тройных, а позднее и четверных полупроводниковых кристаллов. И становится новатором в этой области. Мало кому удавалось выращивать такие кристаллы. Умение выращивать их было у него «на кончиках пальцев». Директор Института тогда шутил: «Нашему Ивану достаточно стать в уголок, что-то прошептать, и готов кристалл».

Работа в Институте не ограничивалась выращиванием кристаллов, он занимался исследованием их физико-химических свойств, о чем свидетельствуют его многочисленные труды.

В 1975 году – защита кандидатской диссертации, с присвоением ученого звания – старшего научного сотрудника по специальности «физическая химия» в 1981-м. В 1983 году перешел на работу в Минский радиотехнический институт (МРТИ) на кафедру химии, а в 1985-м получил звание доцента. В 1989 году – защита докторской диссертации на тему «Тройные полупроводниковые соединения $A^I B^{III} C_2^{VI}$ и твердые растворы на их основе: Свойства и возможности использования», а в 1991-м – присвоение ученого звания – профессор.

Иван Васильевич Боднар много лет руководил кафедрой химии УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (УО «БГУИР») Под его руководством кафедра химии являлась одной из лучших в университете.

Под его патронажем защитились более 14 аспирантов и соискателей. Иван Васильевич Боднар был руководителем многих научных проектов, в том числе международных INTAS и Horizont. Им опубликовано более 500 научных статей в союзных и международных журналах.

Посвятив себя полностью химической науке, изучая не только теоретические вопросы, но и практические аспекты, Боднар Иван Васильевич стал ученым

мирового уровня, также является почетным профессором БГУИР и Ужгородского государственного университета.

Светлая память о талантливом ученом, прекрасном педагоге и высокоблагородном человеке **Иване Васильевиче Боднаре** навсегда останется в наших сердцах.

С уважением,

его ученики

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	12
ГЛАВА 1 ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	14
1.1 Диаграмма состояния системы In – S.....	14
1.2 Диаграмма состояния системы FeS – In ₂ S ₃	15
1.3 Диаграмма состояния системы Cu ₂ S – In ₂ S ₃	16
1.4 Диаграмма состояния системы Ag ₂ S – In ₂ S ₃	17
ГЛАВА 2 СИНТЕЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ B ₂ ^{III} C ₃ ^{VI} , M ^{II} B ₂ ^{III} C ₄ ^{VI} , A ^{II} B ₅ ^{III} C ₈ ^{VI}	19
2.1 Кристаллическая структура тройных соединений M ^{II} B ₂ ^{III} C ₄ ^{VI}	19
2.2 Синтез и выращивание монокристаллов соединений B ₂ ^{III} C ₃ ^{VI} , M ^{II} B ₂ ^{III} C ₄ ^{VI} , A ^{II} B ₅ ^{III} C ₈ ^{VI} и твердых растворов на их основе.....	20
2.2.1 Двухтемпературный синтез поликристаллов.....	20
2.2.2 Выращивание монокристаллов CuIn ₅ S ₈ , AgIn ₅ S ₈ методом Бриджмена	23
2.2.3 Выращивание монокристаллов In ₂ S ₃ , FeIn ₂ S ₄ , MnIn ₂ S ₄ методом Бриджмена-Стокбаргера.....	26
2.2.4 Выращивание монокристаллов FeIn ₂ Se ₄	27
ГЛАВА 3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ M ^{II} B ₂ ^{III} C ₄ ^{VI} , A ^{II} B ₅ ^{III} C ₈ ^{VI} И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	29
3.1 Микрорентгеноспектральный анализ	29
3.2 Определение кристаллической структуры и параметров элементарной ячейки	32
3.2.1 Структура и параметры элементарной ячейки FeIn ₂ Se ₄	34
3.2.2 Структура и параметры элементарной ячейки Mn _x Fe _{1-x} In ₂ S ₄	35
3.2.3 Структура и параметры элементарной ячейки (FeIn ₂ S ₄) _{1-x} · (AgIn ₅ S ₈) _x	39
3.2.4 Структура и параметры элементарной ячейки (FeIn ₂ S ₄) _{1-x} · (In ₂ S ₃) _x	49
3.2.5 Структура и параметры элементарной ячейки (FeIn ₂ S ₄) _{1-x} · (CuIn ₅ S ₈) _x	58
3.2.6 Структура и параметры элементарной ячейки (MnIn ₂ S ₄) _{1-x} · (AgIn ₅ S ₈) _x	68
3.3 Диаграммы состояния систем MnIn ₂ S ₄ – FeIn ₂ S ₄ , FeIn ₂ S ₄ – AgIn ₅ S ₈ , FeIn ₂ S ₄ – In ₂ S ₃ , FeIn ₂ S ₄ – CuIn ₅ S ₈ , MnIn ₂ S ₄ – AgIn ₅ S ₈	80

3.4 Плотность монокристаллов системы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI} - A^IB_5^{III}C_8^{VI}$	86
ГЛАВА 4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	91
4.1 Ширина запрещенной зоны кристаллов группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ и твердых растворов на их основе. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны.....	91
4.1.1 Ширина запрещенной зоны кристаллов $FeIn_2S_4$ и ее температурная зависимость.....	91
4.1.2 Ширина запрещенной зоны кристаллов $FeIn_2Se_4$ и ее температурная зависимость.....	95
4.1.3 Ширина запрещенной зоны кристаллов $MnIn_2S_4$ и ее температурная зависимость.....	97
4.1.4 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$	98
4.2 Ширина запрещенной зоны твердых растворов, образованных на основе соединения $FeIn_2S_4$	101
4.2.1 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(FeIn_2S_4)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$	101
4.2.2 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (In_2S_3)_x$	104
4.2.3 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (CuIn_5S_8)_x$	106
4.3 Ширина запрещенной зоны твердых растворов, образованных на основе соединения $MnIn_2S_4$	109
4.3.1 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(MnIn_2S_4)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$	109
4.3.2 Температурная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $(MnIn_2S_4)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$	111
4.4 Колебательные спектры монокристаллов соединений группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ и твердых растворов на их основе.....	115
4.4.1 ИК-спектры отражения твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$	116
4.4.2 ИК-спектры отражения кристаллов соединения $FeIn_2Se_4$	118
ГЛАВА 5 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	121
5.1 Магнитные свойства монокристаллов тройных соединений группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$	122
5.1.1 Магнитные свойства кристаллов $FeIn_2S_4$	122

5.1.2 Магнитные свойства монокристаллов FeIn_2Se_4	125
5.1.3 Магнитные свойства монокристаллов MnIn_2S_4	130
5.2 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$	132
5.3 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов на основе соединения MnIn_2S_4	139
5.4 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов на основе соединения FeIn_2S_4	141
5.4.1 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ $(\text{In}_2\text{S}_3)_x$	141
5.4.2 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$	146
ГЛАВА 6 ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ $M^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$	149
6.1 Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/ M^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$	149
6.1.1 Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/ \text{FeIn}_2\text{S}_4, \text{FeIn}_2\text{Se}_4$	149
6.1.2 Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/ \text{MnIn}_2\text{S}_4$	152
6.1.3 Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/ (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	154
6.2 Поверхностно-барьерные структуры $\text{Cu}/(\text{твердые растворы } M^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}})$	158
6.2.1 Поверхностно-барьерные структуры $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	158
6.2.2 Поверхностно-барьерные структуры $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	161
ЛИТЕРАТУРА	165

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях Республики Беларусь выпускаются современные приборы электронной техники, использующие в своем составе большое количество технических средств. В целях обеспечения развития и конкурентоспособности отечественным производителям необходимо постоянно увеличивать номенклатуру выпускаемых устройств с уникальными эксплуатационными свойствами. Реализовать это возможно за счет повышения качества уже существующих или разработки новых полупроводниковых материалов, используемых в электронной технике.

В настоящее время большое внимание уделяется соединениям группы $MV^{III}_2C^{VI}_4$ ($M - Mn, Fe, Co, Ni$; $V^{III} - Al, Ga, In$; $C^{VI} - S, Se, Te$), которые широко исследуются на предмет использования их при создании материалов, обладающими не только полупроводниковыми свойствами, но и магнитными, что позволит получить новые материалы с определенными физическими свойствами, на основе которых могут быть разработаны приборы с уникальными функциональными возможностями и рядом преимуществ: уменьшенным потреблением энергии, отсутствием помех, более быстрой работой на уровне зарядов, так как требуется время только на обращения спина, а не перенос всего заряда и т. д. Из указанной группы соединений широкое распространение получили $MnIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$, которые стали известны благодаря сочетанию ряда важных свойств: явление спиновой инжекции, индуцированный носителям заряда и оптически контролируемый ферромагнетизм, высокая нелинейная восприимчивость, естественный фотоплетохроизм и т. д. Данные материалы могут найти практическое применение при создании на их основе лазеров, модуляторов света, фотодетекторов и других устройств опто-, микро- и наноэлектроники.

Однако при практической реализации данной идеи существуют определенные трудности: отсутствие систематизированной информации о методах получения соединений группы $MV^{III}_2C^{VI}_4$, а также твердых растворов на их основе, отсутствие систематизированных зависимостей физико-химических свойств от состава и связи технологии получения с физическими свойствами. Также есть определенные проблемы с получением крупноблочных, гомогенных и оптически однородных по составу и свойствам монокристаллов данной группы. Все это привело к тому, что в настоящее время в литературе небольшое количество публикаций по физико-химическим

и физическим свойствам соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 , а данные по твердым растворам практически отсутствуют.

В связи с вышесказанным знания режимов синтеза и выращивания гомогенных и оптически однородных монокристаллов группы $\text{MB}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ и твердых растворов на их основе, исследования их фундаментальных характеристик (состава, структуры, оптических и фотоэлектрических свойств) является актуальной задачей и имеет большое практическое значение, благодаря возможности использования полученных результатов для создания фотоэлектрических элементов, поверхностно-барьерных структур и других устройств на их основе. Все это и определило направление данной работы.

ГЛАВА 1

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1 Диаграмма состояния системы In – S

Для разработки технологии синтеза и выращивания монокристаллов необходимо знать, на каких разрезах образуются данные соединения. In_2S_3 образуется на разрезах системы In – S. Вместе с тем в литературе диаграмма системы In – S характеризуется неоднозначной информацией даже по общему количеству фаз в системе и их стехиометрии. Корректному построению фазовой диаграммы системы мешают:

- 1) легкость появления метастабильных состояний в системе;
- 2) низкие давления паров над сульфидами индия, что исключает использование прямых тензиметрических методов исследования;

3) наличие большого количества фаз в узкой концентрационной области.

Диаграмма состояния системы In – S исследована в работах 1–5 в интервале концентраций от 0 до 70 % ат. S методами микроструктурного, рентгеновского и дифференциального термического анализом (рисунок 1.1).

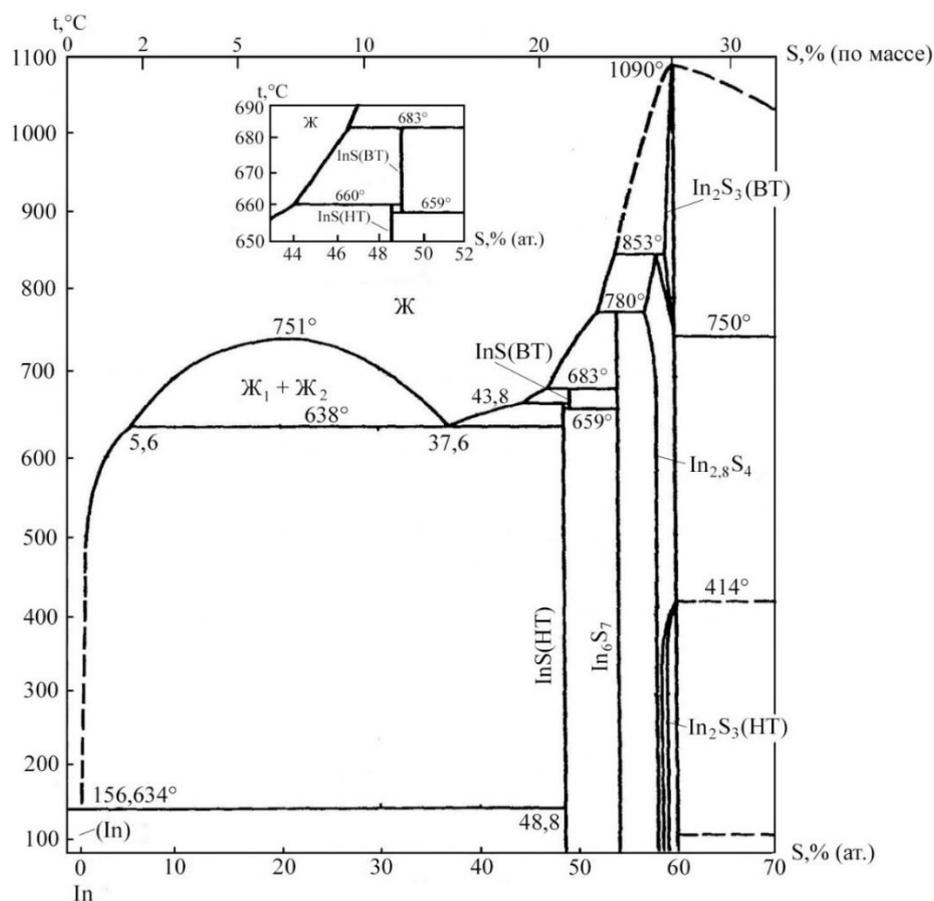


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния In – S

В указанной системе обнаружено четыре соединения: InS , In_6S_7 , $\text{In}_{2,8}\text{S}_4$ и In_2S_3 . Соединения InS и In_2S_3 существуют в двух модификациях: высокотемпературной InS (BT), $\text{In}_2\text{S}_3(BT)$ и низкотемпературной $\text{InS}(HT)$, $\text{In}_2\text{S}_3(HT)$. Соединения InS (BT), In_6S_7 и $\text{In}_{2,8}\text{S}_4$ образуются по перитектическим реакциям соответственно при температурах 683, 780 и 853 °С. Соединение $\text{In}_2\text{S}_3(BT)$ плавится конгруэнтно при 1090 °С. В области сплавов, богатых In , имеет место расслаивание в жидком состоянии. Критическая точка на кривые расслаивания находится при температуре 751 °С. Температура монотектического превращения составляет 638 °С. Кроме перечисленных выше соединений в системе $\text{In} - \text{S}$ обнаружены также соединения In_5S_7 6–7, In_4S_5 8, In_3S_5 9. Эти соединения не нанесены на диаграмму.

1.2 Диаграмма состояния системы $\text{FeS} - \text{In}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{FeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ построена методами дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов в работе 10 и представлена на рисунке 1.2.

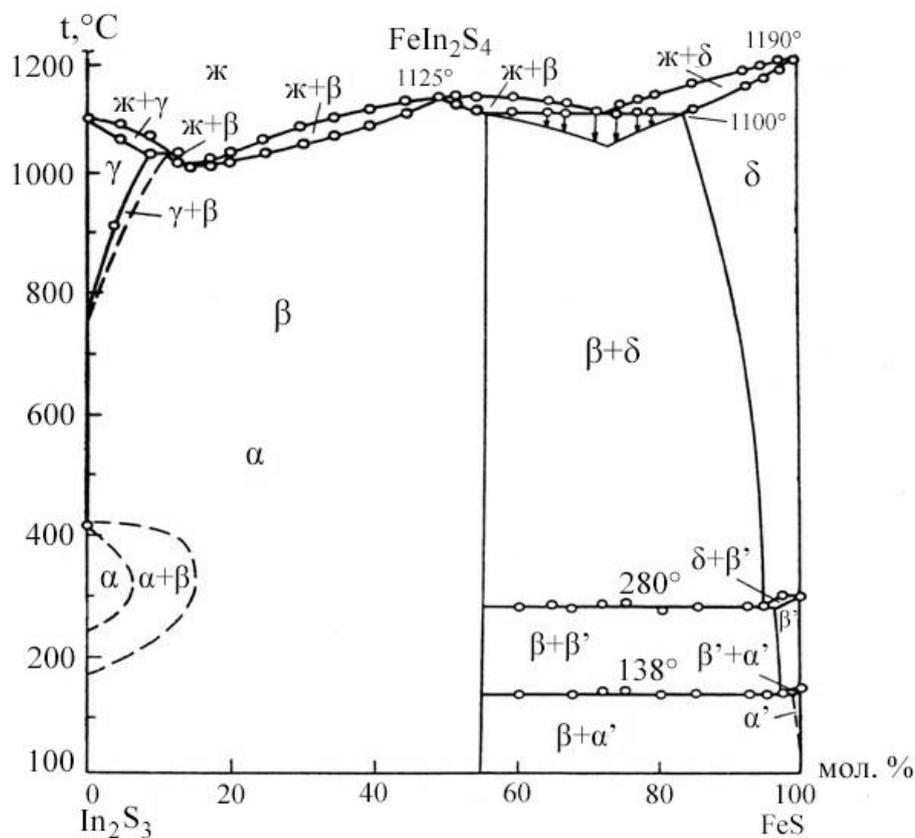


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы $\text{FeS} - \text{In}_2\text{S}_3$

Разрез FeS – In₂S₃ является квазибинарным сечением тройной системы Fe-In-S. При соотношении исходных компонентов FeS – In₂S₃ 1:1 образуется тройное конгруэнтно плавящееся соединение FeIn₂S₄ при температуре 1125 °С с параметром элементарной ячейки $a = 10,53 \text{ \AA}$.

На дифрактограммах сплавов, содержащих – 5 мол. % FeS, наблюдается только одна четко система линий кубической структуры шпинели. При этом параметр a изменяется монотонно от 10,722 для β -In₂S₃ до 10,521 Å для состава 55 мол % FeS.

1.3 Диаграмма состояния системы Cu₂S – In₂S₃

Диаграмма состояния системы Cu₂S – In₂S₃, построенная по данным [10, 11] представлена на рисунке 1.3.

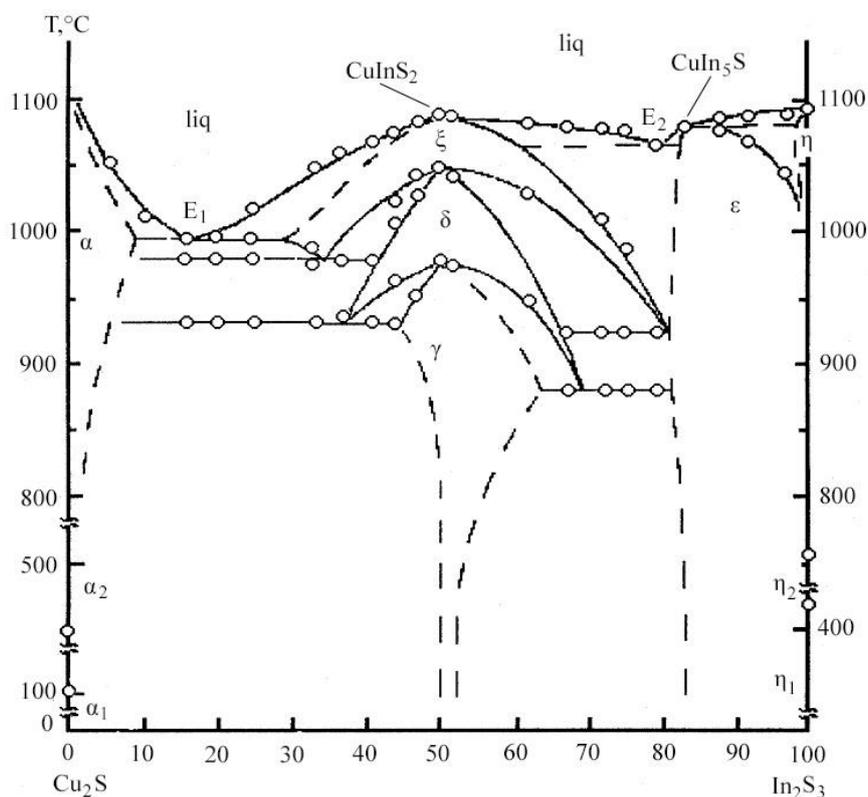


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Cu₂S – In₂S₃

В системе обнаружены две промежуточные фазы: CuInS₂ и CuIn₅S₈. Соединение CuInS₂ может существовать в трех структурных модификациях: γ_1 – со структурой халькопирита, температура фазового превращения $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ составляет 1253 К, γ_2 – со структурой цинковой обманки, температура фазового превращения $\gamma_2 \rightarrow \gamma_3$ составляет 1318 К и γ_3 – с предполагаемой структурой вюрцита, с температурой плавления 1358 К. Соединение CuInS₂ плавится конгруэнтно.

Соединение CuIn_5S_8 кристаллизуется в структуре шпинели с температурой плавления 1358 К.

При температуре 1073 К на диаграмме состояния системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ как со стороны Cu_2S , так и со стороны In_2S_3 имеются довольно широкие области гомогенности α -, γ -, δ - и ξ -фаз (> 10 мол. % In_2S_3). При комнатной температуре области гомогенности α - и γ -фаз узкие и находятся ниже предела обнаружения с помощью рентгеновского метода. В шпинельной ϵ -фазе существует широкая область твердых растворов. На диаграмме имеются две эвтектические точки: первая E_1 с содержанием 15 мол. % In_2S_3 при температуре 1263 К и вторая E_2 с содержанием 80 мол. % In_2S_3 при температуре 1338 К.

1.4 Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ представлена на рисунке 1.4, построенная по данным рентгеноструктурного, дифференциального термического и микроструктурного анализов 12–13.

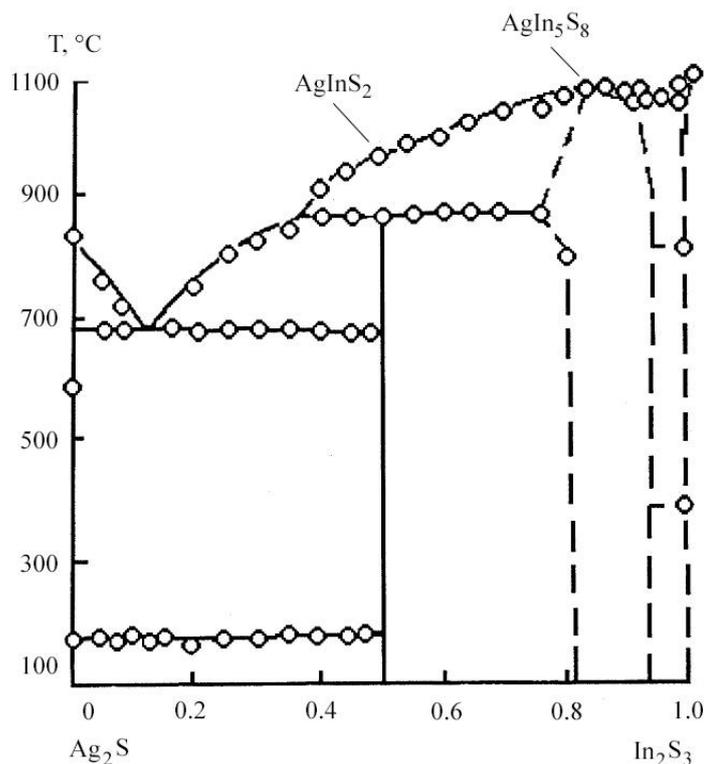


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$

Из рисунка видно, что в интервале концентраций 0–50 мол. % In_2S_3 указанная диаграмма эвтектического типа. Состав эвтектики

соответствует ~ 12 мол. % In_2S_3 , а температура эвтектической горизонтали 670°C . При содержании 50 мол. % In_2S_3 образуется соединение AgInS_2 , которое плавится инконгруэтно при 865°C . Указанное соединение существует в двух структурных модификациях. При медленном охлаждении сплавов получается соединение, которое кристаллизуется в структуре халькопирита с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,88 \text{ \AA}$ и $c = 11,15 \text{ \AA}$. При закалке получается гексагональная модификация AgInS_2 с параметрами: $a = 4,12 \text{ \AA}$ и $c = 6,68 \text{ \AA}$. Область гомогенности этого соединения весьма незначительна, о чем свидетельствует неизменность параметров элементарной ячейки образцов близлежащих составов.

В области концентраций 50–81 мол. % In_2S_3 образцы двухфазны. Со стороны In_2S_3 имеется небольшая область гомогенности ~ 1 мол. %.

Кроме соединения AgInS_2 в системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ образуется еще одно тройное соединение AgIn_5S_8 , которое плавится конгруэтно при 1080°C . Это соединение кристаллизуется в структуре шпинели с параметром элементарной ячейки $a = 10,822 \text{ \AA}$ [13]. На основе этого соединения обнаружено существование области твердых растворов в пределах концентраций от 81 до 92 мол. % In_2S_3 с параметром элементарной ячейки, изменяющимся от $a = 10,828 \text{ \AA}$ до $a = 10,800 \text{ \AA}$, причем изменение параметра a осуществляется в соответствии с законом Вегарда. Позже, авторами работ [14–16] было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов между AgIn_5S_8 и In_2S_3 .

Диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ до настоящего времени не построена.

ГЛАВА 2

СИНТЕЗ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ $B_2^{III}C_3^{VI}$, $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, $A^{II}B_5^{III}C_8^{VI}$

2.1 Кристаллическая структура тройных соединений $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$

Тройные полупроводниковые соединения с химической формулой $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ впервые были исследованы в работе 17. Указанные соединения кристаллизуются в структуре шпинели, для которой характерна кубическая плотнейшая упаковка анионов, октаэдрические и тетраэдрические пустоты которой частично заняты катионами.

В зависимости от распределения катионов A и B между тетра- и октаэдрическими узлами решетки различают три вида шпинели:

- нормальная шпинель $A[B_2]C_4$ (рисунок 2.1, а), в которой все A -катионы занимают тетраэдрические, а B -катионы – октаэдрические позиции;
- обращенная шпинель $B[AB]C_4$ (рисунок 2.2, б), в которой все A -катионы находятся в октаэдрических позициях, а B -катионы поровну распределены между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями;
- смешанная шпинель $A_xB_{1-x}[A_{1-x}B_{1+x}]C_4$, представляющая собой промежуточное распределение между нормальной и обращенной шпинелями и отвечающая статистическому распределению при $x = 0,33$.



а – нормальная шпинель; б – обращенная шпинель

Рисунок 2.1 – Соединения $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ со структурой шпинели

Нормальное и обращенное катионное распределения представляют собой предельные случаи. Как правило, большинство шпинелей имеют смешанное распределение. Первоначально предполагалось, что распределение различных катионов внутри одной подрешетки является беспорядочным. Но

затем было обнаружено, что в некоторых шпинелях в одной из подрешеток имеет место дальний порядок 18.

Классическое описание идеальной структуры шпинели проводится в рамках пространственной группы $Fd3m-0_7^2$ [17, 19].

2.2 Синтез и выращивание монокристаллов соединений $B_2^{III}C_3^{VI}$, $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, $A^{II}B_5^{III}C_8^{VI}$ и твердых растворов на их основе

2.2.1 Двухтемпературный синтез поликристаллов

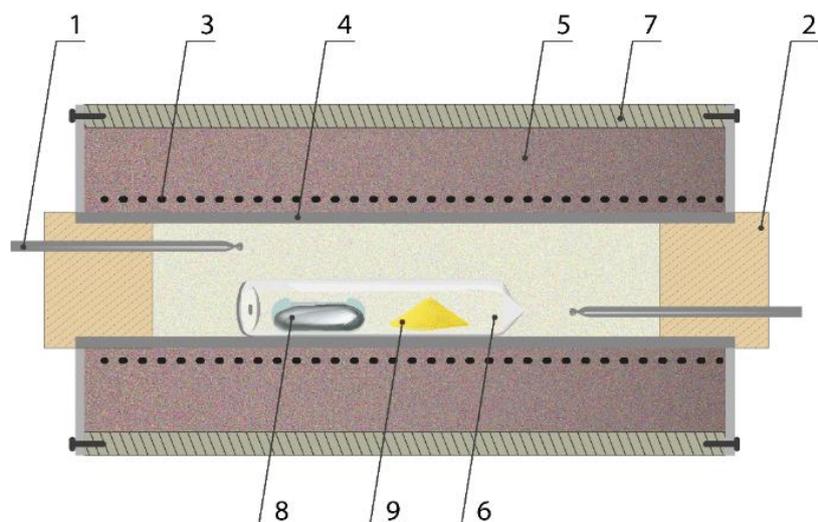
При синтезе соединений, содержащих такие легколетучие вещества, как сера, необходимо принимать во внимание значительную их диссоциацию в жидком состоянии и при плавлении. Для предотвращения этого процесса следует создавать в системе противодействие парам летучего компонента, которое соответствовало бы упругости паров диссоциации вещества при температуре его плавления. Если давление в системе больше давления паров при диссоциации соединения, то оно будет плавиться конгруэнтно. В случае более низкого давления паров в системе, чем давление паров при диссоциации соединения, последнее будет плавиться инконгруэнтно. Из этого следует, что при получении поликристаллов необходимо учитывать их диссоциацию, поскольку отклонение состава от стехиометрии будет сказываться на физико-химических свойствах получаемых соединений. Также при разработке условий синтеза указанных кристаллов необходимы знания разрезов, на которых образуются соответствующие соединения, так как синтез такого рода соединений из стехиометрических расплавов осложнен рядом обстоятельств, связанных с особенностями диаграмм состояния соответствующих систем.

На практике для получения сложных полупроводниковых соединений применяют различные способы. Наиболее распространенным способом получения поликристаллов полупроводниковых соединений является их прямой синтез путем непосредственного сплавления исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Следует отметить, что в таком варианте синтеза необходимо медленно проводить процессы кристаллизации расплава, чтобы предотвратить выпадение посторонних включений либо оттеснить движущимся фронтом кристаллизации эти включения в конец слитка. Серьезной трудностью при синтезе кристаллов путем элементарного сплавления исходных компонентов является склонность кристаллизующихся слитков к образованию трещин. Это происходит из-за анизотропии коэффициентов теплового расширения, что приводит к крайне неравномерной

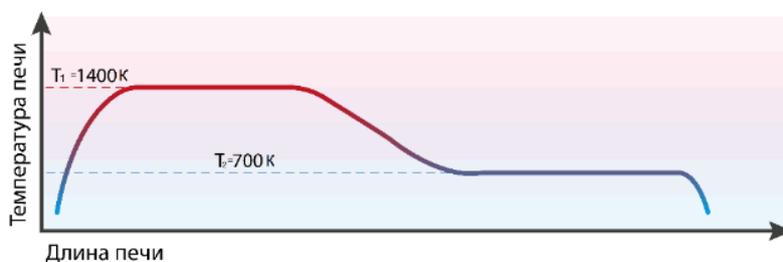
деформации хаотически расположенных в поликристаллическом слитке зерен, вызывая напряжения, превышающие предел прочности материала.

Для получения поликристаллов соединений и твердых растворов на основе MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 , In_2S_3 , CuIn_5S_8 , AgIn_5S_8 был выбран двухтемпературный метод синтеза из элементарных компонентов с использованием двухзонной термопечи. Хотя однотемпературный метод наиболее простой, он имеет ряд недостатков: данным методом трудно получать соединения, которые образуются по перитектической реакции и температура плавления которых выше 1343 К; однотемпературный метод можно использовать только для получения соединений, в состав которых входят летучие компоненты с небольшой упругостью паров, так как при синтезе на поверхности расплава образуются соединения, которые препятствуют дальнейшему протеканию реакции, вызывая резкое увеличение давления паров в ампуле, что в конечном итоге приводит к разрушению ампулы и потери продуктов синтеза. Стоит отметить, что возможность провести процесс синтеза данной группы соединений однотемпературным методом без нарушения целостности ампул существует, но в данном случае необходимо медленное повышение температуры печи с изотермическими выдержками, что существенно удлиняет процесс синтеза, который может длиться продолжительное время, а из-за высоких температур проведения процесса есть большая вероятность, что синтезируемые слитки будут иметь примеси, содержащиеся на поверхности кварцевого стекла.

Синтез соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 , In_2S_3 , CuIn_5S_8 , AgIn_5S_8 и твердых растворов на их основе проводили двухтемпературным методом, так как при использовании однотемпературного метода часто происходили взрывы ампул, что связано, вероятнее всего, с высокими температурами плавления бинарных соединений ($T_{\text{пл}} = 1463$ К для FeS и $T_{\text{пл}} = 1363$ К для In_2S_3), а также высоким давлением паров серы при таких процессах. Кроме того, медленное повышение в печи температуры с изотермическими выдержками и включением вибрационного перемешивания дает возможность провести процесс без нарушения целостности ампул, но это существенно удлиняет процесс синтеза, который продолжается несколько суток (рисунок 2.2).



а



б

- 1 – термопара; 2 – пробка из шамотного кирпича; 3 – нагреватель; 4 – алундовая труба;
 5 – теплоизоляция; 6 – кварцевая ампула; 7 – асбестоцементная труба;
 8 – кварцевая лодочка с металлическими компонентами; 9 – элементарная сера

Рисунок 2.2 – Схема установки для двухтемпературного синтеза (а)
 и ее температурный профиль (б)

Последнее обстоятельство способствует также загрязнению получаемых слитков примесями, содержащимися в кварцевом стекле из-за высоких температур проведения процесса. Процесс синтеза указанных соединений и твердых растворов на их основе проводили следующим образом (рисунок 2.2).

Металлические компоненты (медь, серебро, железо, марганец и индий) полупроводниковой степени чистоты, взятые в соотношениях, соответствующих составу соединения или определенному составу твердого раствора ($0 < x < 1$), 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 порядка 1,5 – 2 атм. Ампулу откачивали до

остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, запаивали и размещали в двухзонной горизонтальной печи, как показано на рисунке 2.2.

Температуру зоны с металлическими компонентами устанавливали 1400 – 1420 К. Температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью ~ 50 К/ч до ~ 780 К и выдерживали в течение $\sim 2 - 3$ ч для обеспечения протекания химической реакции между металлическими компонентами и парами серы. По истечении указанного времени проводили понижение температуры в зоне, где находились металлические компоненты со скоростью ~ 50 К/ч до 1000 К и печь отключали от сети.

2.2.2 Выращивание монокристаллов CuIn_5S_8 , AgIn_5S_8 методом Бриджмена

Соединения CuIn_5S_8 , AgIn_5S_8 имеют конгруэнтный характер плавления, что позволяет использовать расплавные методы для выращивания монокристаллов твердых растворов на их основе. Указанные соединения могут частично диссоциировать и окисляться на воздухе до начала плавления, поэтому процесс выращивания необходимо проводить в вакуумированных ампулах при минимальном свободном объеме с целью сохранения заданного состава.

Для роста монокристаллов был выбран и использован метод Бриджмена, который отличается от других методов возможностью получать сравнительно большие однородные кристаллы хорошего качества при относительно не сложном технологическом процессе. Для выращивания кристаллов поликристаллические слитки твердых растворов предварительно измельчали и загружали в кварцевые ампулы (рисунок 2.3). Перед загрузкой компонентов ампулы проходили химико-термическую обработку по методике. Ампулы были двойными для предохранения соединений от окисления на воздухе в случае нарушения целостности внутренней ампулы (рисунок 2.3, б). Внутренняя ампула вакуумировалась до остаточного давления $\sim 10 - 3$ Па, после чего ее отпаивали от вакуумной установки и помещали во вторую кварцевую ампулу, которая имела больший диаметр, и ее также вакуумировали до аналогичного давления (рисунок 2.3, в). Внутренняя ампула имела небольшую конусность и заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки (диаметр ампулы составлял – 16 мм, длина – 140 мм) (рисунок 2.3, г). К наружной ампуле снизу приваривался кварцевый стержень, служивший держателем (рисунок 2.3, д). Поэтапная схема подготовки ампул для выращивания монокристаллов твердых растворов методом Бриджмена представлена на рисунке 2.3.

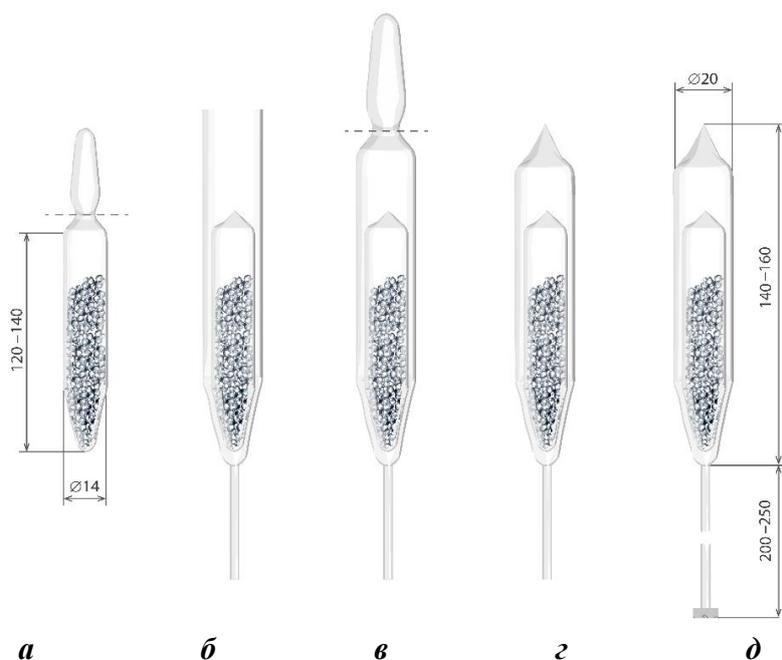
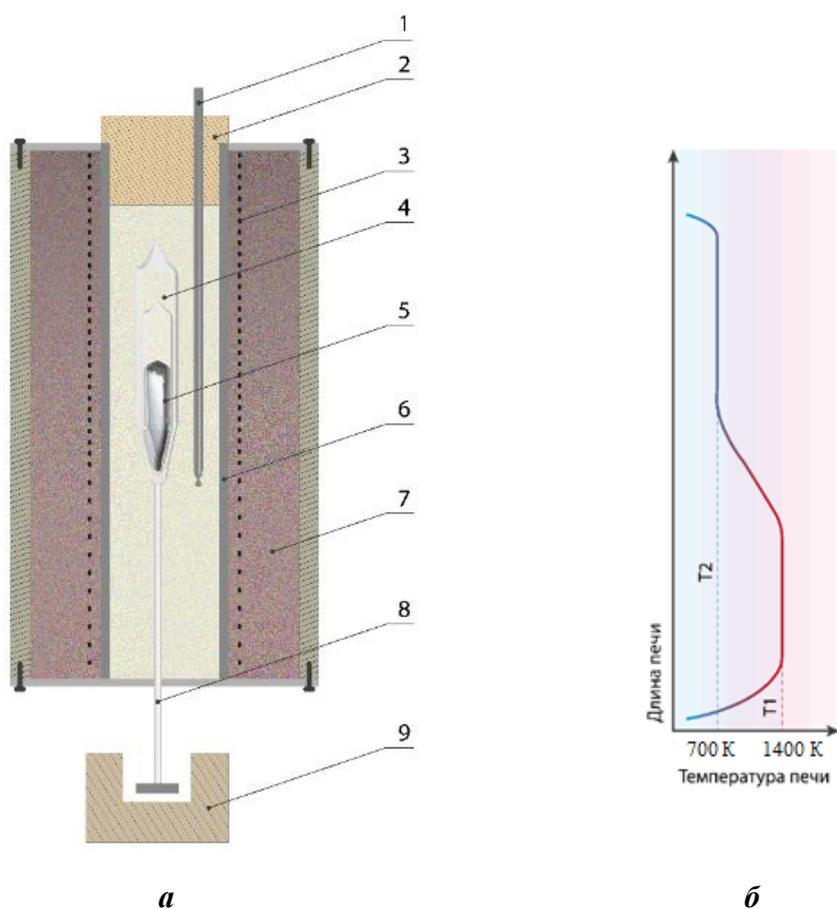


Рисунок 2.3 – Схема подготовки ампул для выращивания монокристаллов



- 1 – термопара; 2 – пробка из шамотного кирпича; 3 – нагреватель;
 4 – двойная кварцевая ампула; 5 – навеска исходных компонентов;
 6 – алундовая труба; 7 – теплоизоляция; 8 – штوك ампулы; 9 – вибратор

Рисунок 2.4 – Печь для роста кристаллов (а) и ее температурный профиль (б)

Монокристаллы выращивались в однозонной горизонтальной печи, схематически разрез и температурный градиент которой изображены на рисунке 2.4.

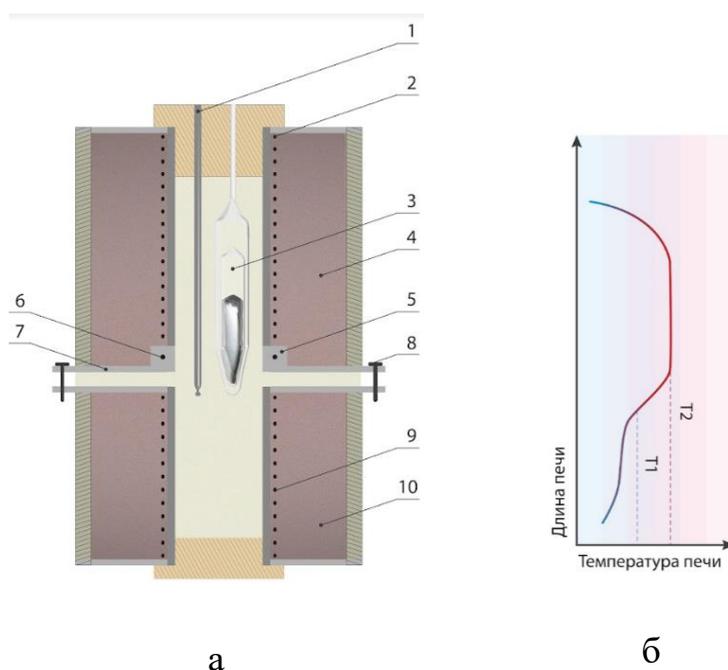
Ростовая печь состоит из высокотемпературной зоны, куда входит нагреватель 3, с помощью которого создается температурное поле согласно предварительно подобранному по диаграмме состояния температурному профилю. Поскольку температура плавления соединений достаточно высока, температурный профиль печи по всей длине ампулы должен быть таким, чтобы не создавалось большого температурного градиента вдоль расплава, что может негативно сказаться на качестве монокристаллов (рисунок 2.4, б). Поэтому в качестве нагревателя использовалась проволока из высокотемпературного сплава, которую наматывают на алундовую трубку 6. Трубку с нагревателем помещали внутрь цилиндрического корпуса, сделанного из асбоцемента 7, и засыпали теплоизолирующей засыпкой (прокаленный оксид алюминия). Температуру в печи контролировали с помощью термопары 1. Регулировку и стабилизацию температуры в печи осуществляли с помощью прецизионного программного терморегулятора, который позволяет поддерживать температуру в необходимом диапазоне.

При нагревании ампулы с шихтой в термической печи применялось вибрационное перемешивание расплава с помощью электромагнитного вибратора, установленного под печью. Вибрационное перемешивание необходимо для увеличения скорости роста монокристаллов, удаления из расплава газовых компонентов, улучшения распределения примеси как по длине кристалла, так и в радиальном направлении. С помощью вибрационного перемешивания хорошо контролируется температурный градиент на границе раздела «расплав – кристалл», что положительно сказывается на качестве выращенных монокристаллов и имеет принципиальное значение для улучшения технологии роста.

Для роста монокристаллов изначально температуру в печи повышали до температуры 1420 К в течение ~ 5 ч и выдерживали при данной температуре 2 ч, с применением вибрационного перемешивания. По истечении времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры печи со скоростью $\sim 2-3$ К/ч до полного затвердевания расплава. После чего для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1100 К в течение 400 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр ~ 16 мм и длину ~ 40 мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

2.2.3 Выращивание монокристаллов In_2S_3 , FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 методом Бриджмена-Стокбаргера

Для выращивания монокристаллов указанных соединений использовали вертикальный вариант метод Бриджмена-Стокбаргера. Выращивание проводили в вертикальной трехзонной печи, схематический разрез и температурный профиль которой представлены на рисунке 2.5.



- 1 – термопара; 2 – нагреватель верхней зоны; 3 – ампула с расплавом;
4 – корпус верхней зоны с теплоизолирующей засыпкой; 5 – дополнительный нагреватель;
6 – корпус дополнительного нагревателя; 7 – воздушный зазор;
8 – винт регулировки воздушного зазора; 9 – нагреватель нижней зоны;
10 – корпус нижней зоны с теплоизолирующей засыпкой

Рисунок 2.5 – Схема установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера (а) и ее температурный профиль (б)

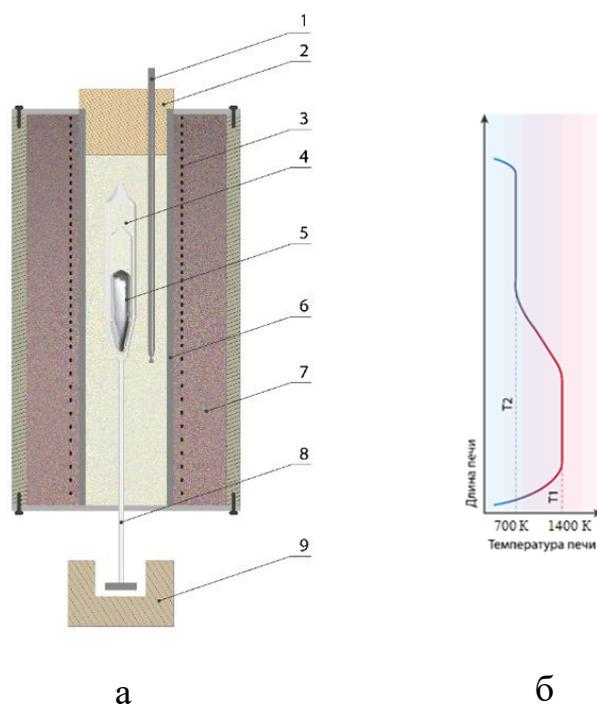
Полученные двухтемпературным методом поликристаллические слитки загружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. После вакуумирования ампулу размещали в верхней зоне, где температуру поддерживали ≈ 1420 К, в зоне отжига ≈ 920 К. Ампулу опускали в печь со скоростью $\approx 0,18$ мм/ч при градиенте температуры ≈ 40 К/см. Затем подбирали условия формирования затравки путем опускания ампулы ≈ 7 мм и

проводили ее рекристаллизационный отжиг в течение 48 ч. После кристаллизации всего расплава проводили гомогенизирующий отжиг полученных кристаллов при 720 К в течение 150 ч. Для стабилизации кубической модификации монокристаллов указанных соединений проводили их закалку в ледяной воде.

Полученные монокристаллы имели диаметр ≈ 20 мм и длину ≈ 35 мм.

2.2.4 Выращивание монокристаллов FeIn_2Se_4

Монокристаллы FeIn_2Se_4 выращивали направленной кристаллизацией расплава в вертикальной однозонной печи с заданным градиентом температуры (вертикальный вариант метода Бриджмена) (рисунок 2.6).



- 1 – термопара; 2 – пробка из шамотного кирпича; 3 – нагреватель;
 4 – двойная кварцевая ампула; 5 – навеска исходных компонентов; 6 – алундовая труба;
 7 – теплоизоляция; 8 – штوك ампулы; 9 – вибратор

Рисунок 2.6 – Схема установки для выращивания из расплава методом Бриджмена (а) и ее температурный профиль (б)

Взятые в стехиометрических соотношениях элементарные компоненты ($\text{FeIn}_2\text{Se}_4 = 1:2:4$) в количестве ~ 25 г загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем, который присоединяли к вибратору. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое ускоряет образование соединения и препятствует взрыву ампул. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до $1000 - 1020$ К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до ~ 1230 К и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы FeIn_2Se_4 имели диаметр ≈ 14 мм и длину ≈ 40 мм [20, 27].

ГЛАВА 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, $A^I B_5^{III} C_8^{VI}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1 Микрорентгеноспектральный анализ

Состав выращенных монокристаллов и твердых растворов на их основе определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа *Stereoscan 360*. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр *AVALON 8000*. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Сущность микрорентгеноспектрального анализа заключается в бомбардировке образца микроскопического объема фокусированным электронным пучком и анализе рентгеновских волн, возбужденных и испущенных различными видами элементов [28, 29]. Он используется для идентификации элементов и количественного анализа элементного состава. Этот метод включает использование первичного рентгеновского излучения, который, падая на образец, выбивает электроны из внутренней оболочки атомов, создавая вакансии, которые могут быть заполнены с оболочек большей энергии, что формирует определенный спектр рентгеновского излучения для каждого из составных химических элементов образца. Рентгеновское излучение, создаваемое заполнением электронами вакансий с K -оболочки называют K -излучением, с L -оболочки – L -излучением. Рентгеновское излучение будет отличаться величиной энергетического перехода электрона при заполнении вакансии, созданной определенным типом излучения. Если вакансия заполняется электроном с соседней оболочки, излучаемое при этом рентгеновское излучение определяется как α -излучение, если электрон, заполняющий, смещается на две оболочки – как β и т. д. Известно, что для каждого элемента характерно наличие нескольких линий. Для K -серии, это главным образом K_α и K_β линии, для L -серии это линии L_α -, L_β -, L_γ - линии. Излучение от образца регистрируется полупроводниковым детектором для превращения его в электронный сигнал, который обрабатывается ЭВМ и дает информацию о химическом составе исследуемого образца.

Данные микрозондовых рентгеноспектральных измерений монокристаллов FeIn_2Se_4 показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах $\text{Fe}:\text{In}:\text{Se} = 13,76 : 29,42 : 56,82$ согласуется с заданным составом в исходной шихте $\text{Fe}:\text{In}:\text{Se} = 14,29 : 28,57 : 57,14$.

Результаты микрозондовых рентгеноспектральных измерений представлены в таблицах 3.1–3.5.

Таблица 3.1 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Состав, x	Mn, ат. %		Fe, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1,0	14,12	14,29	-	-		28,57		57,14
0,8	11,30	11,43	2,92	2,86	28,66	28,57	57,12	57,14
0,6	8,44	8,57	5,90	5,72	28,47	28,57	57,19	57,14
0,5	7,36	7,15	7,03	7,14	28,63	28,57	56,98	57,14
0,4	5,59	5,72	8,70	8,57	28,51	28,57	57,20	57,14
0,2	2,77	2,86	11,60	11,43	28,63	28,57	57,00	57,14
0,0	-	-	13,94	14,29	28,34	28,57	57,71	57,14

Таблица 3.2 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Состав, x	Fe, ат. %		Ag, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
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

Таблица 3.3 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Состав, x	Fe, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
0,0	14,10	14,29	28,27	28,57	57,68	57,14
0,2	11,98	12,12	30,53	30,30	57,49	57,58
0,4	9,53	9,68	32,58	32,26	57,89	58,06
0,6	6,73	6,90	34,88	34,48	58,39	58,62
0,8	3,56	3,70	37,30	37,04	59,14	59,26
1,0	-	-	39,75	40,00	60,25	60,00

Таблица 3.4 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Состав, x	Fe, ат. %		Cu, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
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	7,59	3,30	3,43	31,87	32,00	57,13	56,98
0,5	4,76	4,91	4,76	4,66	33,34	33,24	57,14	57,19
0,7	2,52	2,39	5,89	6,12	34,45	34,69	57,14	56,8
0,9	0,75	0,82	6,77	6,45	35,34	35,71	57,14	57,02
1,0	–	–	7,15	6,95	35,71	35,82	57,14	57,23

Таблица 3.5 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

Состав, x	Mn, ат. %		Ag, ат. %		In, ат. %		S, ат. %	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.
1,0	14,29	14,12	–	–	28,57	28,20	57,14	57,68
0,9	11,69	11,82	1,30	1,21	29,87	29,35	57,14	57,63
0,7	7,69	7,57	3,30	3,45	31,87	32,04	57,14	56,94
0,6	6,12	5,92	4,08	4,22	32,65	32,48	57,14	57,38
0,5	4,76	4,91	4,76	4,66	33,34	33,24	57,14	57,19
0,2	1,58	1,67	6,35	6,23	34,92	34,69	57,14	57,41
0,1	0,75	0,72	6,77	6,84	35,34	35,43	57,14	57,00
0,0	–	–	7,14	7,06	35,71	35,43	57,14	57,00

Из представленных результатов видно, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетным составом в исходной шихте. Стоит отметить, что не наблюдается значительных отклонений составов в разных точках монокристаллов, что свидетельствует об их локальной однородности.

3.2 Определение кристаллической структуры и параметров элементарной ячейки

Рентгеноструктурный (рентгенофазовый) анализ используется для определения фазового состава и кристаллической структуры исследуемых твердых растворов. Основан данный метод на дифракции рентгеновских лучей на объектах, размеры которых соизмеримы с длиной волны падающего излучения. Теория дифракции рентгеновских лучей основывается на формуле Вульфа-Брэгга (3.1), описывающей условие усиления рентгеновских лучей, рассеянных на атомных плоскостях кристалла в результате их интерференции [30]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

где θ – угол падения рентгеновских лучей;
 λ – длина волны падающего излучения;
 n – порядок максимума;
 d – межплоскостное расстояние.

Так как в кристаллическом состоянии вещество обладает фиксированным набором межплоскостных расстояний d , то по формуле Вульфа-Брэгга положение дифракционного максимума можно задать только углом падения рентгеновского излучения и его длиной волны. Если длина волны постоянна, а изменяется только $\sin\theta$, то появляется возможность снять зависимость дифракционных максимумов от угла падения – дифрактограмму образца. По полученным данным строится таблица зависимости $d(\theta)$.

Анализ зависимости значений межплоскостных расстояний позволяет определить тип кристаллической решетки и индексы атомных плоскостей (HKL), соответствующих дифракционным рефлексам. Однако более простым способом определения типа кристаллической структуры является сравнение полученных таблиц межплоскостных расстояний с данными баз порошковой дифракции, например базы *Joint Committee Powder Diffraction Standard – JCPD*.

Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с графитовым монохроматором. Для чего выращенные образцы предварительно растирали в яшмовой ступке с последующим отжигом в вакууме при температуре 700 К в течение 2 ч. Отжиг необходим для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов. Для проведения исследований и получения более точных результатов измерения проводились с изменением значений двойных углов отражения 2θ со скоростью 0,5 град/мин.

Такие условия измерений повышали разрешения дифракционных максимумов и тем самым увеличивалась точность определяемых параметров. Процесс измерения интенсивности рентгеновского излучения проводился в автоматическом режиме с компьютерным управлением по заданной программе и записью рентгенограмм с сохранением полученных данных с целью дальнейшей их обработки. На начальном этапе записанные рентгенограммы обрабатывались с применением специализированного программного обеспечения, которое позволяло провести первичный анализ полученных данных и построить дифрактограммы.

По полученным дифрактограммам определялись значения двойных углов скольжения и индексы Миллера (HKL) для всех дифракционных максимумов. Определение индексов (HKL) и углов отражения для дифракционных максимумов необходимо для составления ряда отношений Q . Ряд отношений Q для всех линий дифрактограммы в порядке возрастания углов отражения представляет собой строго определенный ряд чисел, различный для решеток разного типа. Для кубической сингонии отношения квадратов синусов углов отражения для разных линий дифрактограммы равны соответствующему отношению сумм квадратов индексов и, следовательно, отношению целых чисел (3.2). Задача индирования сводится к тому, чтобы найти значения $\sin^2\theta$ для всех дифракционных максимумов и сопоставить ряд отношений Q (3.2) с известными данными:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_k^2 + K_k^2 + L_k^2} = Q. \quad (3.2)$$

С помощью картотеки международного центра дифракционных данных (*International Center for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ICDD JCPDS*) были индированы дифрактограммы и определена кристаллическая структура выращенных соединений. По проиндированным дифрактограммам рассчитывались параметры элементарной ячейки. Для расчета использовался метод наименьших квадратов (3.3):

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.3)$$

где h, k, l – индексы Миллера;

λ – длина волны рентгеновского излучения.

Относительная погрешность в определении параметров элементарных ячеек полученных соединений не превышала $\pm 0,05\%$. Использование описанной последовательности проведения рентгенофазового анализа и обработки результатов измерений давало результаты, которые в дальнейшем служили основой для выработки последующей стратегии исследования полученных образцов с целью изучения других характеристик.

3.2.1 Структура и параметры элементарной ячейки FeIn_2Se_4

Дифрактограмма тройного халькогенида FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 представлена на рисунке 3.1. Видно, что на указанной дифрактограмме присутствуют индексы отражения, характерные для гексагональной структуры. По измеренным значениям углов дифракции по формулам (3.2) и (3.3) методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки для FeIn_2Se_4 , которые равны: $a = 4,007 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $c = 39,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$ [31–35].

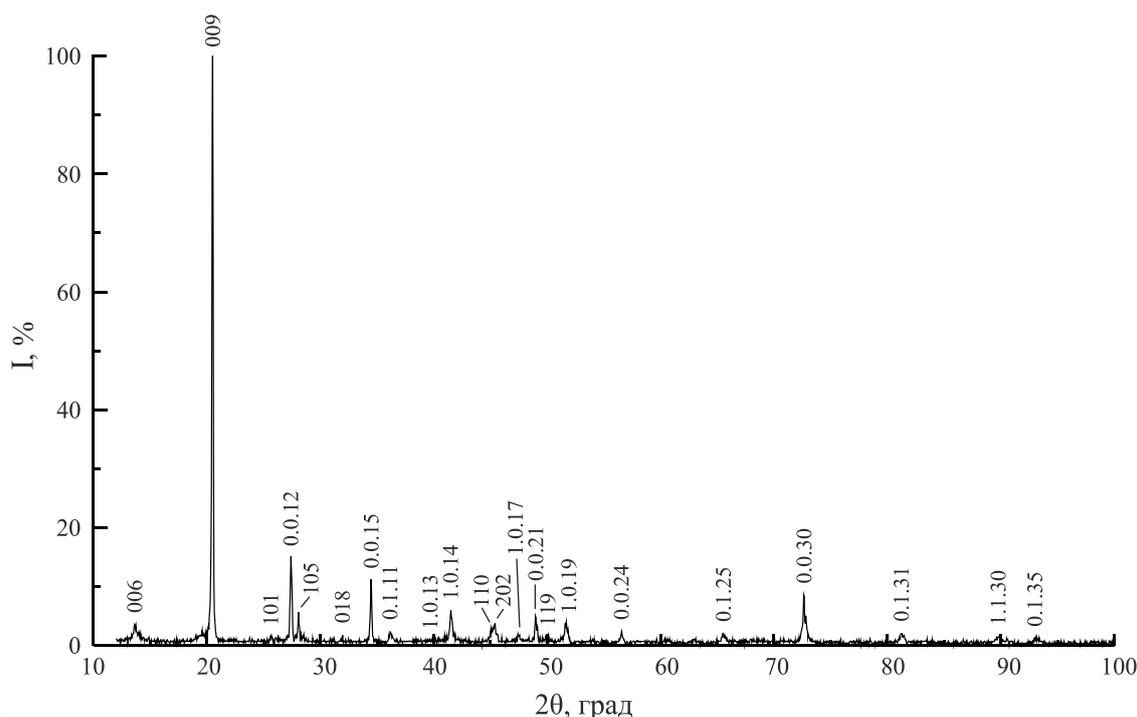


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма халькогенида FeIn_2Se_4

Разрешение высокоугловых линий на дифрактограмме халькогенида FeIn_2Se_4 свидетельствует о равновесности полученного монокристалла.

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для указанных халькогенидов даны в таблице 3.6. Там же приведены рассчитанные значения указанных величин.

Таблица 3.6 – Результаты рентгеновского анализа соединения FeIn_2Se_4

$2\theta_{\text{эксп.}}$, град	$2\theta_{\text{расч.}}$, град	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
13,64	13,61	6,4900	6,5000	4	006
20,50	20,48	4,2950	4,3320	100	009
25,67	25,70	3,4673	3,4634	3	101
27,43	27,41	3,2487	3,2510	15	0.0.12
28,08	28,10	3,1750	3,1728	6	105
31,65	31,62	2,8245	2,8271	2	018
34,50	34,48	2,5974	2,5989	12	0.0.15
36,21	36,19	2,4786	2,4799	3	1.0.11
39,65	39,67	2,2711	2,2701	2	1.0.13
41,51	41,53	2,1735	2,1726	6	1.0.14
45,09	45,22	2,0090	2,0035	3	110
45,39	45,42	1,9964	1,9952	4	1.0.16
47,46	47,46	1,9140	1,9140	2	1.0.17
49,00	48,99	1,8574	1,8578	5	0.0.21
50,09	50,12	1,8194	1,8186	2	119
51,69	51,69	1,7669	1,7669	4	1.0.19
56,59	56,58	1,6250	1,6252	2	0.0.24
65,53	65,64	1,4217	1,4211	2	1.0.25
72,66	72,65	1,3001	1,3002	9	0.0.30
81,27	81,25	1,1828	1,1830	2	1.0.31
89,85	89,85	1,0907	1,0907	2	1.1.30
93,10	93,08	1,0610	1,0612	1	1.0.35

Как видно из таблицы 3.6, имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными данными, что свидетельствует о равновесности и однородности выращенных монокристаллов.

3.2.2 Структура и параметры элементарной ячейки $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Дифрактограммы соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ представлены на рисунках 3.2–3.6. Видно, что на дифрактограммах как соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 , так и на дифрактограммах твердых растворов присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов.

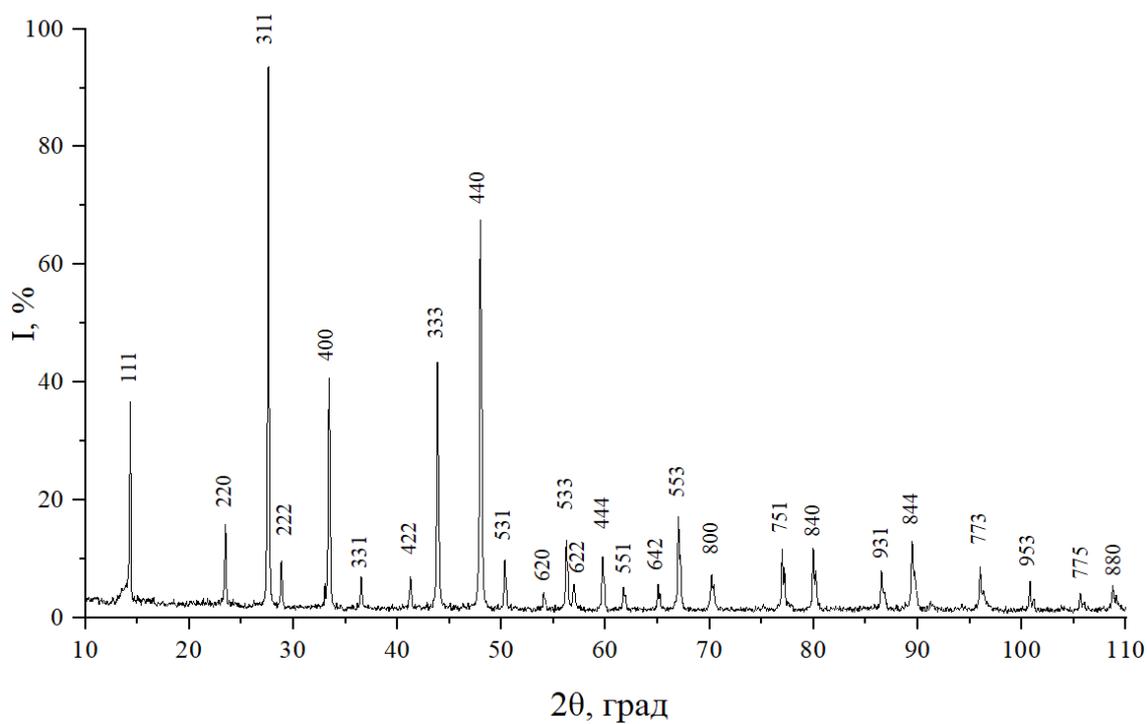


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма соединения MnIn_2S_4

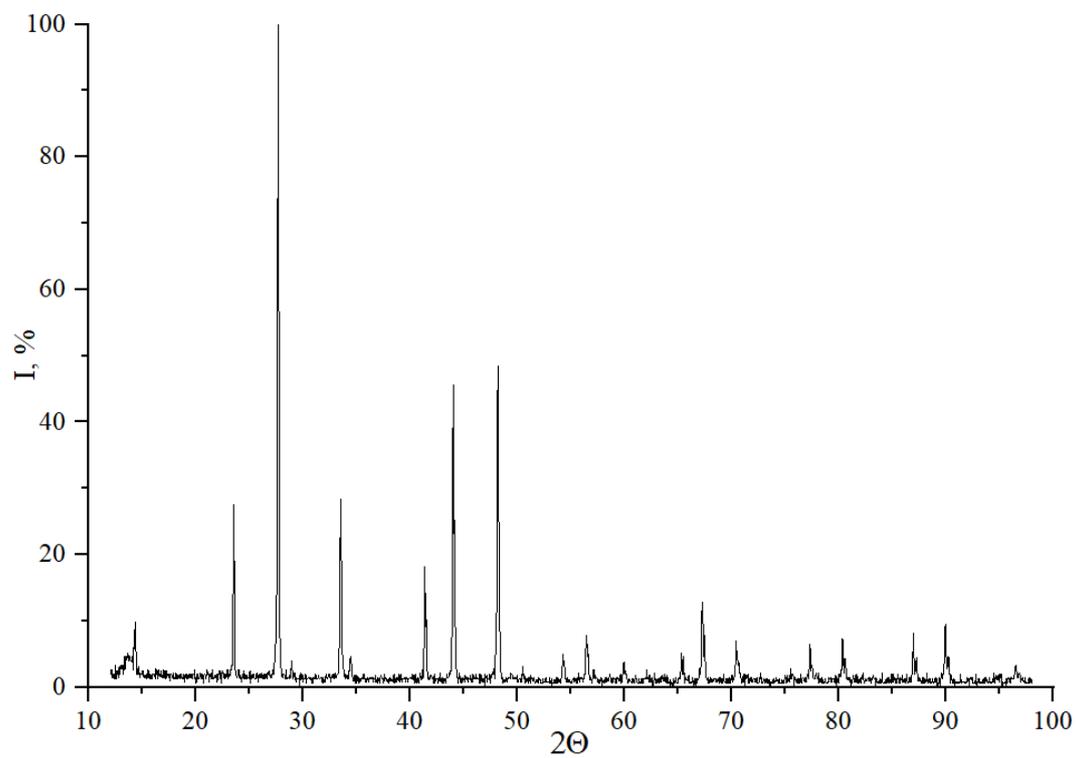


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма твердого раствора $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{In}_2\text{S}_4$

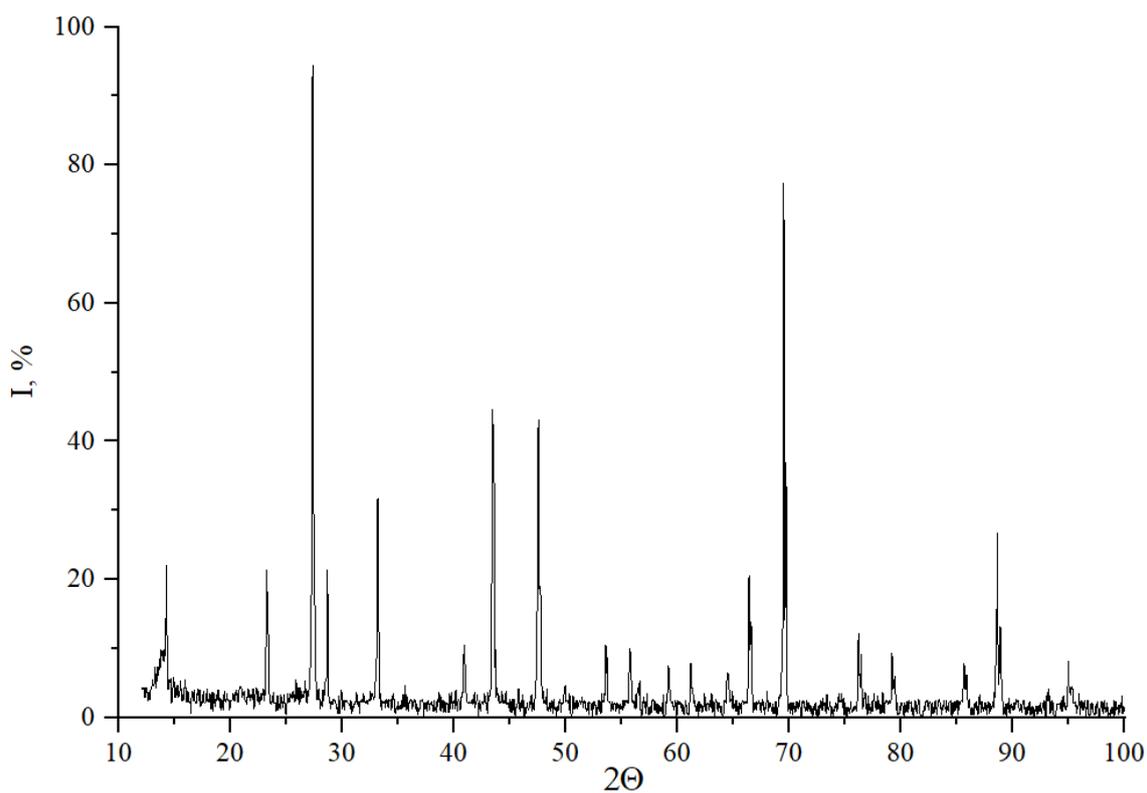


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма твердого раствора $Mn_{0,5}Fe_{0,5}In_2S_4$

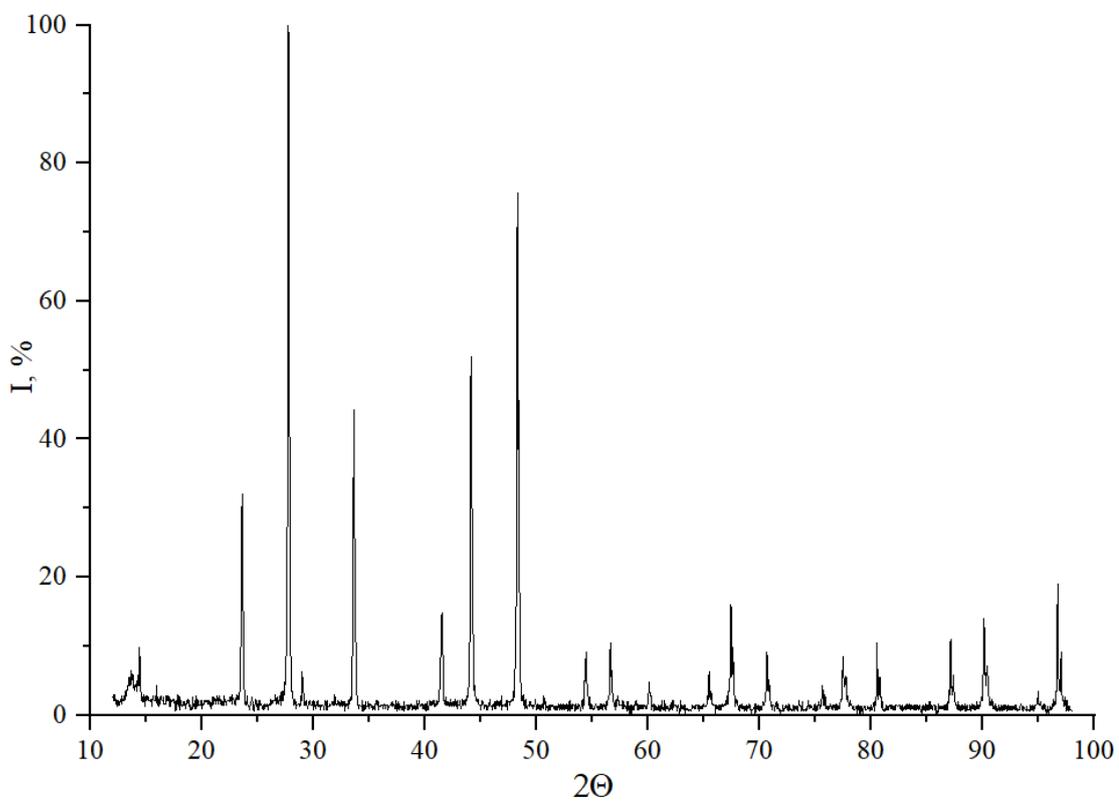


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма твердого раствора $Mn_{0,4}Fe_{0,6}In_2S_4$

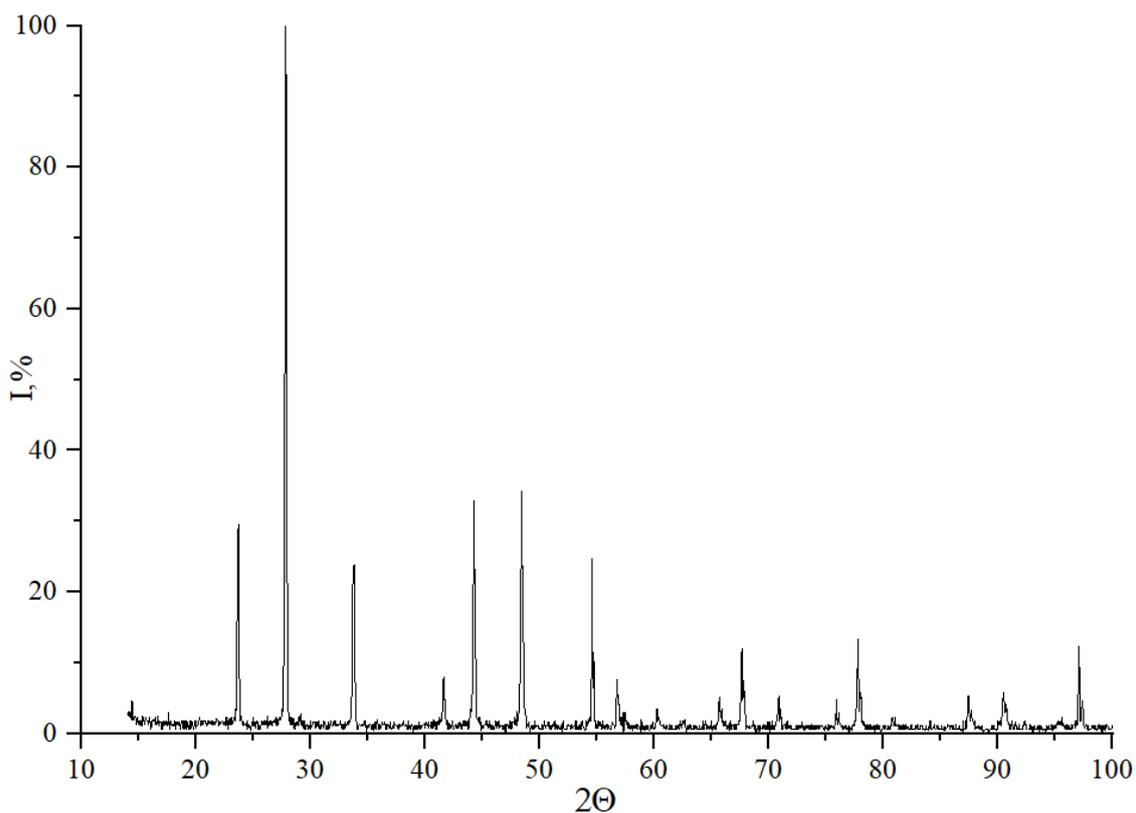


Рисунок 3.6 – Дифрактограмма твердого раствора $\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$

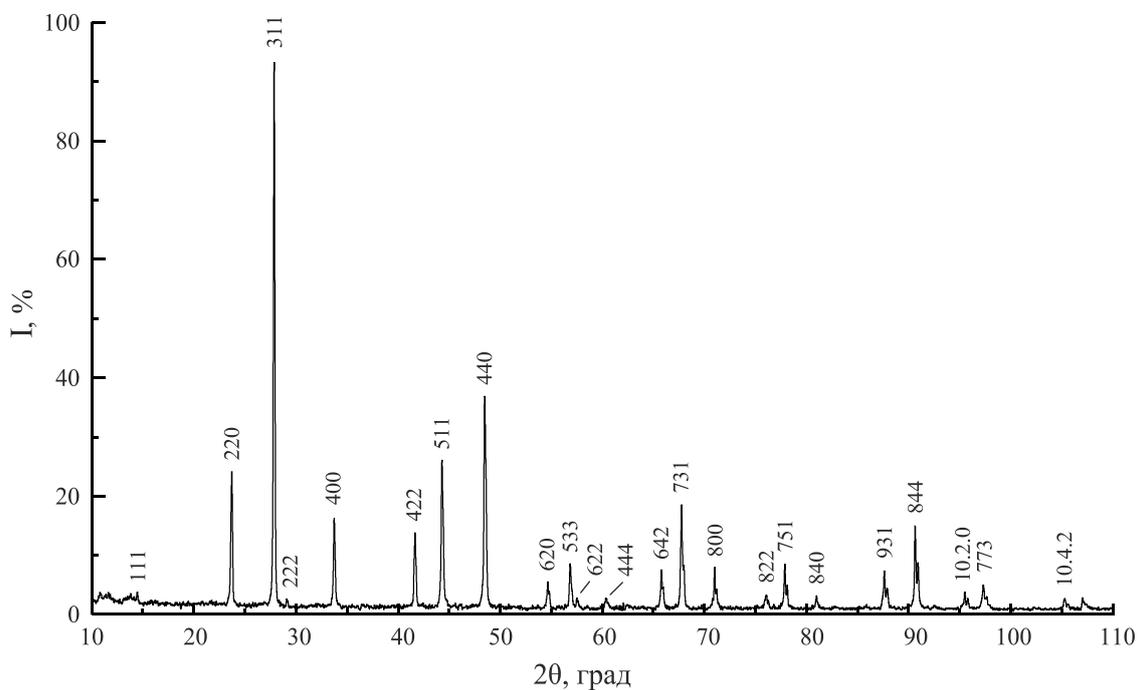


Рисунок 3.7 – Дифрактограмма соединения FeIn_2S_4

Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по выражению (3.1), равны: для кристаллов MnIn_2S_4 – $a = 10,722 \pm 0,005 \text{ \AA}$, для FeIn_2S_4 – $a = 10,612 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки представлена на рисунке 3.8.

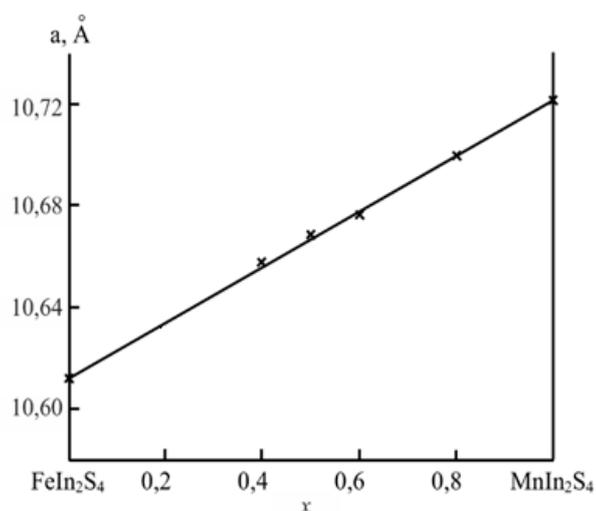


Рисунок 3.8 – Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки (a) для твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$

Изменение указанных параметров с составом x осуществляется в соответствии с законом Вегарда (рисунок 3.8) и описывается следующим соотношением:

$$a = 10,612 + 0,110 \cdot x.$$

3.2.3 Структура и параметры элементарной ячейки $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$

Дифрактограммы тройных соединений $FeIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердых растворов $(FeIn_2S_4)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$ представлены на рисунках 3.9–3.15. Как видно из представленных рисунков, на дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов.

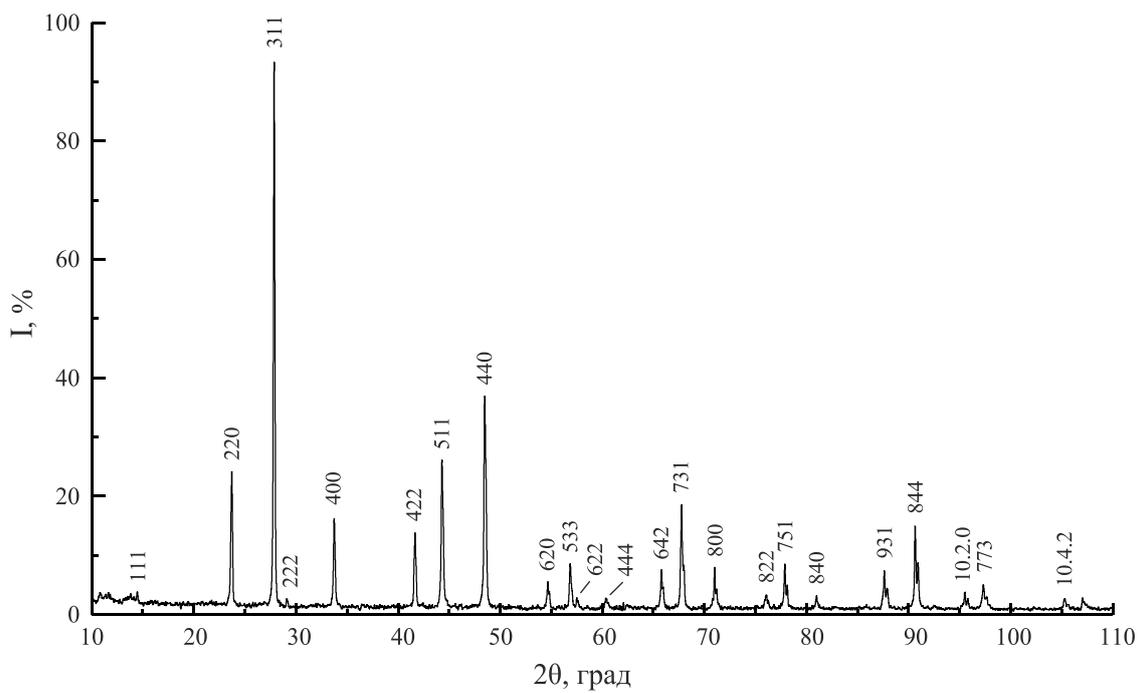


Рисунок 3.9 – Дифрактограмма соединения FeIn_2S_4

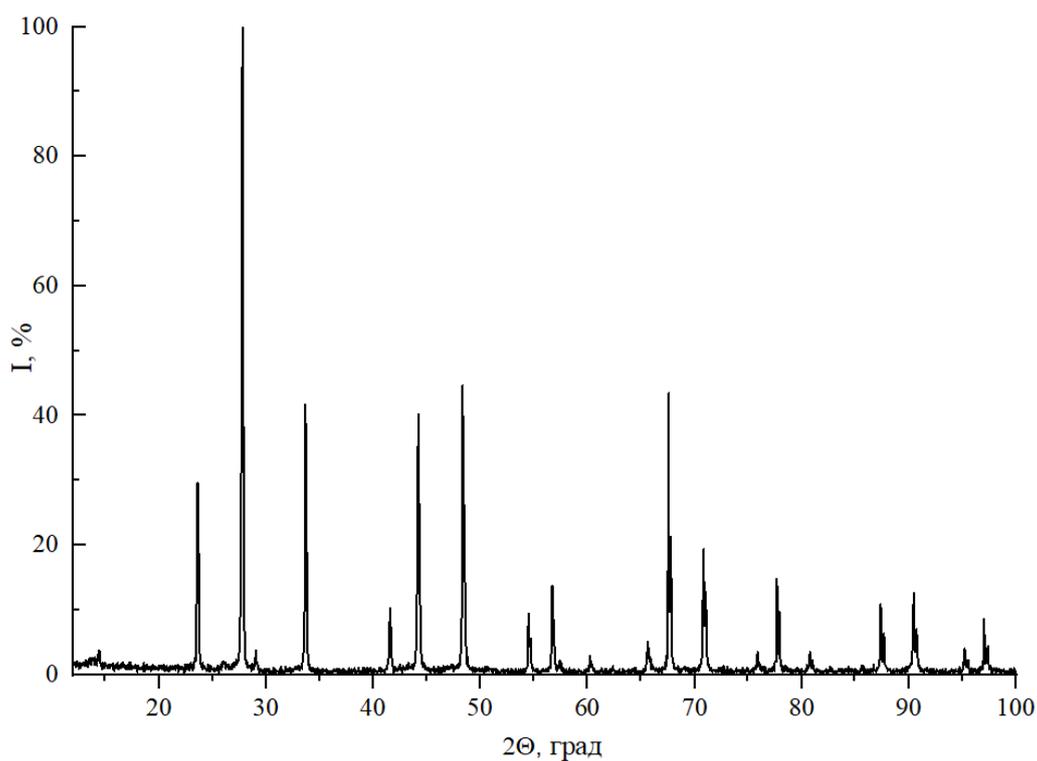


Рисунок 3.10 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.9} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.1}$

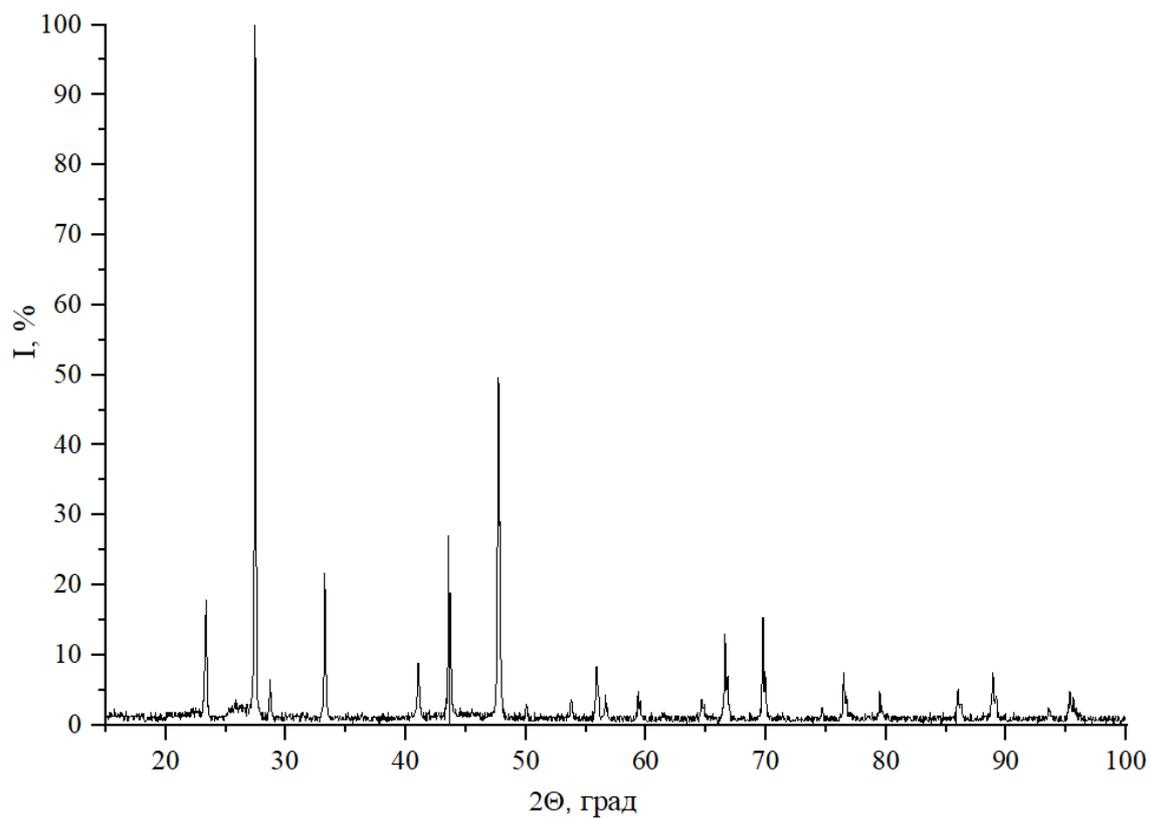


Рисунок 3.11 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,7} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,3}$

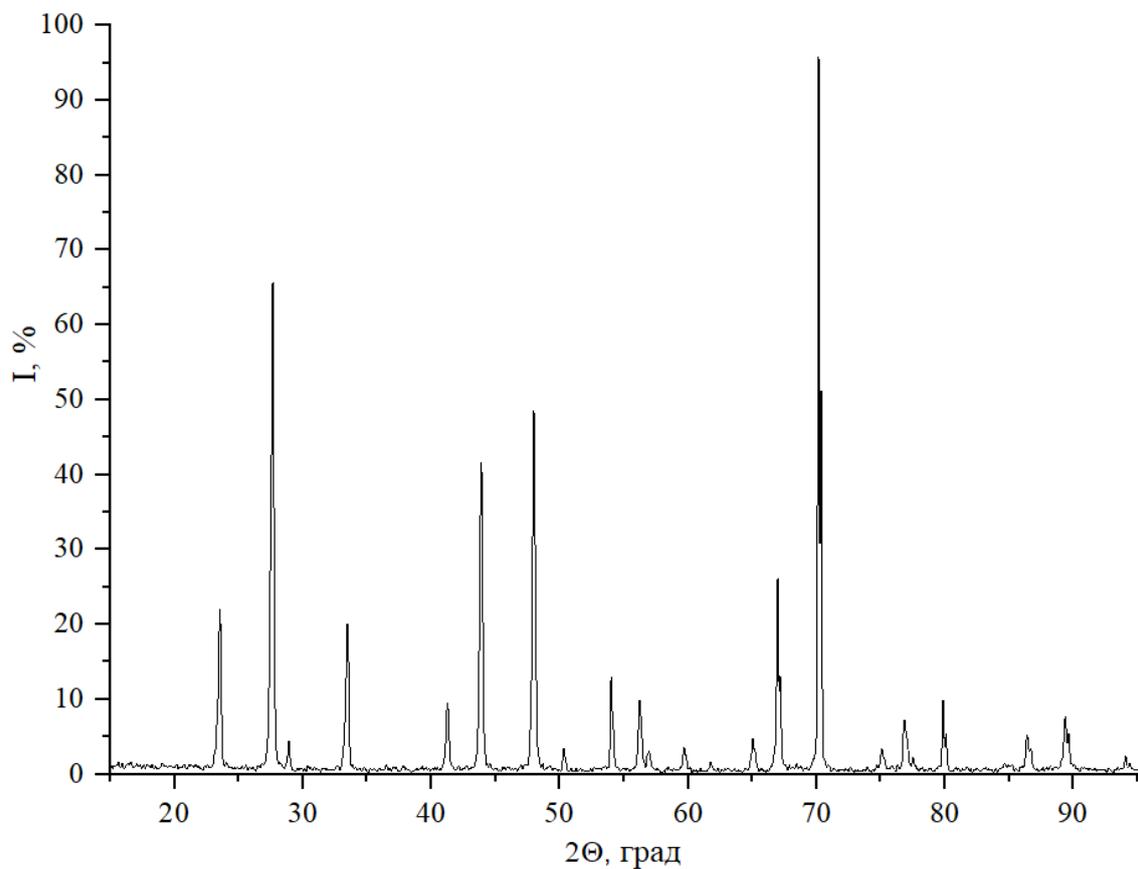


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$

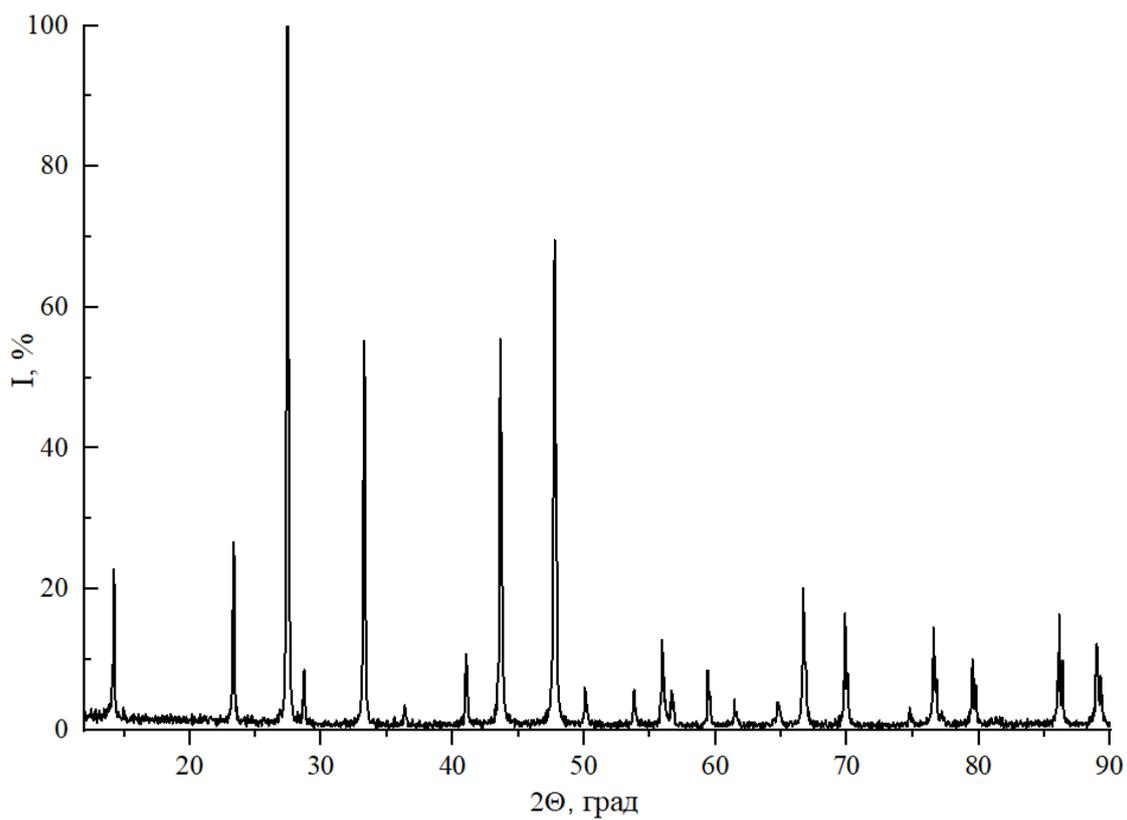


Рисунок 3.13 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,3} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,7}$

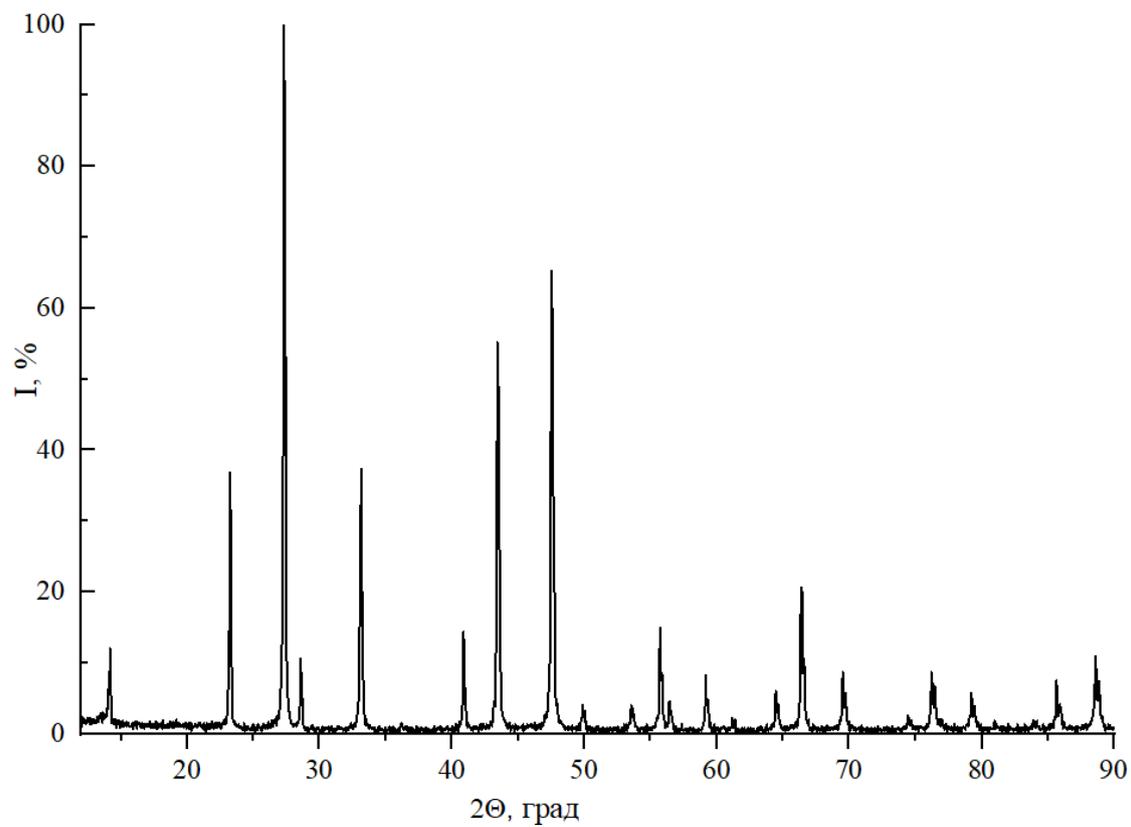


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,2} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,8}$

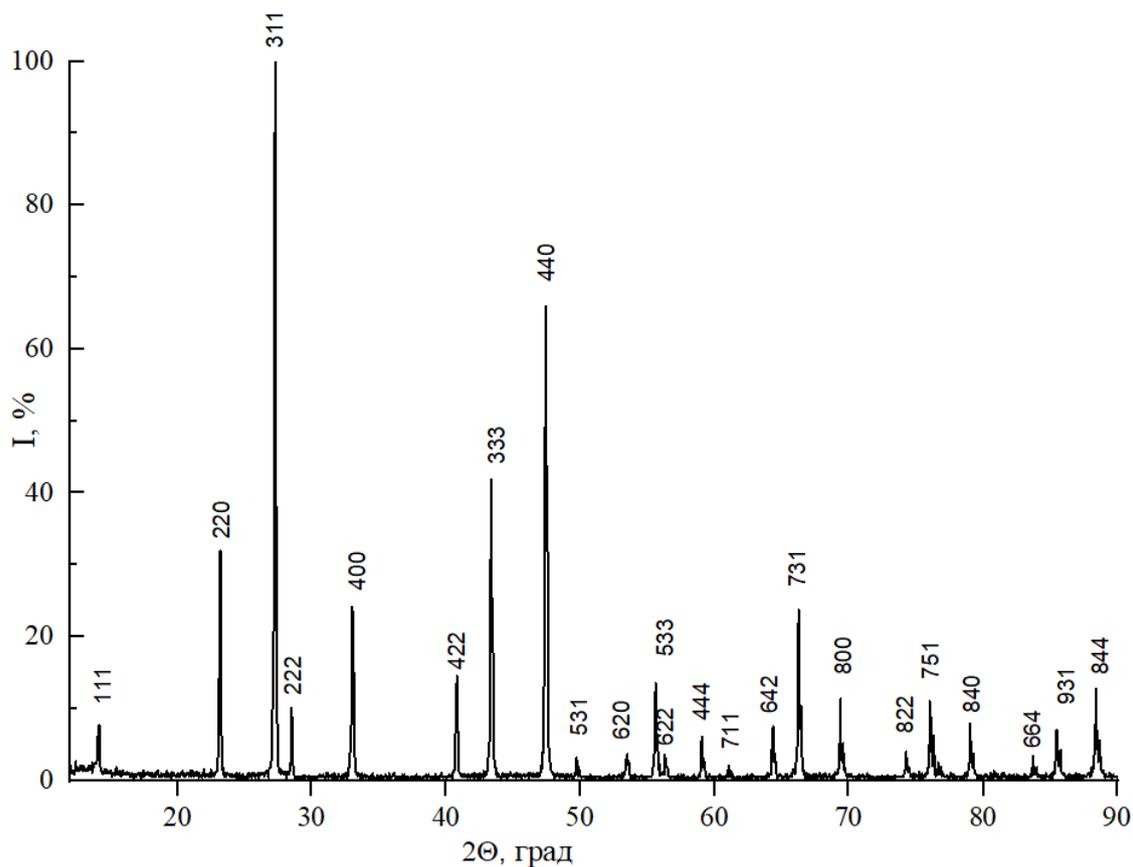


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма соединения AgIn_5S_8

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для тройных соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ приведены в таблицах 3.7–3.13. Там же даны рассчитанные значения указанных величин.

Таблица 3.7 – Результаты рентгеновского анализа соединения FeIn_2S_4

$2\theta_{\text{эксп.}}$, град	$2\theta_{\text{расч.}}$, град	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,44	14,44	6,1282	6,1268	4,1	111
23,69	23,69	3,7523	3,7519	24,2	220
27,87	27,86	3,1985	3,1996	100	311
29,12	29,13	3,0638	3,0634	2,7	222
33,75	33,76	2,6534	2,6530	16,2	400
41,65	41,66	2,1665	2,1662	13,8	422
44,31	44,32	2,0423	2,0425	26,0	511
48,48	48,48	1,8760	1,8760	36,9	440
54,67	54,65	1,6774	1,6778	5,6	620
56,85	56,84	1,6182	1,6183	8,6	533
57,55	57,56	1,5998	1,6001	2,9	622

60,38	60,38	1,5317	1,5317	2,8	444
65,78	65,80	1,4184	1,4181	7,6	642
67,78	67,77	1,3814	1,3816	18,6	731
71,01	71,00	1,3263	1,3265	8,0	800
76,03	76,03	1,2506	1,2506	3,3	822
77,88	77,89	1,2255	1,2254	8,5	751
80,97	80,96	1,1864	1,1865	3,2	840
87,63	87,64	1,1125	1,1124	7,4	931
90,64	90,66	1,0833	1,0831	14,9	844
95,51	95,50	1,0405	1,0406	3,9	10.2.0
97,32	97,32	1,0259	1,0259	5,0	773

Таблица 3.8 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,9}·(AgIn₅S₈)_{0,1}

2θ _{эксп.} , Град	2θ _{расч.} , Град	d _{эксп.} , Å	d _{расч.} , Å	I/I ₀ , %	hkl
14,39	14,41	6,15	6,14	4	111
23,63	23,64	3,760	3,70	28	220
27,78	27,80	3,3066	3,3063	100	311
29,04	29,06	3,0721	3,0744	3	222
33,67	33,68	2,6588	2,6587	38	400
41,56	41,56	2,1709	2,1709	10	422
44,20	44,21	2,0467	2,0469	38	511
48,36	48,37	1,8805	1,8806	40	440
54,52	54,52	1,6817	1,6817	9	620
56,70	56,70	1,6218	1,6218	13	533
57,42	57,42	1,6034	1,6034	2	622
60,23	60,25	1,5350	1,5347	3	444
65,63	65,63	1,4213	1,4213	5	642
67,58	67,60	1,3850	1,3847	38	731
70,84	70,81	1,3291	1,3295	18	800
75,86	75,83	1,2531	1,2534	3	822
77,68	77,68	1,2282	1,2282	14	751
80,76	80,76	1,1889	1,1889	3	840
87,39	87,39	1,1150	1,1150	9	931
90,46	90,41	1,0850	1,0854	12	844
95,21	95,21	1,0429	1,0429	4	10.2.0
97,03	97,03	1,0282	1,0282	8	773

Таблица 3.9 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,7} (AgIn₅S₈)_{0,3}

2θ _{эксп.} , град	2θ _{расч.} , град	d _{эксп.} , Å	d _{расч.} , Å	I/I ₀ , %	hkl
14,33	14,35	6,12	6,131		111
23,54	23,55	3,783	3,788	32	220
27,64	27,68	3,1639	3,1641	100	311
28,95	28,94	3,2271	3,2259	5	222
33,52	33,54	2,77056	2,7064	19	400
41,42	41,39	2,0836	2,0813	11	422
44,04	44,03	2,2075	2,1987	54	511
48,20	48,18	1,8140	1,8370	50	440
54,29	54,29	1,8198	1,8301	5	620
56,45	56,46	1,7319	1,7219	11	533
59,85	57,17	1,6707	1,6611	4	622
59,97	59,97	1,6818	1,6721	3	444
65,36	65,34	1,5923	1,5813	7	642
67,27	67,29	1,5960	1,5770	14	731
75,48	75,48	1,4969	1,4474	3	822
77,34	77,32	1,4395	1,4339	10	751
80,35	80,36	1,3634	1,3533	3	840
86,96	86,96	1,2357	1,2359	8	931
89,94	89,95	1,2203	1,2207	9	844
94,71	94,72	1,2007	1,2005	12	10.2.0.

Таблица 3.10 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,5} (AgIn₅S₈)_{0,5}

2θ _{эксп.} , град	2θ _{расч.} , град	d _{эксп.} , Å	d _{расч.} , Å	I/I ₀ , %	hkl
23,44	23,45	3,79	3,79	22	220
27,59	27,57	3,231	3,233	67	311
28,82	28,82	3,0951	3,0951	22	222
33,39	33,40	2,68120	2,6814	20	400
41,24	41,22	2,1867	2,1882	10	422
43,85	43,83	2,0624	2,0637	42	511
47,98	47,96	1,8945	1,8952	48	440
50,31	50,30	1,8121	1,8124	4	531
54,04	54,05	1,6960	1,6958	13	620
56,22	56,21	1,6348	1,6350	10	533
56,93	56,91	1,6161	1,6165	3	622

59,70	59,70	1,5475	1,5475	4	444
61,74	61,73	1,5012	1,5014	2	551
65,04	65,04	1,4328	1,4328	5	642
66,97	66,98	1,3961	1,3959	26	731
70,16	70,16	1,3402	1,3402	100	800
76,93	76,94	1,2383	1,2381	2	751
77,55	77,55	1,2299	1,2299	2	662
79,95	79,96	1,1989	1,1988	10	840
86,51	86,52	1,1241	1,1236	5	931
89,48	89,48	1,0943	1,0943	9	844
94,20	94,21	1,0515	1,0514	12	10.2.0
95,99	95,99	1,0366	1,0366	5	773

Таблица 3.11 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,3}·(AgIn₅S₈)_{0,7}

2θ _{эксп.} , град	2θ _{расч.} , град	d _{эксп.} , Å	d _{расч.} , Å	I/I ₀ , %	hkl
14,23	14,23	6,07	6,07	13	111
23,34	23,36	3,65	3,65	17	220
27,47	27,46	3,2441	3,2452	100	311
28,73	28,71	3,1046	3,1067	6	222
33,28	33,27	2,6898	2,6906	19	400
41,03	41,05	2,1979	2,1970	9	422
43,64	43,66	2,0723	2,0714	22	333,511
47,75	47,76	1,9031	1,9027	48	440
50,12	50,10	1,8185	1,8191	3	531
53,80	53,82	1,7024	1,7019	4	620
55,97	55,98	1,6415	1,6412	8	533
56,68	56,68	1,6226	1,6226	4	622
59,43	59,45	1,5539	1,5534	5	444
64,77	64,76	1,4381	1,4383	4	642
66,68	66,69	1,4015	1,4014	12	731
69,83	69,85	1,3457	1,3454	15	800
74,78	74,78	1,2684	1,2684	3	822
76,59	76,60	1,2429	1,2428	7	751
79,61	79,60	1,2032	1,2033	5	840
86,10	86,11	1,1283	1,1282	5	931
88,39	88,38	1,1049	1,1051	10	844
95,25	95,25				10.2.0

Таблица 3.12 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,2}·(AgIn₅S₈)_{0,8}

2θ _{эксп.} , град	2θ _{расч.} ,град	d _{эксп.} , Å	d _{расч.} , Å	I/I ₀ , %	hkl
14,25	14,22	6,21	6,22	7	111
23,32	23,31	3,81	3,81	26	220
27,43	27,41	3,2487	3,2510	100	311
28,67	28,65	3,1110	3,1131	7	222
33,21	33,20	2,6953	2,6961	24	400
40,96	40,96	2,2015	2,2015	12	422
43,58	43,57	2,0750	2,0754	47	333
47,66	47,66	1,9064	1,9064	45	440
49,99	49,99	1,8941	1,8941	5	531
53,72	53,71	1,7048	1,7050	11	620
55,87	55,87	1,6442	1,6442	15	533
56,58	56,56	1,6252	1,6257	5	622
59,33	59,32	1,5563	1,5565	6	444
64,62	64,62	1,4410	1,4410	7	642
66,56	66,55	1,4037	1,4034	18	731
69,68	69,70	1,3483	1,3479	5	800
74,61	74,61	1,2709	1,2709	4	822
76,42	76,42	1,2453	1,2453	9	751
79,40	79,41	1,2058	1,2057	7	840
85,90	85,90	1,1305	1,1305	9	931
88,81	88, 83	1,1008	1,1006	14	844
95,25	95,26	1,0426	1,0425	7	773

Таблица 3.13 – Результаты рентгеновского анализа соединения AgIn₅S₈

2θ _{эксп.} , град	2θ _{расч.} ,град	d _{эксп.} , Å	d _{расч.} , Å	I/I ₀ , %	hkl
14,16	14,16	6,25	6,25	13	111
23,23	23,22	3,83	3,83	42	220
27,30	27,30	3,2639	3,2639	100	311
28,52	28,53	3,1271	3,1259	13	222
33,08	33,07	2,7056	2,7064	44	400
40,80	40,79	2,0836	2,0836	12	422
43,39	43,39	2,1975	2,1987	56	333
47,46	47,46	1,9140	1,9140	63	440
49,79	49,78	1,8298	1,8301	5	531

53,48	53,48	1,7119	1,7119	6	620
55,63	55,62	1,6507	1,6511	24	533
56,33	56,32	1,6318	1,6321	9	622
59,08	59,08	1,5623	1,5623	8	444
61,07	61,07	1,5160	1,5160	3	711
64,33	64,33	1,4469	1,4469	10	642
66,25	66,25	1,4095	1,4095	22	731
69,38	69,38	1,3534	1,3534	6	800
74,28	74,27	1,2757	1,2759	4	822
76,06	76,06	1,2503	1,2503	17	751
79,02	79,03	1,2107	1,2105	10	840
85,48	85,48	1,1349	1,1349	6	931
89,05	88,05	1,1049	1,1051	7	844
93,02	93,03	1,0617	1,0616	3	10.2.0.
94,76	94,77	1,0462	1,0641	7	951
95,35	95,36	1,0417	1,0416	4	10.2.2
99,43	99,44	1,0097	1,0096	3	953

Из представленных таблиц видно, что имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными величинами.

По измеренным значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния исследуемых рефлексов с различными индексами Миллера методом наименьших квадратов по формуле (3.3) определяли 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 .

Изменение указанных параметров с составом x осуществляется в соответствии с законом Vegarda (рисунок 3.16) и описывается следующим соотношением:

$$a = 10,612 + 0,215x.$$

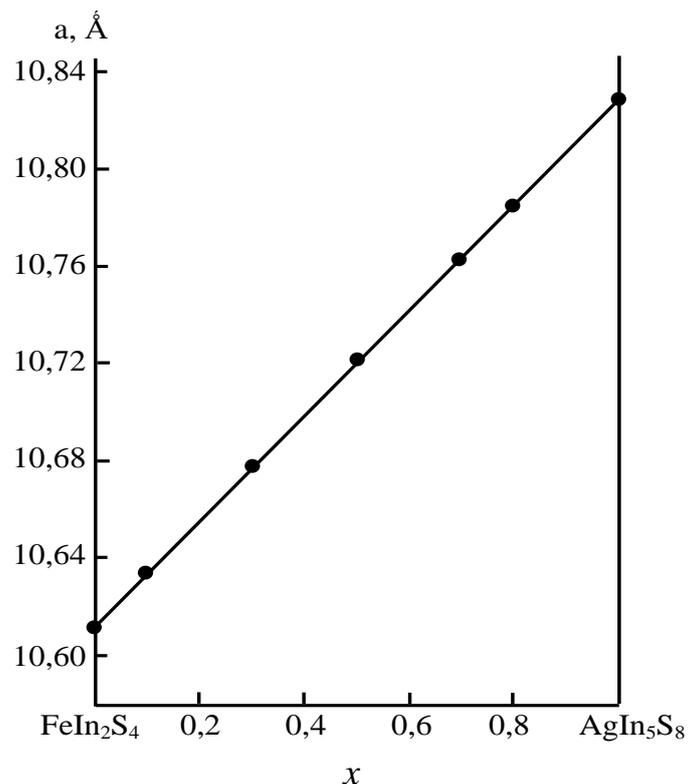


Рисунок 3.16 – Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

3.2.4 Структура и параметры элементарной ячейки $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Дифрактограммы соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$ изображены на рисунках 3.17–3.23.

Видно, что на всех представленных дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов.

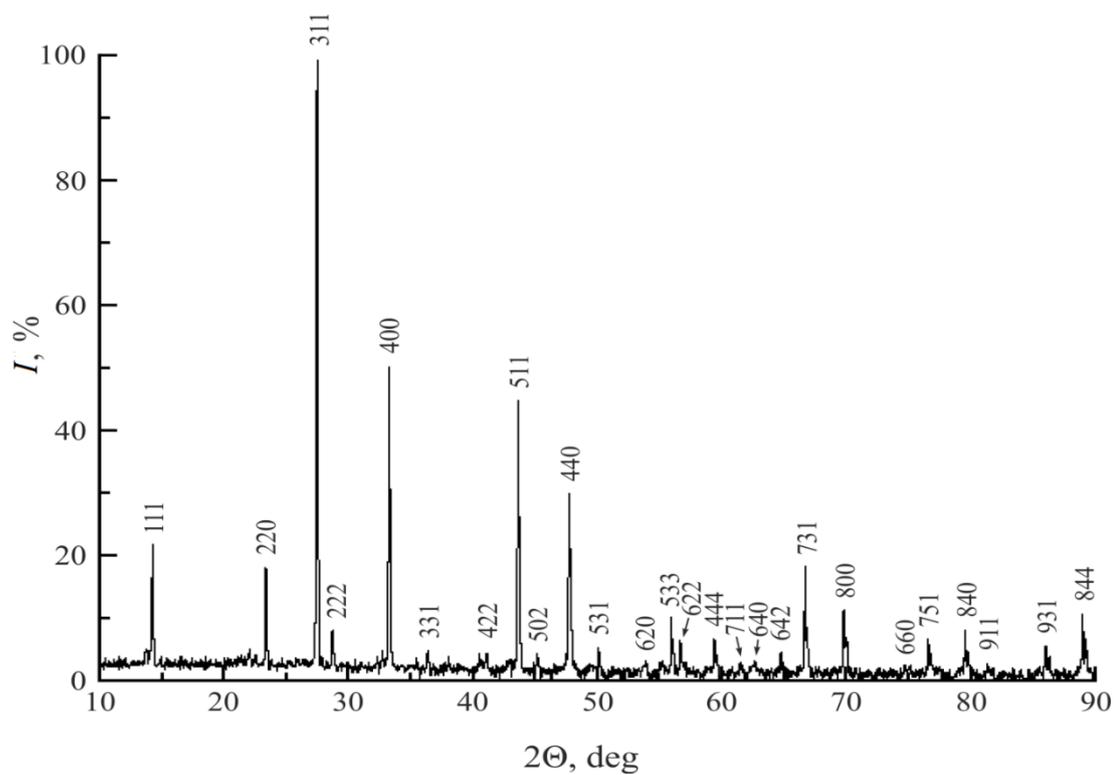


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма соединения In_2S_3

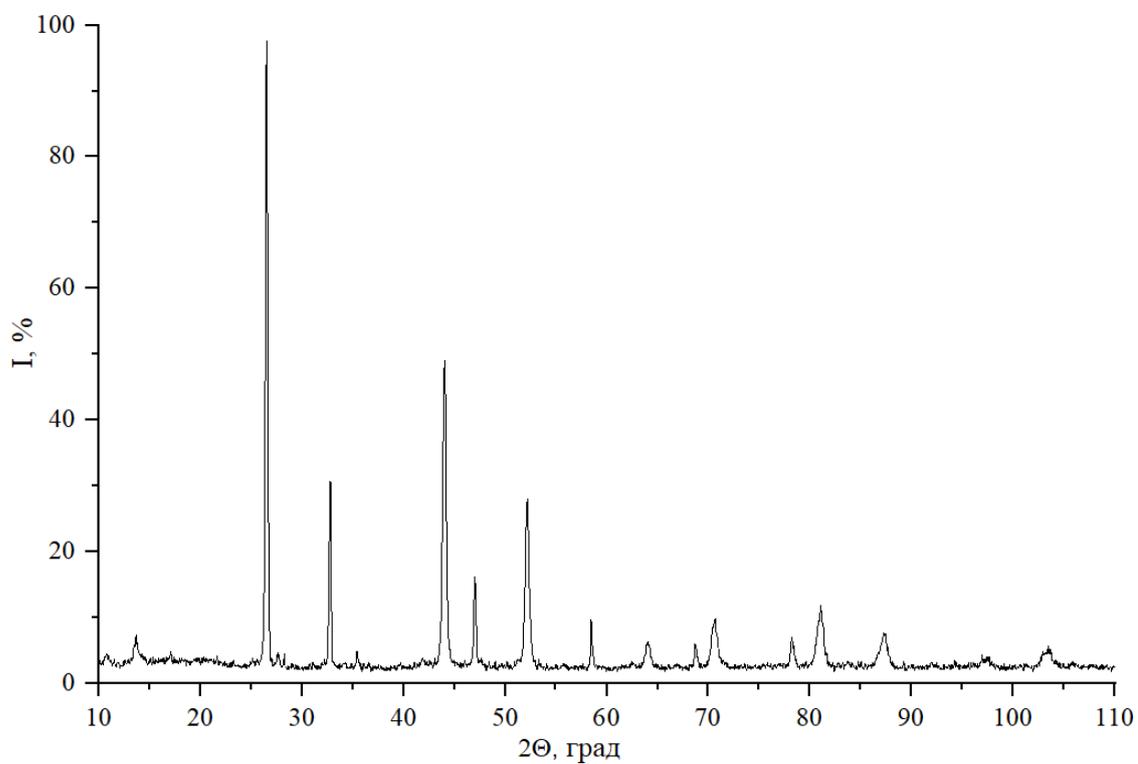


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.1} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_{0.9}$

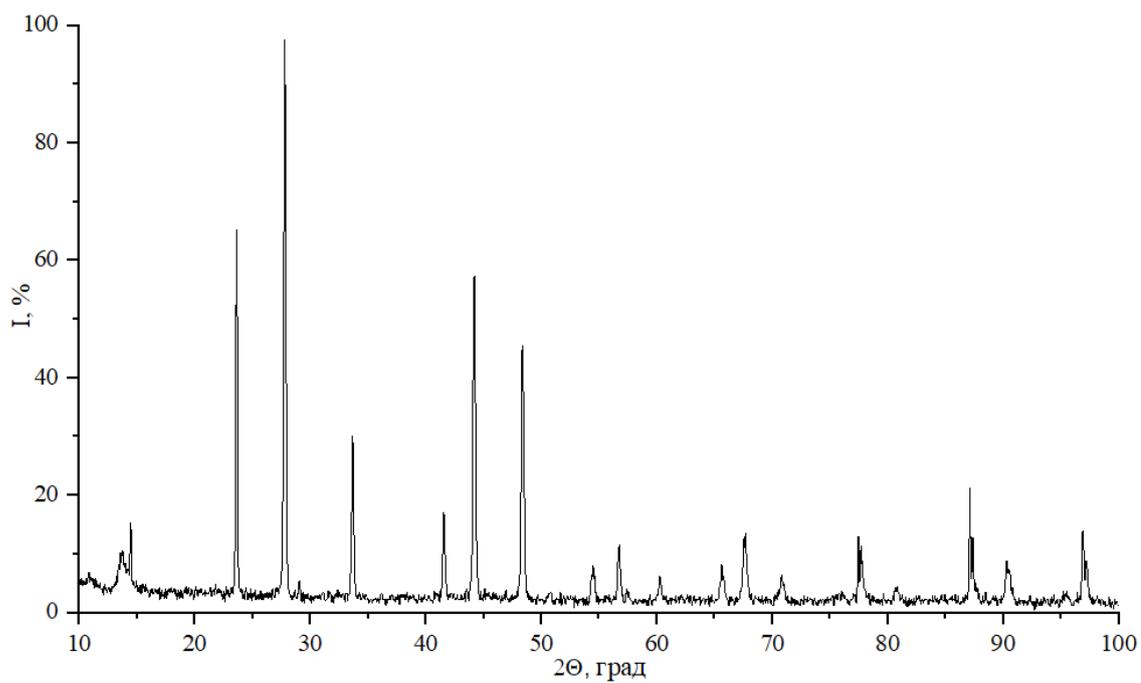


Рисунок 3.19 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,2} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,8}$

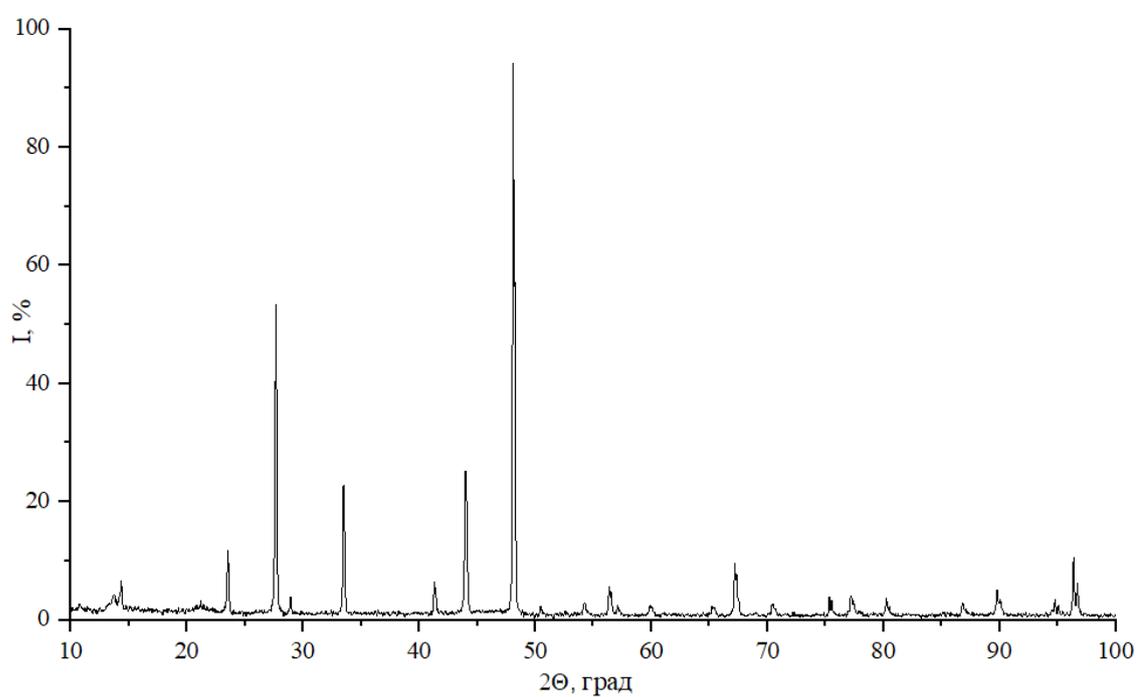


Рисунок 3.20 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,4} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,6}$

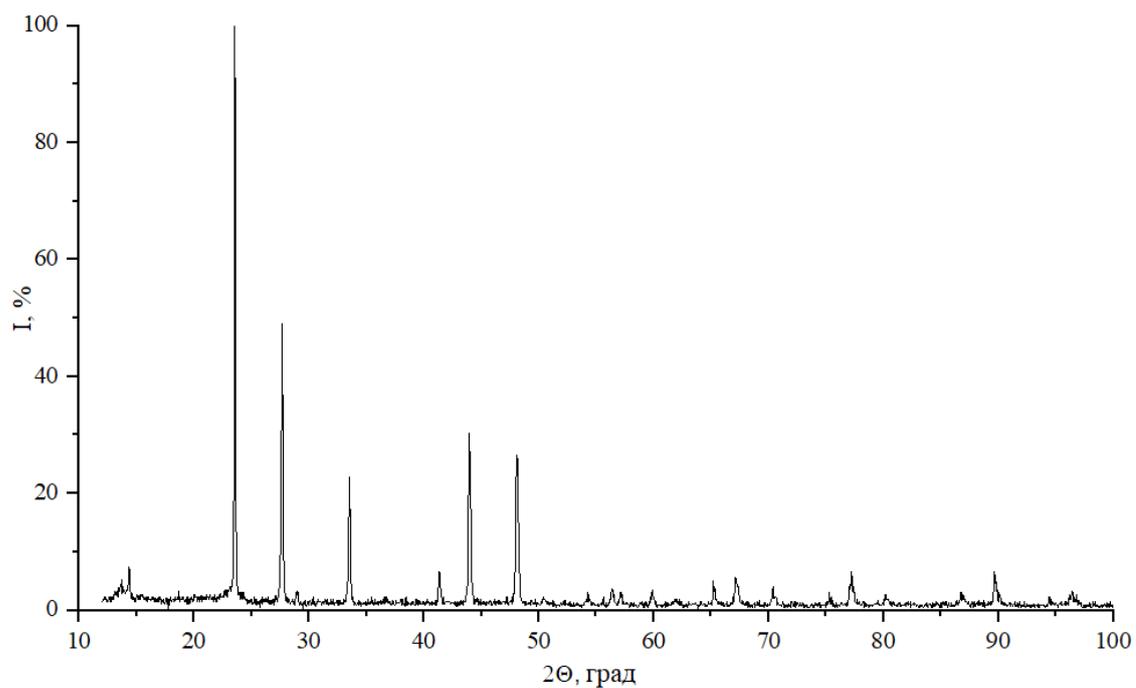


Рисунок 3.21 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,6} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,4}$

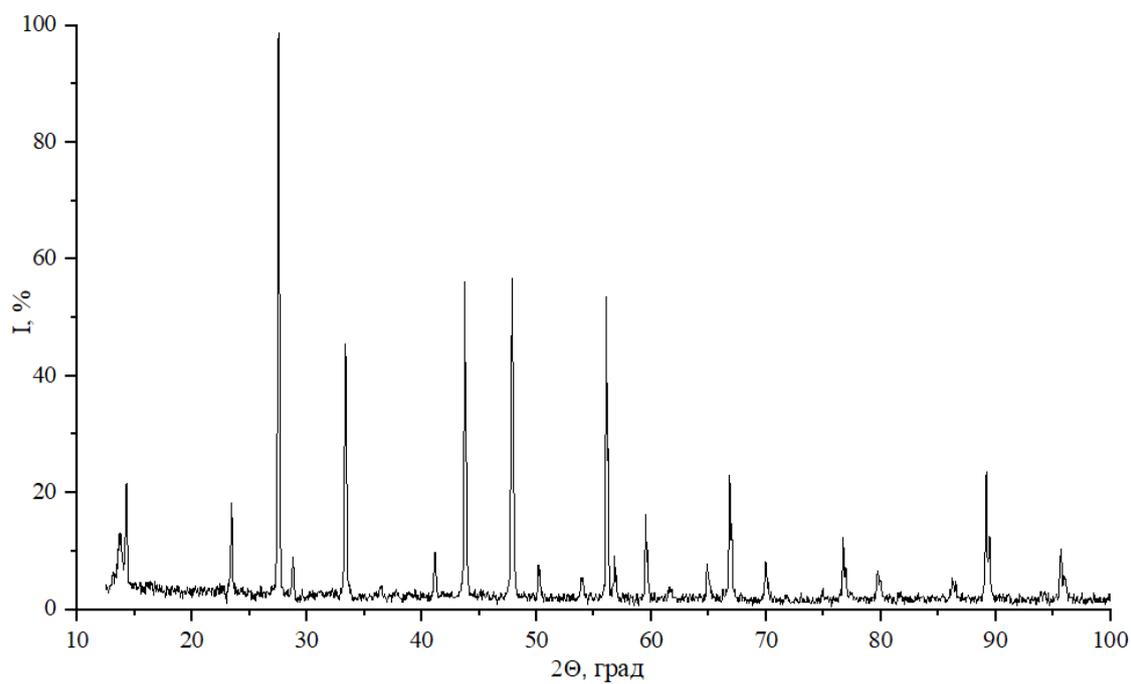


Рисунок 3.22 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,8} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_{0,2}$

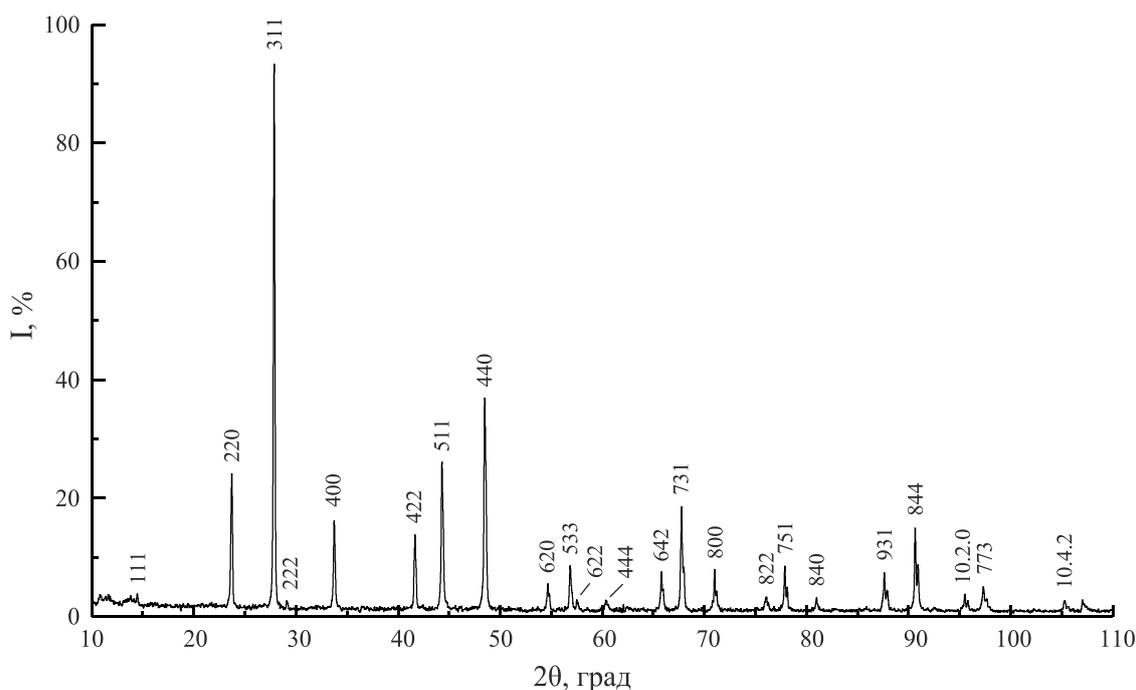


Рисунок 3.23 – Дифрактограмма соединения FeIn_2S_4

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для указанных соединений и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$ сведены в таблицы 3.14–3.20.

Таблица 3.14 – Результаты рентгеновского анализа соединения In_2S_3

$2\theta_{\text{эксп.}}$, град	$d_{\text{эксп.}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,24	6,2181	23	1 1 1
23,34	3,8078	19	2 2 0
27,44	3,2473	100	3 1 1
28,71	3,1090	10	2 2 2
33,25	2,6925	52	4 0 0
41,04	2,1984	1	4 2 2
43,63	2,0727	47	3 3 3
47,72	1,9039	32	4 4 0
50,07	1,8205	7	5 3 1
55,93	1,6424	11	5 3 3
56,63	1,6236	7	6 2 2
59,37	1,5545	8	4 4 4
64,73	1,4392	5	6 4 2
66,65	1,4021	19	7 3 1
69,8	1,3463	12	8 0 0

79,52	1,2041	9	8 4 0
86,02	1,1290	6	9 3 1
88,96	1,0992	12	8 4 4

Таблица 3.15 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,1}·(In₂S₃)_{0,9}

2θ, град	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
14,26	6,2057	25	111
23,37	3,8031	18	220
27,48	3,2430	80	311
28,75	3,1025	15	222
33,28	2,6979	55	400
36,49	2,4676	5	331
41,08	2,1953	10	422
43,71	2,0691	100	511, 533
47,78	1,9019	55	440
50,12	1,8185	10	531
53,88	1,7001	7	620
56,00	1,6407	11	533
59,45	1,5534	7	622
59,66	1,5485	6	444
64,78	1,4379	7	642
66,86	1,3981	9	731
69,91	1,3444	5	800
77,25	1,2339	6	751
79,62	1,2031	10	840
86,14	1,1279	6	931
89,34	1,0956	11	844

Таблица 3.16 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,2}·(In₂S₃)_{0,8}

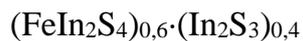
2θ, град	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
14,28	6,1970	16,7	111
23,43	3,7935	20	220
27,53	3,2372	100	311
28,78	3,0994	16,4	222
33,35	2,6844	63,4	400
41,16	2,1912	9,8	422
43,74	2,0678	54	511, 333

47,85	1,8993	100	440
50,17	1,8168	14	531
54,01	1,6963	8,5	620
56,07	1,6388	17,3	533
56,94	1,6158	8	622
59,69	1,5478	12	444
64,86	1,4363	7	642
67,00	1,3955	18	731
70,2	1,3396	9	800
76,93	1,2383	13	751
79,93	1,1992	24	840
86,23	1,1270	9	931
89,46	1,0945	16	844

Таблица 3.17 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,4}·(In₂S₃)_{0,6}

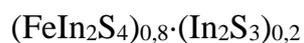
2θ, град	d, Å	I/I ₀ , %	hkl
14,36	6,1627	7,4	111
23,56	3,7729	100	220
27,68	3,2200	45	311
28,93	3,0836	3,2	222
33,52	2,6711	22	400
41,36	2,1811	6	422
43,96	2,0579	29	511, 333
48,12	1,8893	26	440
56,39	1,6303	3,6	533
57,15	1,6104	3	622
59,91	1,5426	3,4	444
65,24	1,4289	4,1	642
67,18	1,3922	5,5	731
70,41	1,3361	3,8	800
77,24	1,2341	6	751
80,18	1,1961	2,7	840
86,88	1,1202	2,7	931
90,04	1,0890	3	844

Таблица 3.18 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора



2θ , град	d , Å	I/I_0 , %	hkl
14,34	6,1712	7	111
23,54	3,7761	12	220
27,66	3,2223	55	311
28,93	3,0836	4	222
33,49	2,6735	23	400
41,34	2,1821	6,5	422
44,01	2,0557	25	511, 333
48,08	1,8908	100	440
50,47	1,8067	2,4	531
54,24	1,6897	2,9	620
56,39	1,6303	5,6	533
57,27	1,6073	1,6	622
59,87	1,5435	2,3	444
65,23	1,4291	2,2	642
67,33	1,3895	7,9	731
70,40	1,3362	2,7	800
77,43	1,2315	3,4	751
80,24	1,1953	3,7	840
87,08	1,1182	1,9	931
90,06	1,0887	3,4	844

Таблица 3.19 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора



2θ , град	d , Å	I/I_0 , %	hkl
14,46	6,1203	15	111
23,61	3,7650	65	220
27,78	3,2086	100	311
29,04	3,0722	5,5	222
33,66	2,6603	30	400
41,56	2,1711	17	422
44,19	2,0478	58	511, 333
48,35	1,8808	46	440
54,48	1,6828	8	620
56,67	1,6229	12	533
60,20	1,5359	6	444
65,60	1,4219	8,3	642

67,55	1,3855	14	731
70,77	1,3302	6,4	800
77,62	1,2290	13	751
80,68	1,1899	4,1	840
87,29	1,1160	21	800
87,37	1,1152	13	931
90,32	1,0863	8,4	844

Таблица 3.20 – Результаты рентгеновского анализа соединения FeIn_2S_4

2θ , град	d , Å	I/I_0 , %	hkl
14,44	6,1268	4,1	111
23,69	3,7519	24,2	220
27,87	3,1996	100	311
29,12	3,0634	2,7	222
33,75	2,6530	16,2	400
41,65	2,1662	13,8	422
44,31	2,0425	26,0	511, 333
48,48	1,8760	36,9	440
54,67	1,6778	5,6	620
56,85	1,6183	8,6	533
57,55	1,6001	2,9	622
60,38	1,5317	2,8	444
65,78	1,4181	7,6	642
67,78	1,3816	18,6	731
71,01	1,3265	8,0	800
76,03	1,2506	3,3	822
77,88	1,2254	8,5	751
80,97	1,1865	3,2	840
87,63	1,1124	7,4	931
90,64	1,0831	14,9	844

По измеренным значениям углов дифракции, используя формулу (3.2), были рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые равны: для In_2S_3 : $a = 10,772 \pm 0,005$ Å; для FeIn_2S_4 : $a = 10,612 \pm 0,005$ Å.

Изменение указанных параметров с составом x осуществляется в соответствии с законом Vegарда (рисунок 3.24) и описывается следующим соотношением:

$$a = 10,612 + 0,160x.$$

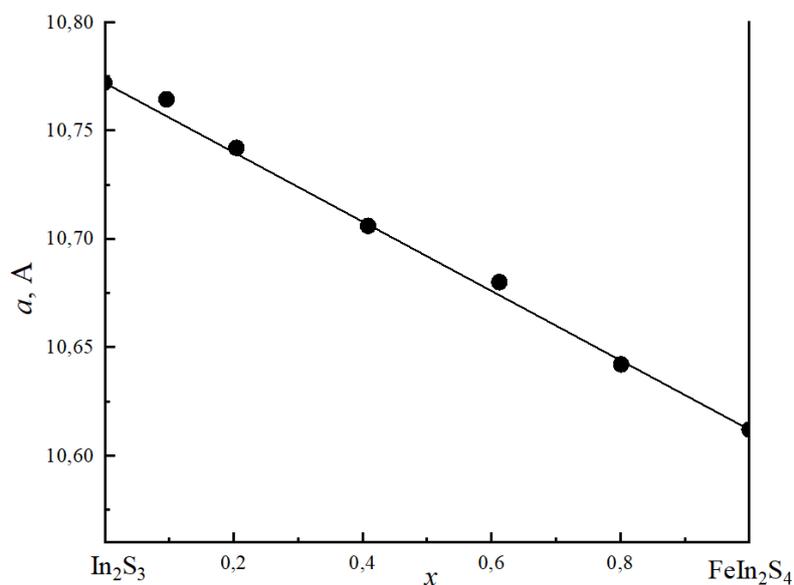


Рисунок 3.24 – Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$

3.2.5 Структура и параметры элементарной ячейки $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Дифрактограммы соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ приведены на рисунках 3.25–3.31. Видно, что на всех представленных дифрактограммах присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и гомогенности твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$.

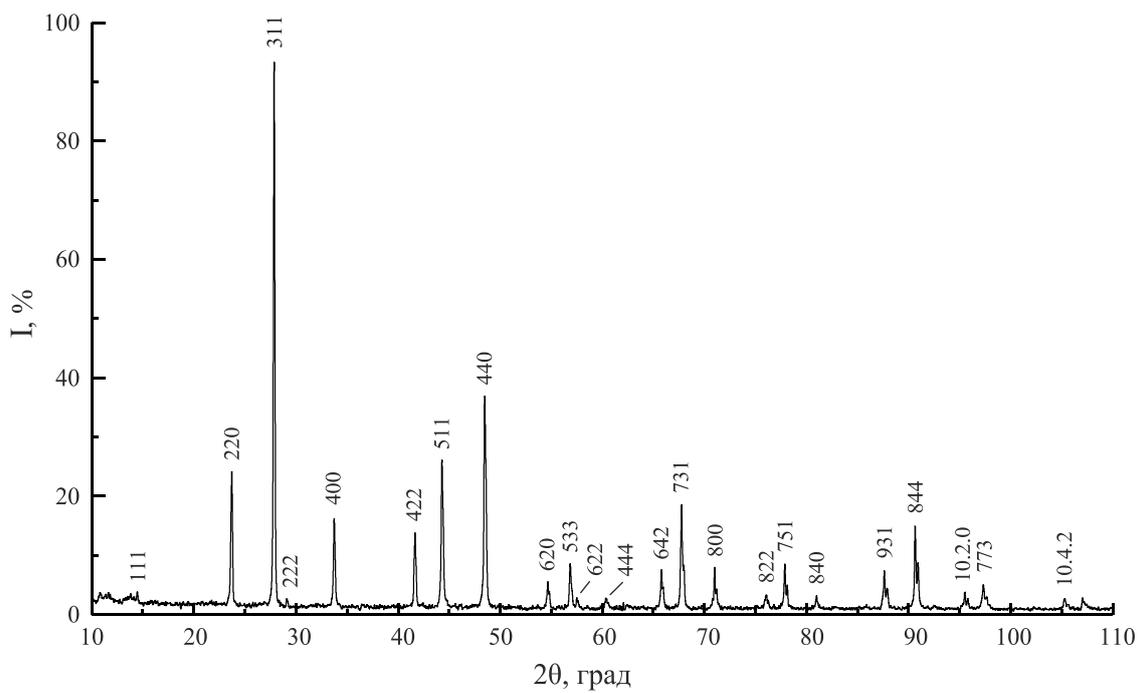


Рисунок 3.25 – Дифрактограмма соединения FeIn₂S₄

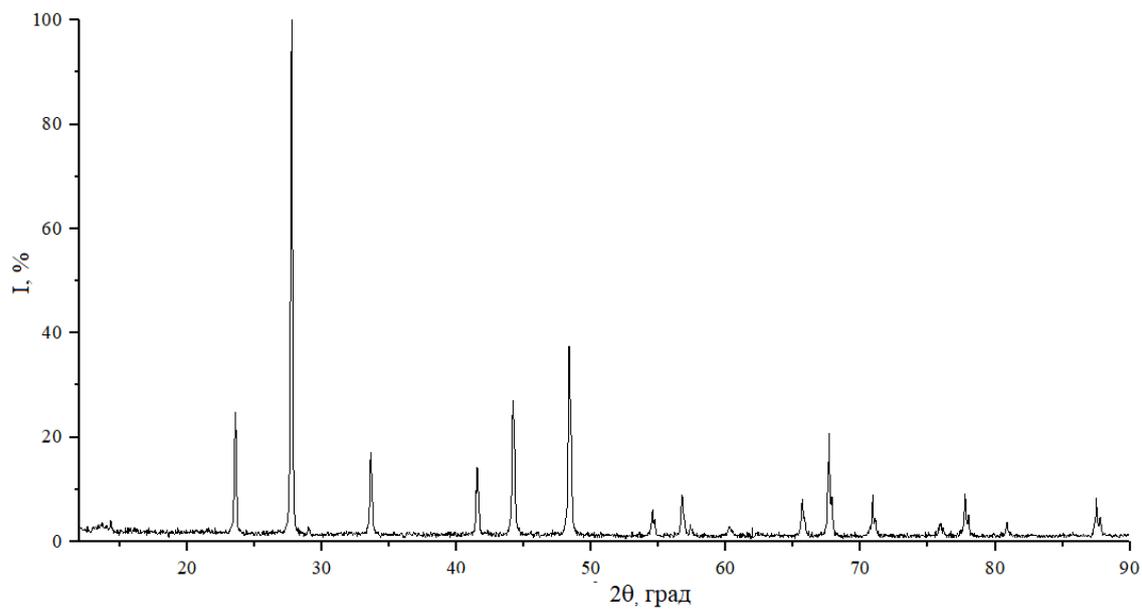


Рисунок 3.26 – Дифрактограмма твердого раствора (FeIn₂S₄)_{0.9}·(CuIn₅S₈)_{0.1}

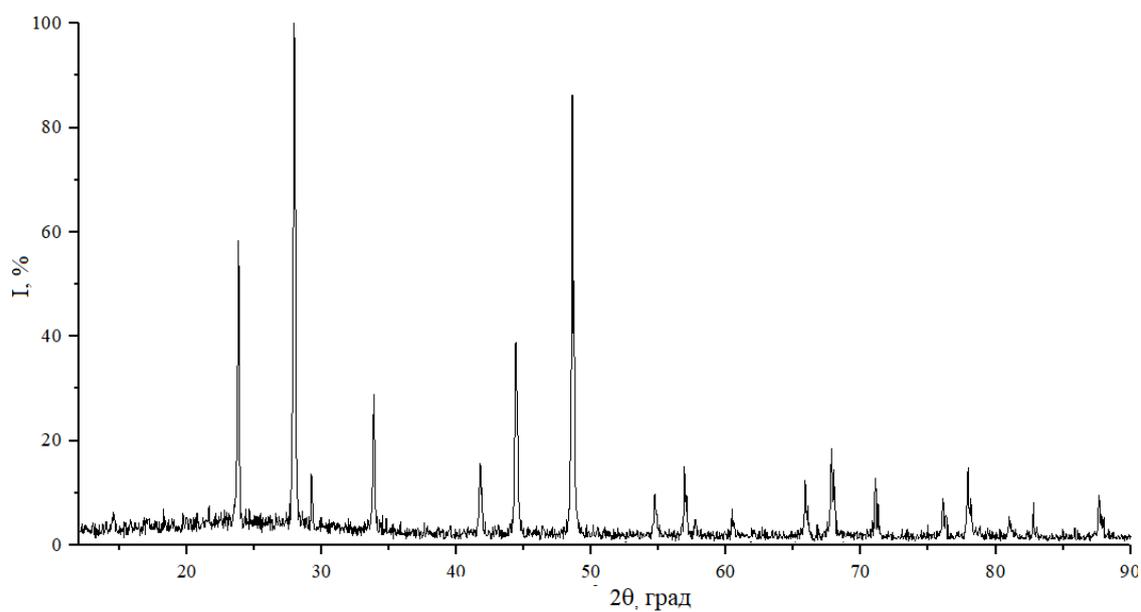


Рисунок 3.27 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.7} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.3}$

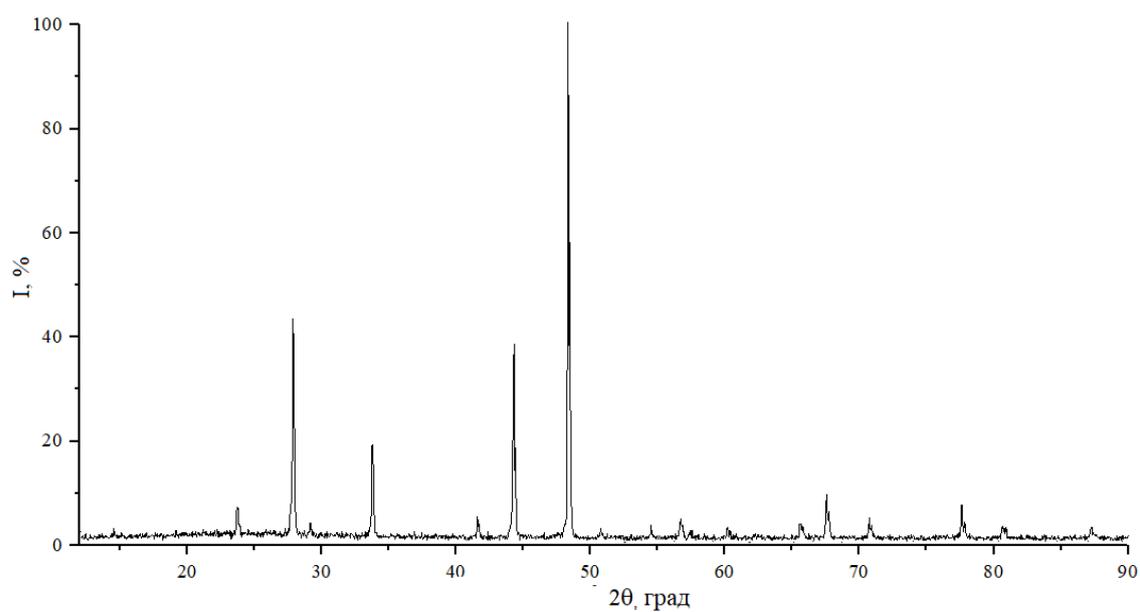


Рисунок 3.28 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

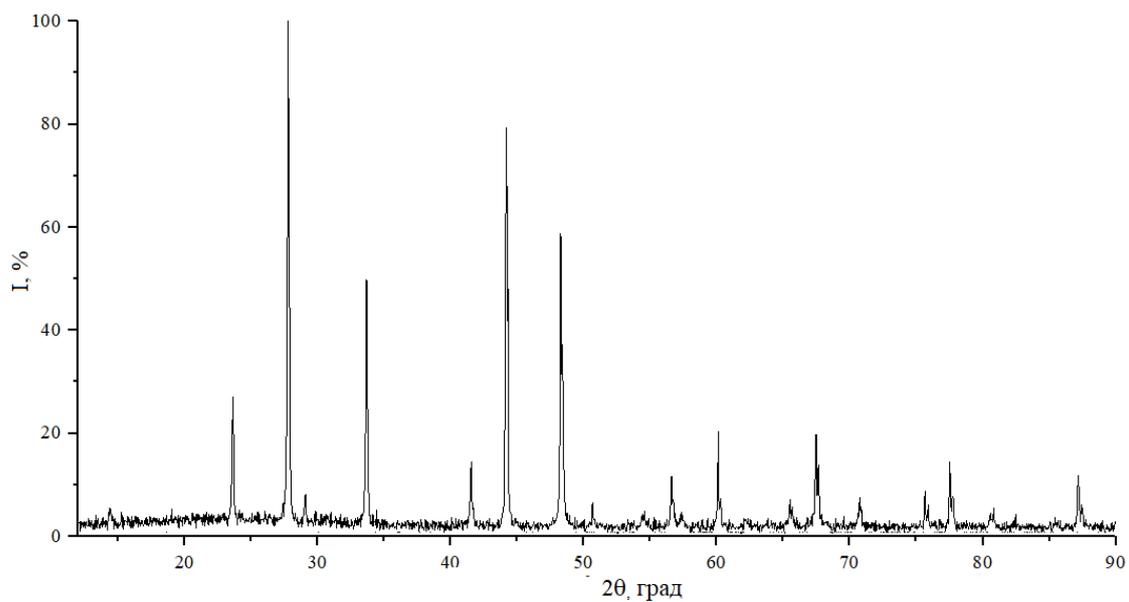


Рисунок 3.29 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,3} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0,7}$

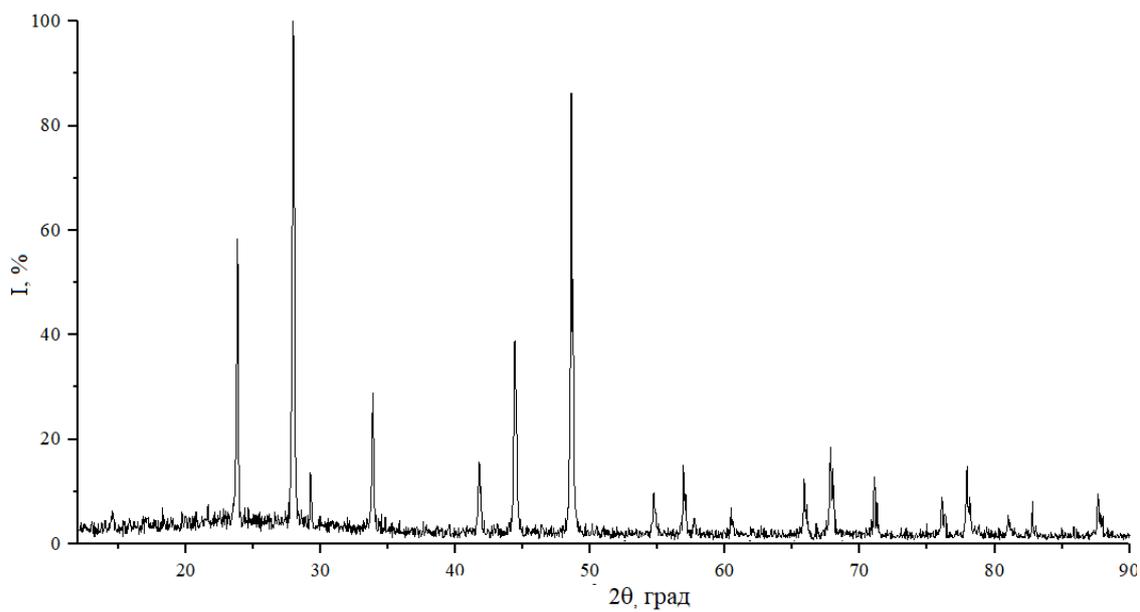


Рисунок 3.30 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,1} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0,9}$

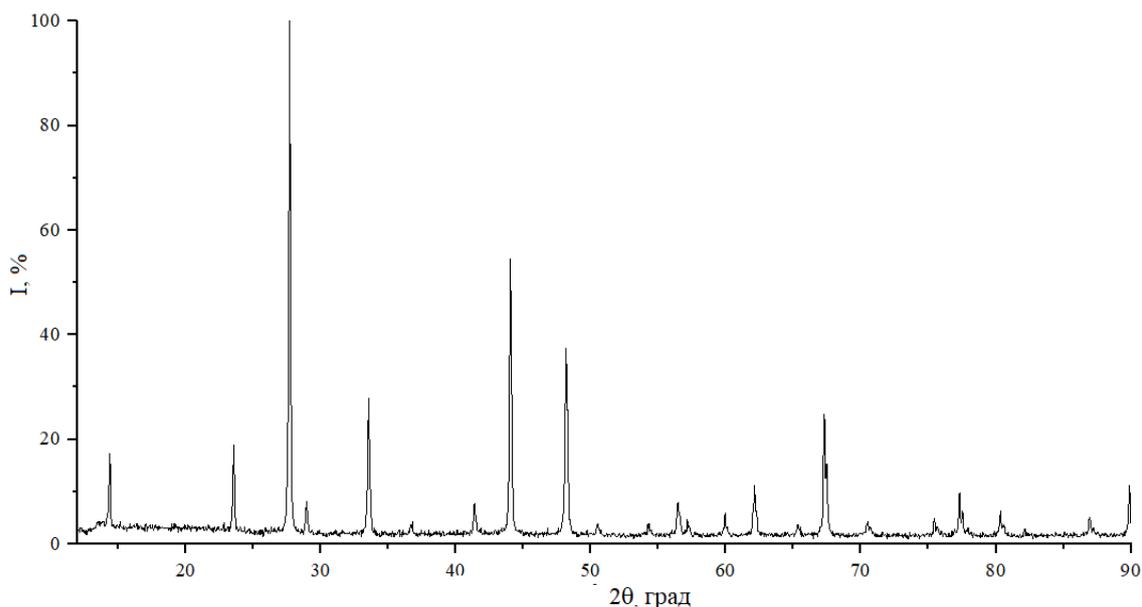


Рисунок 3.31 – Дифрактограмма соединения CuIn_5S_8

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для указанных соединений и твердых растворов сведены в таблицы 3.21–3.27.

Таблица 3.21 – Результаты рентгеновского анализа соединения FeIn_2S_4

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,44	14,44	6,1282	6,1268	4,1	111
23,69	23,69	3,7523	3,7519	24,2	220
27,87	27,86	3,1985	3,1996	100	311
29,12	29,13	3,0638	3,0634	2,7	222
33,75	33,76	2,6534	2,6530	16,2	400
41,65	41,66	2,1665	2,1662	13,8	422
44,31	44,32	2,0423	2,0425	26,0	511
48,48	48,48	1,8760	1,8760	36,9	440
54,67	54,65	1,6774	1,6778	5,6	620
56,85	56,84	1,6182	1,6183	8,6	533
57,55	57,56	1,5998	1,6001	2,9	622
60,38	60,38	1,5317	1,5317	2,8	444
65,78	65,80	1,4184	1,4181	7,6	642
67,78	67,77	1,3814	1,3816	18,6	731
71,01	71,00	1,3263	1,3265	8,0	800
76,03	76,03	1,2506	1,2506	3,3	822

77,88	77,89	1,2255	1,2254	8,5	751
80,97	80,96	1,1864	1,1865	3,2	840
87,63	87,64	1,1125	1,1124	7,4	931
90,64	90,66	1,0833	1,0831	14,9	844
95,51	95,50	1,0405	1,0406	3,9	10.2.0
97,32	97,32	1,0259	1,0259	5,0	773

Таблица 3.22 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,9}·(CuIn₅S₈)_{0,1}

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,47	14,44	6,1282	6,1268	5	111
23,71	23,68	3,75	3,76	26	220
27,86	27,85	3,1996	3,2001	100	311
29,12	29,11	3,0639	3,06342	8	222
33,72	33,73	2,6557	2,6550	49	400
41,65	41,63	2,1666	2,1675	13	422
44,30	44,28	2,0429	2,0438	75	511
48,48	48,48	1,8760	1,8760	56	440
54,63	54,61	1,6785	1,6791	5	620
56,83	56,81	1,6187	1,6192	14	533
57,51	57,52	1,6011	1,6009	4	622
60,35	60,34	1,5324	1,5326	7	444
65,77	65,75	1,4186	1,4190	11	642
67,74	67,72	1,3821	1,3824	19	731
70,96	70,95	1,3271	1,3272	7	800
76,00	75,98	1,2511	1,2514	8	822
77,83	77,84	1,2262	1,2261	13	751
80,97	80,96	1,1864	1,1865	3,2	840
82,75	82,73	1,1653	1,1655	7	911
87,56	87,57	1,1133	1,1132	11	931

Таблица 3.23 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,7}·(CuIn₅S₈)_{0,3}

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,41	14,41	6,14	6,14	9	111
23,65	23,64	3,76	3,77	29	220
27,81	27,80	3,207	3,206	100	311
29,06	29,06	3,0701	3,0701	8	222
33,68	33,68	2,6588	2,6588	27	400
41,56	41,56	2,1709	2,1709	13	422
44,23	44,21	2,0467	2,0471	36	511
48,38	48,37	1,8797	1,8801	65	440
50,75	50,74	1,7976	1,7977	39	531
54,55	54,52	1,6808	1,6817	59	620
56,74	56,71	1,6212	1,6218	11	533
57,44	57,43	1,6029	1,6031	5	622
60,26	60,24	1,5347	1,5350	5	444
65,65	65,64	1,4209	1,4211	5	642
67,63	67,60	1,3841	1,3845	21	731
70,82	70,82	1,3203	1,3293	7	800
75,84	75,84	1,2533	1,2533	3	822
77,79	77,69	1,2279	1,2280	12	751
80,76	80,75	1,1889	1,1890	4	840
87,42	87,40	1,1147	1,1149	9	931

Таблица 3.24 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,5}·(CuIn₅S₈)_{0,5}

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,41	14,41	6,14	6,14	9	111
23,65	23,64	3,76	3,77	29	220
27,81	27,80	3,207	3,206	100	311
29,06	29,06	3,0701	3,0701	8	222
33,68	33,68	2,6588	2,6588	27	400
41,54	41,51	2,1721	2,1735	4	422
44,14	44,15	2,0450	2,0495	36	511

48,38	48,37	1,8797	1,8801	65	440
50,75	50,74	1,7976	1,7977	39	531
54,55	54,52	1,6808	1,6817	59	620
56,74	56,71	1,6212	1,6218	11	533
57,44	57,43	1,6029	1,6031	5	622
60,26	60,24	1,5347	1,5350	5	444
65,65	65,64	1,4209	1,4211	5	642
67,63	67,60	1,3841	1,3845	21	731
70,82	70,82	1,3203	1,3293	7	800
75,84	75,84	1,2533	1,2533	3	822
77,79	77,69	1,2279	1,2280	12	751
80,76	80,75	1,1889	1,1890	4	840
87,42	87,40	1,1147	1,1149	9	931

Таблица 3.25 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(FeIn₂S₄)_{0,3}·(CuIn₅S₈)_{0,7}

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,36	14,38	6,16	6,15	4	111
23,65	23,64	3,76	3,77	29	220
27,81	27,80	3,207	3,206	100	311
29,06	29,06	3,0701	3,0701	8	222
33,68	33,68	2,6588	2,6588	27	400
41,56	41,56	2,1709	2,1709	13	422
44,23	44,21	2,0467	2,0471	36	511
48,38	48,37	1,8797	1,8801	65	440
50,75	50,74	1,7976	1,7977	39	531
54,55	54,52	1,6808	1,6817	59	620
56,74	56,71	1,6212	1,6218	11	533
57,44	57,43	1,6029	1,6031	5	622
60,26	60,24	1,5347	1,5350	5	444
65,65	65,64	1,4209	1,4211	5	642
67,63	67,60	1,3841	1,3845	21	731
70,82	70,82	1,3203	1,3293	7	800

75,84	75,84	1,2533	1,2533	3	822
77,79	77,69	1,2279	1,2280	12	751
80,76	80,75	1,1889	1,1890	4	840
87,42	87,40	1,1147	1,1149	9	931

Таблица 3.26 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0,1} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0,9}$

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,41	14,41	6,14	6,14	9	111
23,65	23,64	3,76	3,77	29	220
27,81	27,80	3,207	3,206	100	311
29,06	29,06	3,0701	3,0701	8	222
33,68	33,68	2,6588	2,6588	27	400
41,56	41,56	2,1709	2,1709	13	422
44,23	44,21	2,0467	2,0471	36	511
48,38	48,37	1,8797	1,8801	65	440
50,75	50,74	1,7976	1,7977	39	531
54,55	54,52	1,6808	1,6817	59	620
56,74	56,71	1,6212	1,6218	11	533
57,44	57,43	1,6029	1,6031	5	622
60,26	60,24	1,5347	1,5350	5	444
65,65	65,64	1,4209	1,4211	5	642
67,63	67,60	1,3841	1,3845	21	731
70,82	70,82	1,3203	1,3293	7	800
75,84	75,84	1,2533	1,2533	3	822
77,79	77,69	1,2279	1,2280	12	751
80,76	80,75	1,1889	1,1890	4	840
87,42	87,40	1,1147	1,1149	9	931

Таблица 3.27 – Результаты рентгеновского анализа соединения CuIn_5S_8

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$2\theta_{\text{расч}}$, град	$d_{\text{эксп}}$, Å	$d_{\text{расч}}$, Å	I/I_0 , %	hkl
14,41	14,41	6,14	6,14	9	111
23,65	23,64	3,76	3,77	29	220

27,81	27,80	3,207	3,206	100	311
29,06	29,06	3,0701	3,0701	8	222
33,68	33,68	2,6588	2,6588	27	400
41,56	41,56	2,1709	2,1709	13	422
44,23	44,21	2,0467	2,0471	36	511
48,38	48,37	1,8797	1,8801	65	440
50,75	50,74	1,7976	1,7977	39	531
54,55	54,52	1,6808	1,6817	59	620
56,74	56,71	1,6212	1,6218	11	533
57,44	57,43	1,6029	1,6031	5	622
60,26	60,24	1,5347	1,5350	5	444
65,65	65,64	1,4209	1,4211	5	642
67,63	67,60	1,3841	1,3845	21	731
70,82	70,82	1,3203	1,3293	7	800
75,84	75,84	1,2533	1,2533	3	822
77,79	77,69	1,2279	1,2280	12	751
80,76	80,75	1,1889	1,1890	4	840
87,42	87,40	1,1147	1,1149	9	931

По измеренным значениям углов дифракции методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки, которые равны: $a = 10,612 \pm 0,005 \text{ \AA}$ для FeIn_2S_4 и $a = 10,682 \pm 0,005 \text{ \AA}$ для CuIn_5S_8 .

На рисунке 3.32 представлена концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки (a). Как видно из представленного рисунка, изменение параметра a с составом x осуществляется линейно (в соответствии с законом Вегарда) и описывается следующим выражением:

$$a = 10,612 + 0,07x.$$

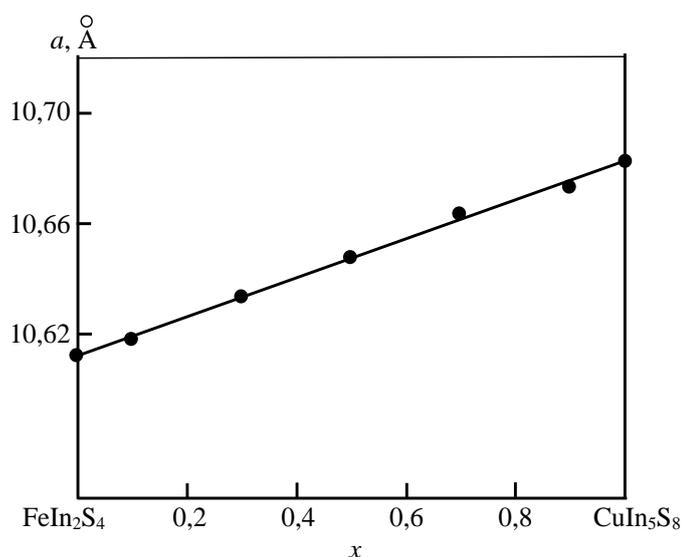


Рисунок 3.32 – Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

3.2.6 Структура и параметры элементарной ячейки $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Дифрактограммы тройных соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рисунках 3.33–3.39. Видно, что на дифрактограммах как тройных соединений MnIn_2S_4 и AgIn_5S_8 , так и на дифрактограммах 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.

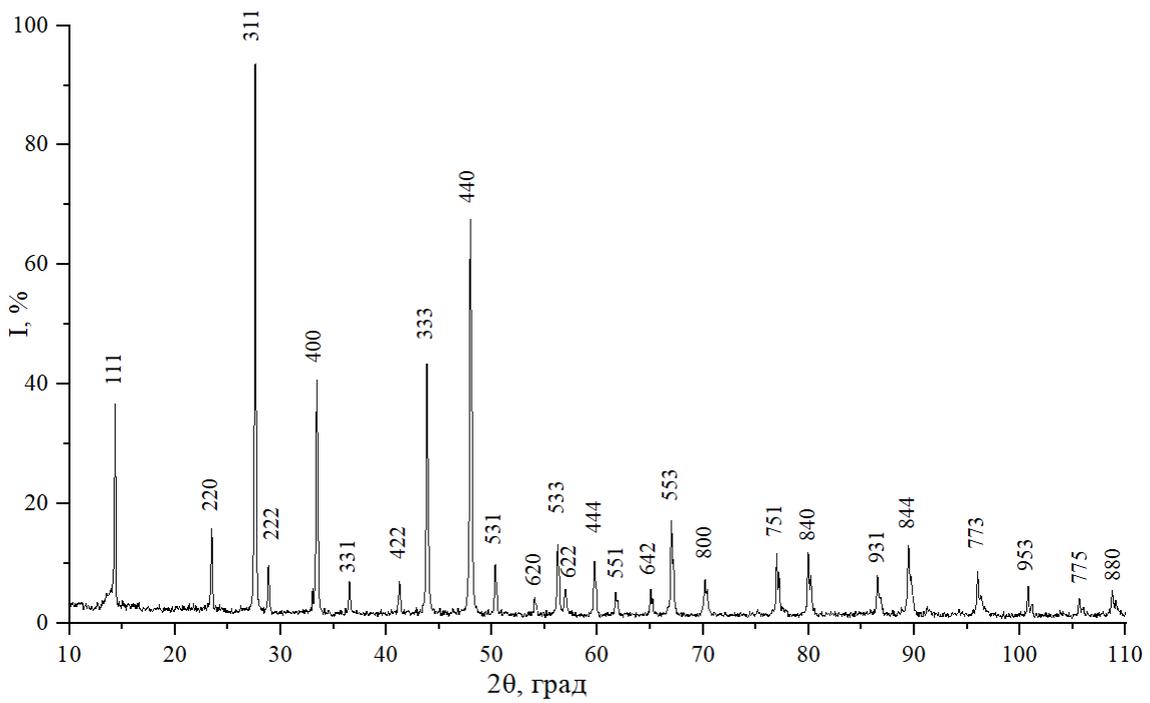


Рисунок 3.33 – Дифрактограмма тройного соединения MnIn_2S_4

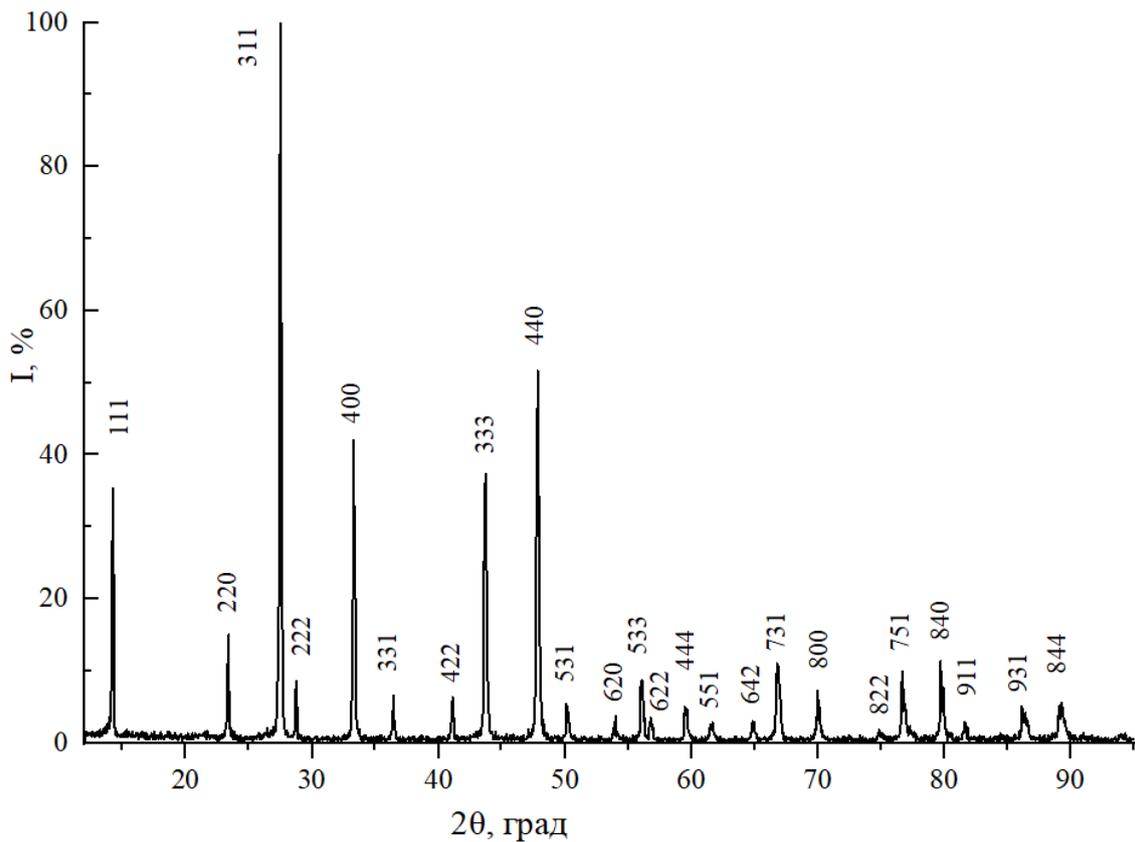


Рисунок 3.34 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.9} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.1}$

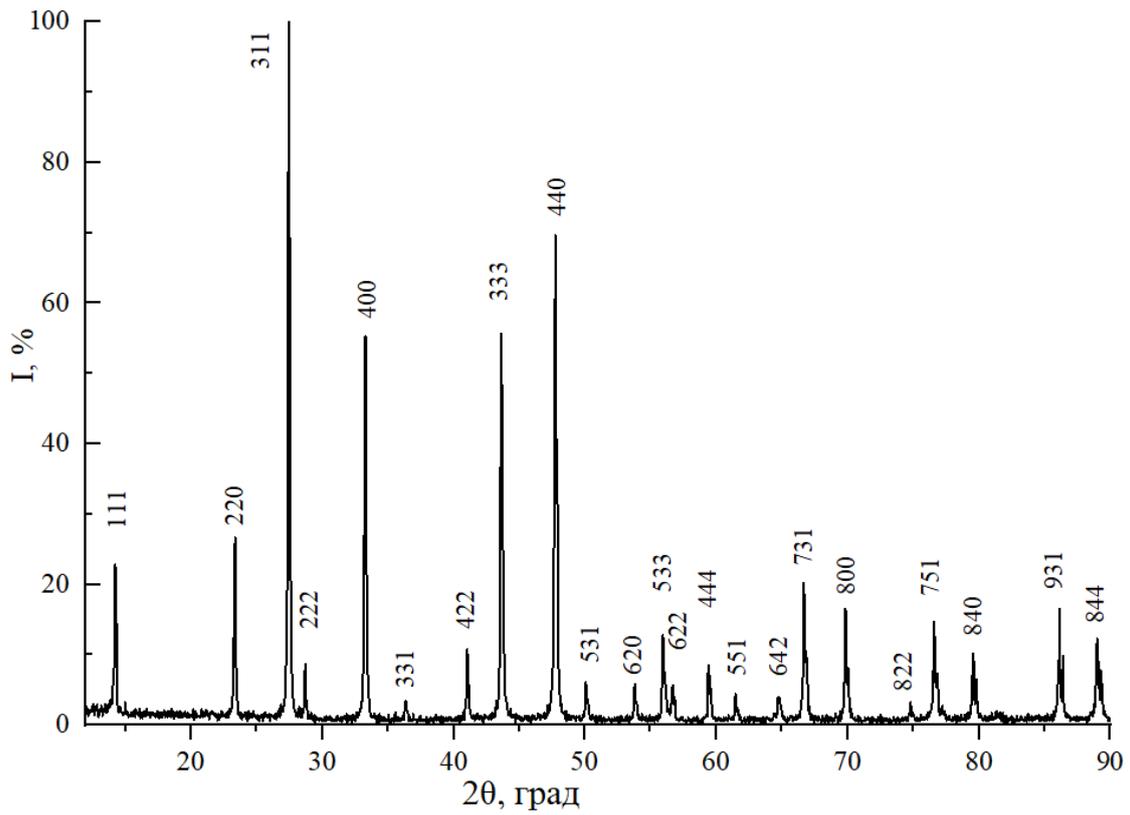


Рисунок 3.35 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.7} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.3}$

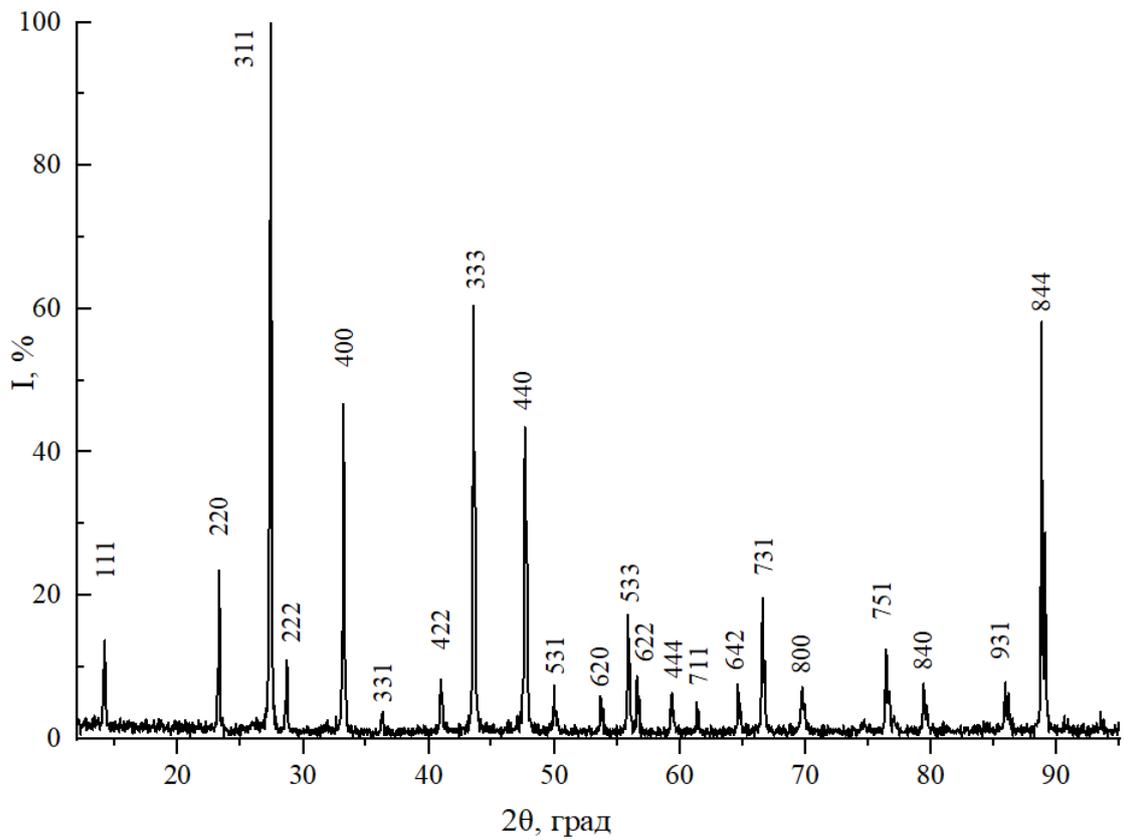


Рисунок 3.36 – Дифрактограмма твердого раствора $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

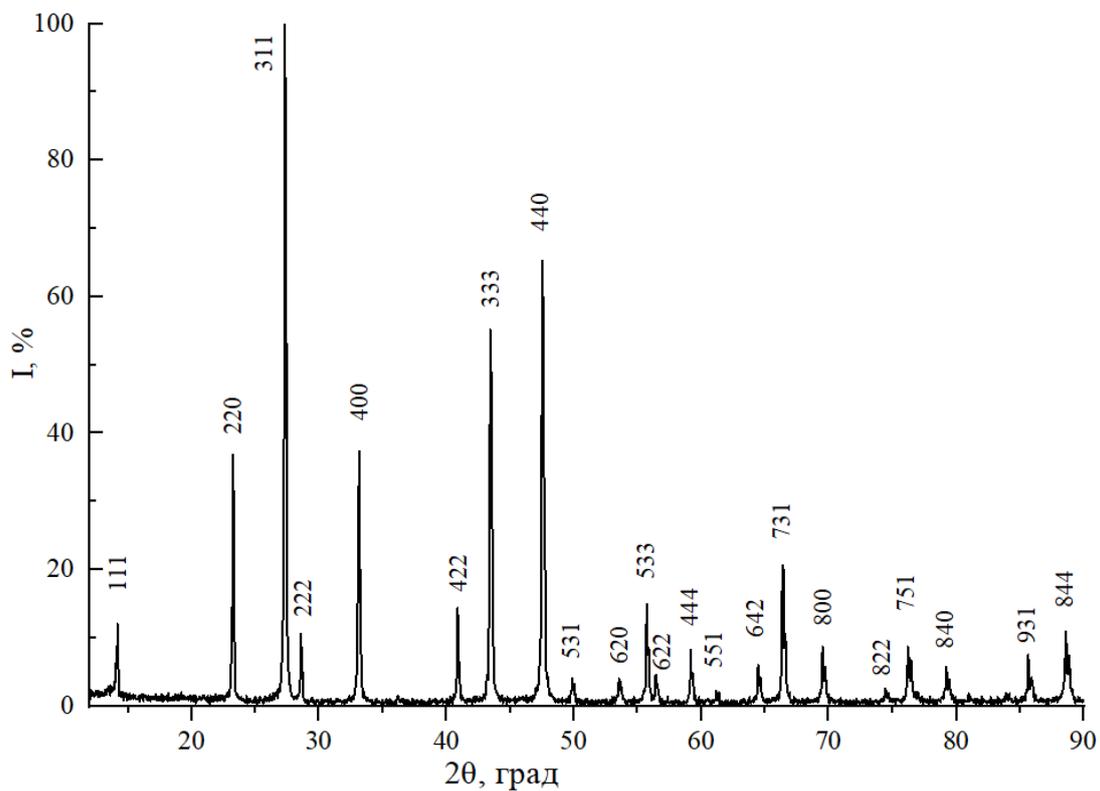


Рисунок 3.37– Дифрактограмма твердого раствора $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.3} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.7}$

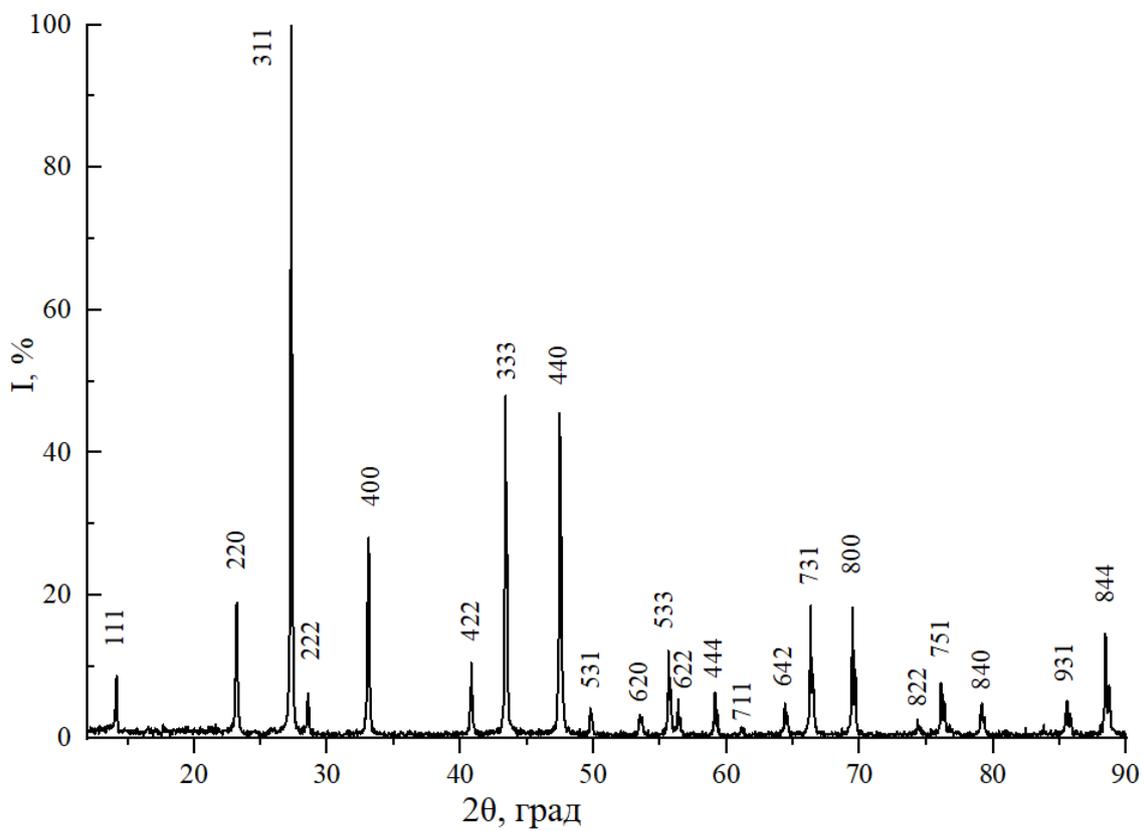


Рисунок 3.38– Дифрактограмма твердого раствора $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.1} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0.9}$

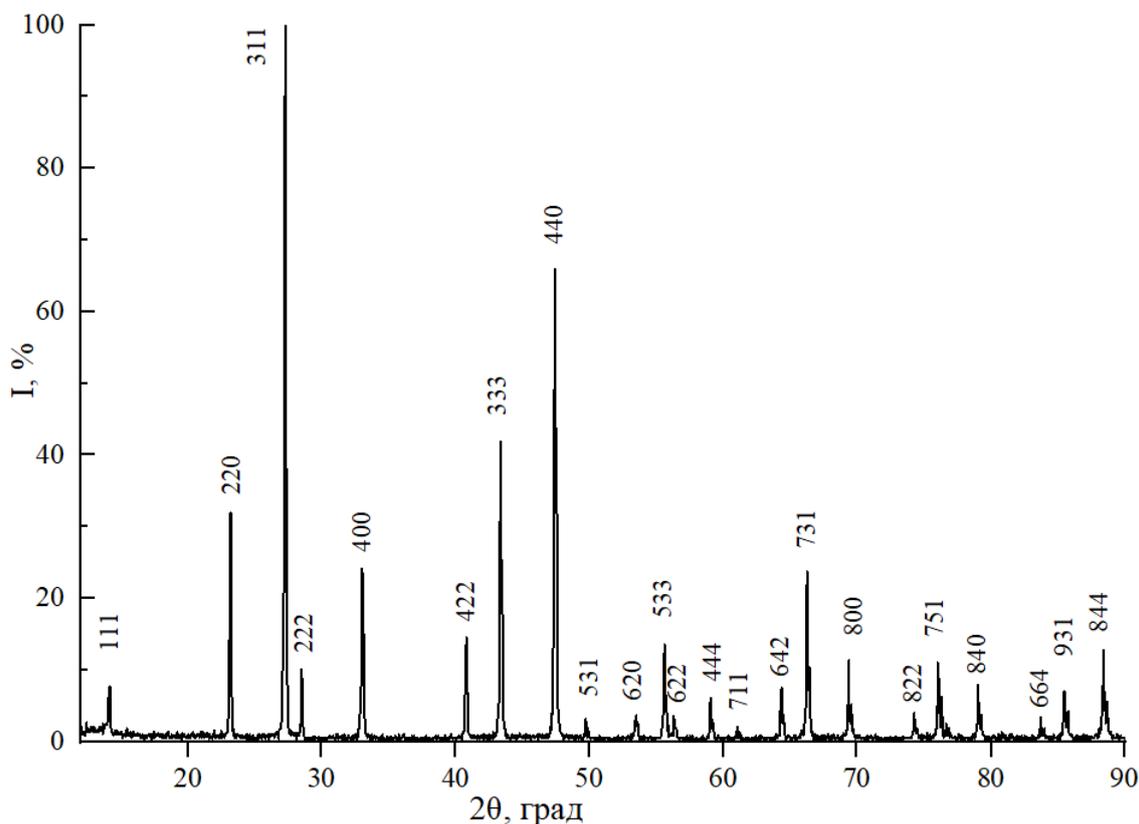


Рисунок 3.39 – Дифрактограмма тройного соединения AgIn_5S_8

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности рефлексов (I/I_0), индексы Миллера плоскостей (hkl) для тройных соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ приведены в таблицах 3.28–3.34. Там же даны рассчитанные значения указанных величин.

Из представленных таблиц видно, что имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными величинами.

Таблица 3.28 – Результаты рентгеновского анализа соединения MnIn_2S_4

2θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,32	14,30	6,1798	6,1903	37	111
23,48	23,45	3,7856	3,7908	16	220
27,58	27,57	3,2314	3,2325	100	311
28,84	28,82	3,0932	3,0952	10	222
33,42	33,40	2,6804	2,6805	41	400
36,52	36,50	2,4583	2,4596	7	331

41,25	41,21	2,1867	2,1886	7	422
43,82	43,84	2,0642	2,0634	43	333
47,97	47,96	1,8949	1,8952	68	440
50,32	50,30	1,8117	1,8123	10	531
54,06	54,05	1,6949	1,6952	4	620
56,23	56,21	1,6345	1,6350	13	533
56,94	56,92	1,6158	1,6163	6	622
59,70	59,70	1,5475	1,5475	11	444
61,72	61,73	1,5016	1,5014	5	551
65,04	65,04	1,4328	1,4328	6	642
67,00	66,98	1,3955	1,3959	17	553
70,18	70,16	1,3400	1,3402	7	800
76,96	76,95	1,2379	1,2380	12	751, 551
79,96	79,96	1,1988	1,1988	12	840
86,52	86,52	1,1239	1,1239	8	931
89,47	89,48	1,0944	1,0944	13	844
95,99	95,99	1,0366	1,0366	9	773
100,79	100,78	0,9997	0,9998	6	953
105,63	105,64	0,9668	0,9668	4	775
108,75	108,73	0,9476	0,9477	5	880

Таблица 3.29 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(MnIn₂S₄)_{0,9}·(AgIn₅S₈)_{0,1}

2 Θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,26	14,28	6,21	6,20	32	111
23,38	23,42	3,8015	3,7951	14	220
27,51	27,54	3,2395	3,2360	100	311
28,76	28,79	3,1015	3,0983	10	222
33,31	33,36	2,6874	2,6837	39	400

36,44	36,45	2,4635	2,4628	6	331
41,14	41,16	2,1922	2,1912	6	422
43,72	43,79	2,0687	2,0655	37	333
47,85	47,90	1,8993	1,8975	51	440
50,24	50,24	1,8333	1,8433	5	531
53,99	53,98	1,6969	1,6972	2	620
56,12	56,14	1,6374	1,6369	9	533
56,84	56,85	1,6184	1,6181	3	622
59,63	59,62	1,5492	1,5494	5	444
61,67	61,66	1,5028	1,5029	3	551
64,98	64,96	1,4340	1,4343	3	642
66,89	66,90	1,3976	1,3974	10	731
70,10	70,07	1,3412	1,3417	4	800
74,88	75,02	1,2670	1,2650	1	822
76,80	76,84	1,2400	1,2495	9	751
79,82	79,86	1,2005	1,2001	10	840
81,64	81,65	1,1783	1,1782	3	911

Таблица 3.30 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(MnIn₂S₄)_{0,7}(AgIn₅S₈)_{0,3}

2 θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,26	14,25	6,20	621	21	111
23,37	23,38	3,8031	3,8016	25	220
27,50	27,48	3,2406	3,2429	100	311
28,74	28,73	3,1036	3,1046	8	222
33,29	33,30	2,6890	2,7000	51	400

36,37	36,38	2,4681	2,4674	3	331
41,10	41,08	2,1943	3,1953	10	422
43,72	43,70	2,0687	2,0695	51	333
47,78	47,80	1,9019	1,9012	64	440
50,15	50,14	1,8175	1,8178	6	531
53,87	53,87	1,7004	1,7004	6	620
56,03	56,03	1,6399	1,6399	12	533
56,73	56,73	1,6212	1,6212	5	622
59,52	59,50	1,5518	1,5522	8,4	444
61,54	61,53	1,5056	1,5958	4	551
64,82	64,82	1,4371	1,4371	4	642
66,78	66,76	1,3996	1,4000	19	731
69,94	69,92	1,3439	1,3440	15	800
74,87	74,86	1,2672	1,2673	3	822
76,69	76,67	1,2415	1,2418	14	751
79,68	79,68	1,2023	1,2023	10	840
86,22	86,20	1,1271	1,1273	14	931
89,14	89,14	1,0976	1,0976	12	844

Таблица 3.31 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
(MnIn₂S₄)_{0,5}·(AgIn₅S₈)_{0,5}

2θ, град		d, Å		I/I ₀ , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,24	14,24	6,21	6,21	21	111
23,35	23,35	3,8063	3,8063	25	220
27,45	27,45	3,2464	3,2464	100	311
28,71	28,70	3,1067	3,1077	8	222
33,28	33,26	2,6898	2,6837	51	400

36,35	36,34	2,4694	2,4700	3	331
41,04	41,04	2,1974	2,1974	10	422
43,67	43,65	2,0709	2,0723	51	333
47,75	47,75	1,9031	1,9031	64	440
50,09	50,08	1,8195	1,8198	6	531
53,81	53,81	1,7022	1,7022	6	620
55,97	55,96	1,6415	1,6417	12	533
56,66	56,66	1,6231	1,6231	5	622
59,43	59,43	1,5539	1,5539	8,4	444
61,46	61,45	1,5074	1,5076	3,8	551
64,76	64,74	1,4383	1,4386	3,7	642
66,68	66,67	1,4015	1,4016	19	731
69,84	69,83	1,3456	1,3457	15	800
74,78	74,77	1,2685	1,2686	3	822
76,59	76,57	1,2429	1,2432	14	751
79,57	79,57	1,2037	1,2037	10	840
86,10	86,08	1,1283	1,1286	16	931
89,03	89,03	1,0986	1,0986	12	844

Таблица 3.32 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
 $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0,3} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,7}$

2 Θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,18	14,18	6,2436	6,2436	11	111
23,27	23,26	3,8211	3,8227	35	220
27,35	27,35	3,2596	3,2596	100	311
28,60	28,59	3,1200	3,1210	10	222
33,14	33,13	2,7022	2,7030	35	400
40,88	40,88	2,2066	2,2066	14	422
43,48	43,48	2,0805	2,0805	52	333
47,55	47,56	1,9115	1,9115	61	440
49,89	49,88	1,8272	1,8275	4	531
53,58	53,59	1,7097	1,7094	4	620
55,73	55,73	1,6487	1,6487	15	533
56,45	56,44	1,6294	1,6296	4,5	622
59,19	59,19	1,5603	1,5603	7,4	444
61,19	61,20	1,5140	1,5138	2,2	551
64,47	64,47	1,4447	1,4447	5,8	642
66,40	66,39	1,4073	1,4075	21	731
69,53	69,53	1,3514	1,3514	8,3	800
74,45	74,43	1,2738	1,2741	2,7	822
76,24	76,24	1,2482	1,2482	8,5	751
79,23	79,22	1,2085	1,2086	5,5	840
85,67	85,68	1,1333	1,1332	7,1	931
88,61	88,60	1,1032	1,1033	11	844
93,26	93,26	1,0600	1,0600	2,8	10.2.0

Таблица 3.33 – Результаты рентгеновского анализа твердого раствора
 $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0,1} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,9}$

2 Θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,17	14,17	6,24	6,24	8,2	111
23,24	23,25	3,82	3,82	19	220
27,32	27,32	3,2614	3,2614	100	311
28,55	28,56	3,1226	3,1227	6,3	222
33,11	33,10	2,7043	2,7041	29	400
40,82	40,83	2,2080	2,2082	10	422
43,42	43,43	2,0817	2,0818	43	333
47,50	47,51	1,9122	1,9121	43	440
49,82	49,83	1,8284	1,8283	4	531
53,53	53,54	1,7104	1,7101	3,2	620
55,66	55,67	1,6499	1,6496	12	533
56,37	56,37	1,6308	1,6308	4,8	622
59,12	59,12	1,5613	1,5613	6,2	444
61,12	61,13	1,5149	1,5147	1,5	711
64,39	64,40	1,4456	1,4457	4,8	642
66,31	66,32	1,4083	1,4082	17	731
69,45	69,45	1,3522	1,3522	16	800
74,35	74,35	1,2747	1,2747	2,2	822
76,13	76,15	1,2493	1,2490	7,5	751
79,12	79,12	1,2094	1,2094	4,6	840
85,57	85,57	1,1340	1,1340	5,1	931
88,48	88,48	1,1041	1,1041	14	844
94,87	94,88	1,0458	1,0457	6,2	951

Таблица 3.34 – Результаты рентгеновского анализа соединения MnIn₂S₄

2 θ , град		d , Å		I/I_0 , %	hkl
эксп.	расч.	эксп.	расч.		
14,16	14,16	6,25	6,25	13	111
23,23	23,22	3,83	3,83	42	220
27,30	27,30	3,2639	3,2639	100	311
28,52	28,53	3,1271	3,1259	13	222
33,08	33,07	2,7056	2,7064	44	400
40,80	40,79	2,0836	2,0836	12	422
43,39	43,39	2,1975	2,1987	56	333
47,46	47,46	1,9140	1,9140	63	440
49,79	49,78	1,8298	1,8301	5	531
53,48	53,48	1,7119	1,7119	6	620
55,63	55,62	1,6507	1,6511	24	533
56,33	56,32	1,6318	1,6321	9	622
59,08	59,08	1,5623	1,5623	8	444
61,07	61,07	1,5160	1,5160	3	711
64,33	64,33	1,4469	1,4469	10	642
66,25	66,25	1,4095	1,4095	22	731
69,38	69,38	1,3534	1,3534	6	800
74,28	74,27	1,2757	1,2759	4	822
76,06	76,06	1,2503	1,2503	17	751
79,02	79,03	1,2107	1,2105	10	840
85,48	85,48	1,1349	1,1349	6	931
89,05	88,05	1,1049	1,1051	7	844
93,02	93,03	1,0617	1,0616	3	10.2.0.
94,76	94,77	1,0462	1,0641	7	951
95,35	95,36	1,0417	1,0416	4	10.2.2

На основе результатов измерений угловых положений различных дифракционных линий определяли межплоскостные расстояния исследуемых плоскостей отражений. Методом наименьших квадратов были рассчитаны параметры элементарной ячейки для исходных соединений твердых растворов, которые равны: $a = 10,722 \pm 0,005$ Å для MnIn₂S₄ и $a = 10,827 \pm 0,005$ Å для AgIn₅S₈.

Изменение параметров элементарной ячейки с составом x для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ показано на рисунке 3.40. Видно, что изменение указанных параметров с составом x осуществляется линейно, т. е. в системе $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{--AgIn}_5\text{S}_8$ выполняется закон Вегарда.

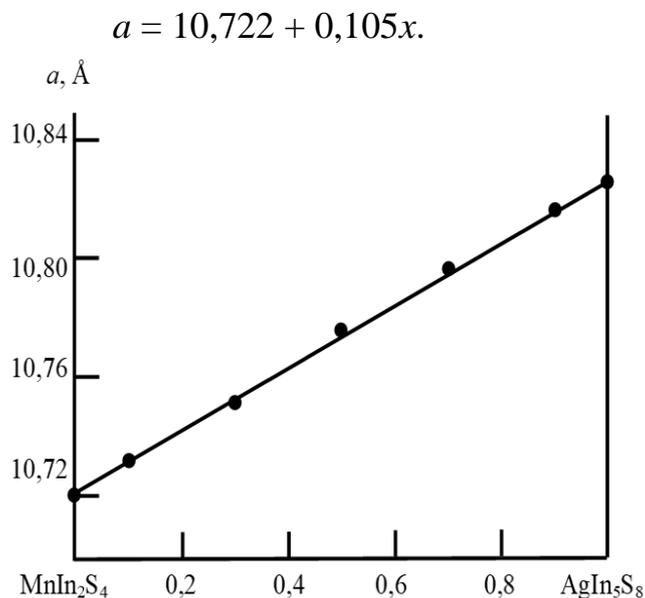


Рисунок 3.40 – Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

3.3 Диаграммы состояния систем $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{--FeIn}_2\text{S}_4$, $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--AgIn}_5\text{S}_8$, $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--In}_2\text{S}_3$, $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--CuIn}_5\text{S}_8$, $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{--AgIn}_5\text{S}_8$

Для определения температур фазовых превращений указанных материалов, а также построения диаграмм состояния систем $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{--FeIn}_2\text{S}_4$, $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--AgIn}_5\text{S}_8$, $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--In}_2\text{S}_3$, $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{--CuIn}_5\text{S}_8$, $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{--AgIn}_5\text{S}_8$ использовали дифференциальный термический анализ (ДТА).

Дифференциальный термический анализ основан на регистрации разности температур исследуемого образца с инертным эталоном при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температуры образца и эталона начинают различаться, ДТА удается зафиксировать даже малые изменения в образце благодаря конструктивным особенностям прибора, в котором регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу.

Диаграмма состояния системы $FeIn_2S_4 - AgIn_5S_8$. На рисунке 3.41. представлены термограммы тройных соединений $FeIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердых растворов $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$. Видно, что на термограммах как соединений $FeIn_2S_4$ и $AgIn_5S_8$, так и на термограммах твердых растворов $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$ присутствует один тепловой эффект. Для соединений он соответствует температуре плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

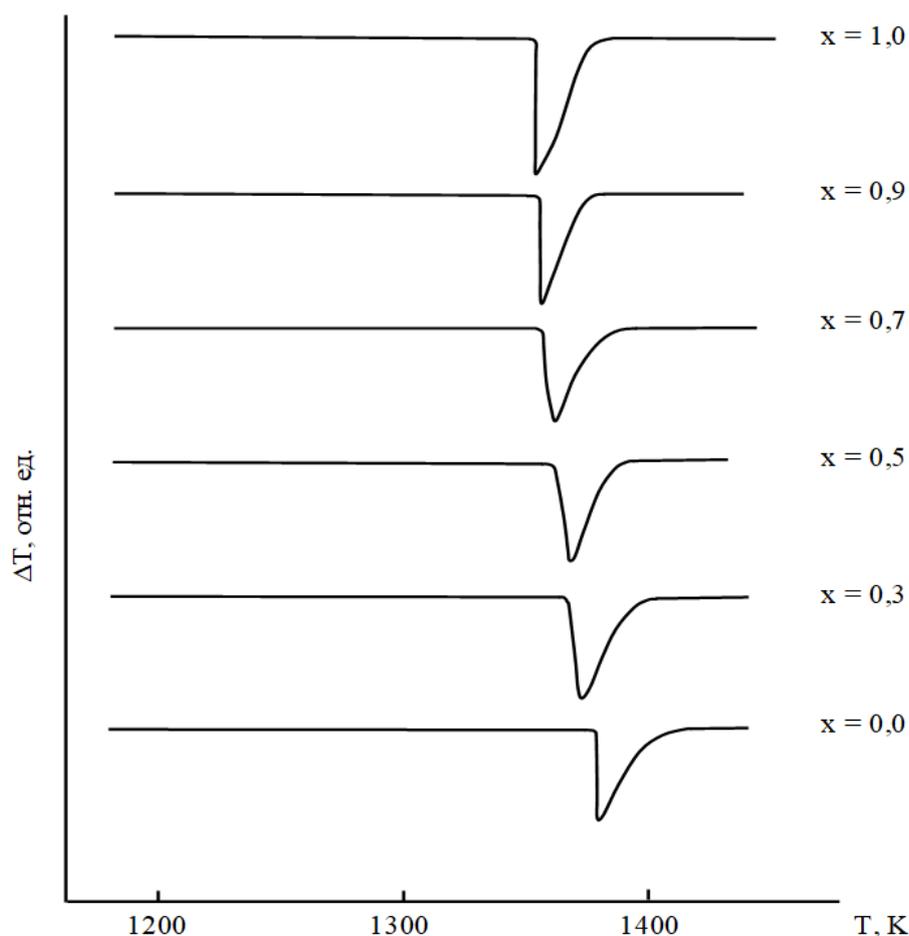


Рисунок 3.41 – Термограммы твердых растворов $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$

По результатам ДТА построена диаграмма состояния системы $FeIn_2S_4 - AgIn_5S_8$, представленная на рисунке 3.42. Видно, что указанная диаграмма состояния характеризуется неограниченной растворимостью как в твердом, так и в жидком состояниях и небольшим интервалом кристаллизации (~ 5 К). Указанную диаграмму состояния можно отнести к первому типу по классификации Розебома.

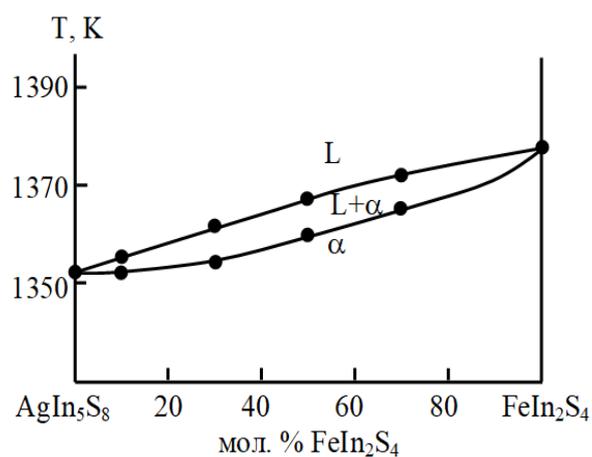


Рисунок 3.42 – Диаграмма состояния системы $\text{FeIn}_2\text{S}_4 - \text{AgIn}_5\text{S}_8$

Диаграмма состояния системы $\text{FeIn}_2\text{S}_4 - \text{In}_2\text{S}_3$. Термограммы соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$ показаны на рисунке 3.43.

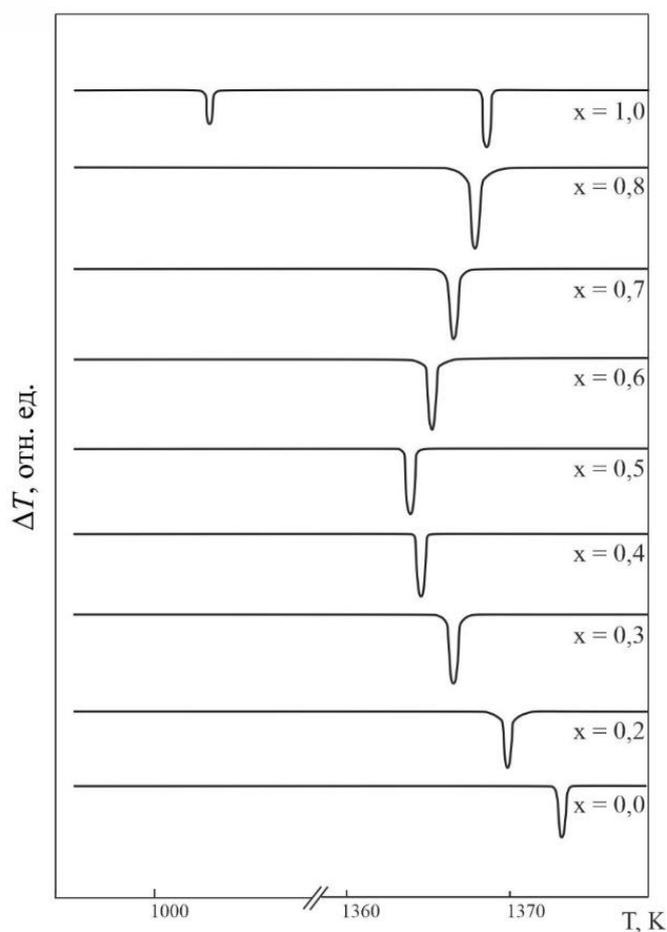


Рисунок 3.43 – Термограммы соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$

По результатам ДТА построена диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$, представленная на рисунке 3.44.

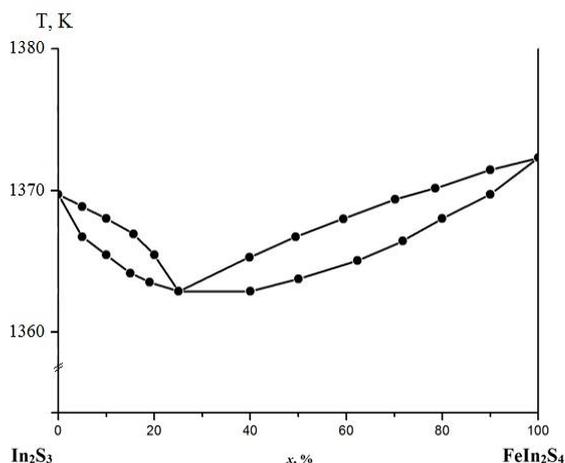


Рисунок 3.44 – Диаграмма состояния системы $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

Указанная диаграмма состояния относится к III по типу классификации Розебома, кривые ликвидуса и солидуса вогнуты вниз к оси абсцисс и имеют общую точку.

Диаграмма состояния системы $\text{FeIn}_2\text{S}_4 - \text{CuIn}_5\text{S}_8$. Термограммы тройных соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рисунке 3.45. Видно, что на термограммах как соединений FeIn_2S_4 и CuIn_5S_8 , так и на термограммах твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ присутствует один тепловой эффект. Для соединений он соответствует температуре плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

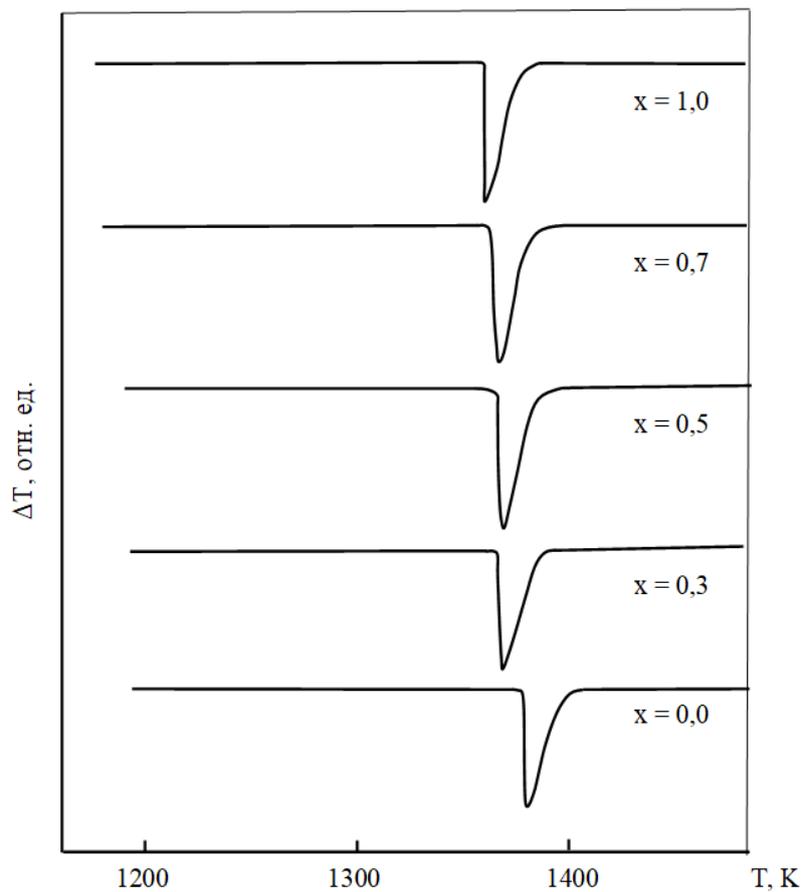


Рисунок 3.45 – Термограммы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

По результатам ДТА построена диаграмма состояния системы CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4 , представленная на рисунке 3.46. Видно, что построенная диаграмма состояния характеризуется неограниченной растворимостью как в твердом, так и в жидком состояниях и небольшим интервалом кристаллизации (~ 5 К).

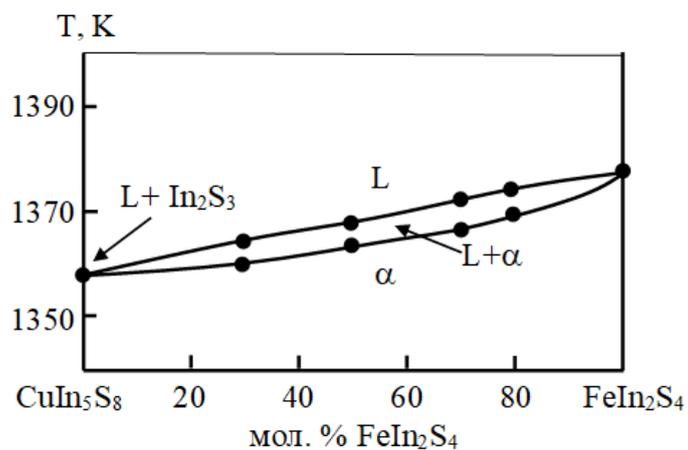


Рисунок 3.46 – Диаграмма состояния системы CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4

Указанную диаграмму состояния можно отнести к первому типу по классификации Розебома.

Диаграмма состояния системы $MnIn_2S_4 - AgIn_5S_8$. На рисунке 3.47 представлены термограммы тройных соединений $MnIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердых растворов $(MnIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$. Видно, что на термограммах как соединений $MnIn_2S_4$ и $AgIn_5S_8$, так и на термограммах твердых растворов $(MnIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$ присутствует один тепловой эффект. Для соединений он соответствует температуре плавления, для твердых растворов – точкам солидуса и ликвидуса.

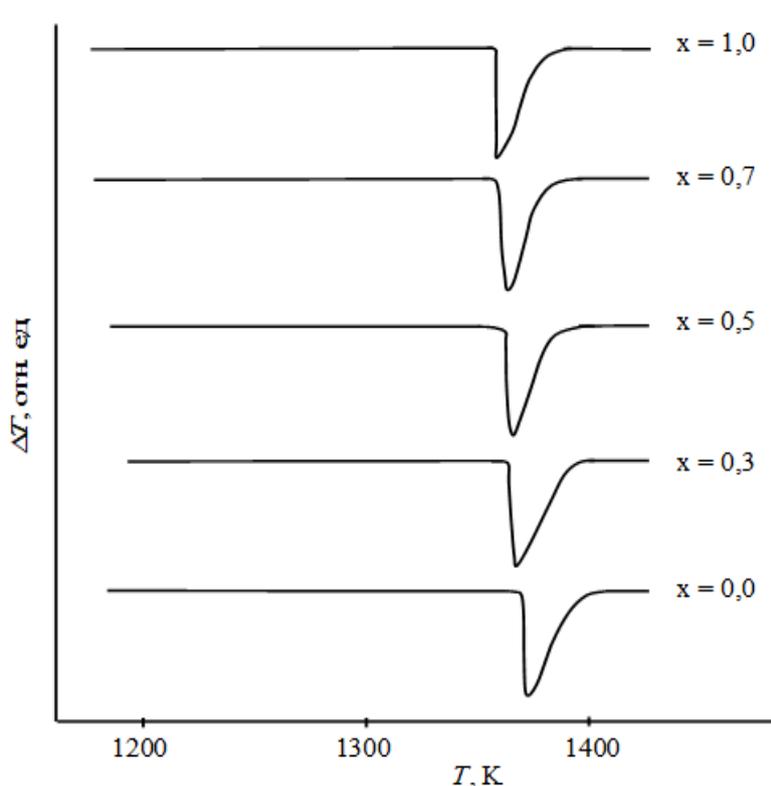


Рисунок 3.47 – Термограмма твердых растворов $(MnIn_2S_4)_{1-x} \cdot (AgIn_5S_8)_x$

По результатам ДТА построена диаграмма состояния системы $AgIn_5S_8 - MnIn_2S_4$, представленная на рисунке 3.48.

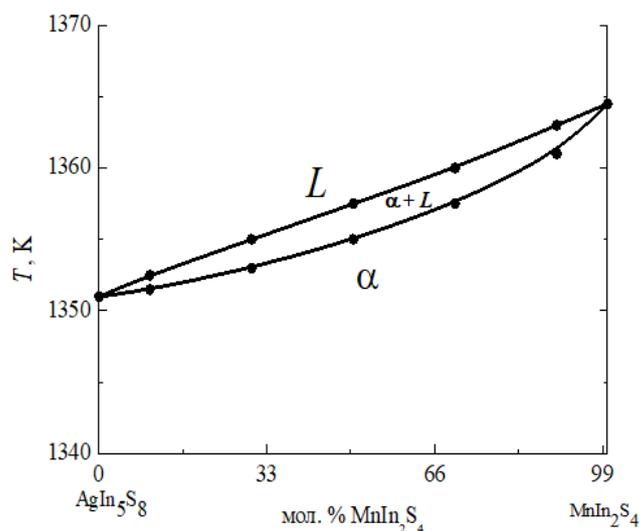


Рисунок 3.48 – Диаграмма состояния системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{--MnIn}_2\text{S}_4$

Видно, что указанная диаграмма состояния характеризуется неограниченной растворимостью как в твердом, так и в жидком состояниях и небольшим интервалом кристаллизации (~ 4 K), кривые ликвидуса и солидуса вогнуты вниз к оси абсцисс. Указанную диаграмму можно отнести к первому типу диаграмм по классификации Розебома.

3.4 Плотность монокристаллов системы $M^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}} - A^{\text{I}}B_5^{\text{III}}C_8^{\text{VI}}$

Измерение плотности твердых тел вызывает определенные сложности, связанные с трудностью измерения объема образца ограниченной поверхностью неправильной формы. Кроме того, на поверхности твердого тела всегда имеются дефекты, которые сказываются на плотности.

Для определения плотности образцов использовался пикнометрический метод. Данный метод основывается на погружении образца в пикнометр с жидкостью известной плотности (вода или органический растворитель) и расчете объема вытесненной исследуемым образцом жидкости. Для получения точных результатов жидкость не должна взаимодействовать с образцом, должна иметь большую плотность и хорошо смачивать поверхность образца

Пикнометрическую плотность соединений и твердых растворов определяли по методике, описанной в 36, 37 и рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{пик.}} = \frac{m \cdot D_{\text{ж}}}{P_{\text{ж}} + m - P_{\text{о.ж.}}}, \quad (3.4)$$

где m – вес образца;

$P_{\text{ож}}$ – вес пикнометра с образцом и CCl_4 .

Рентгеновскую плотность $\rho_{\text{рент}}$ находили по рассчитанным значениям параметров элементарной ячейки из выражения:

$$\rho_{x\text{-ray}} = 1,65 \cdot 10^{-24} \frac{nM}{V}, \quad (3.5)$$

где n – число атомов в элементарной ячейке;

M – молярная масса соединения,

V – объем элементарной ячейки, равный $V = a^3$ (для кубической структуры).

Система $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4)$. Результаты измерения плотности системы $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ и ее концентрационная зависимость представлены на рисунке 3.49. Видно, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно. На рисунке 3.49 также представлено изменение рентгеновской плотности $d_{\text{рент}}$.

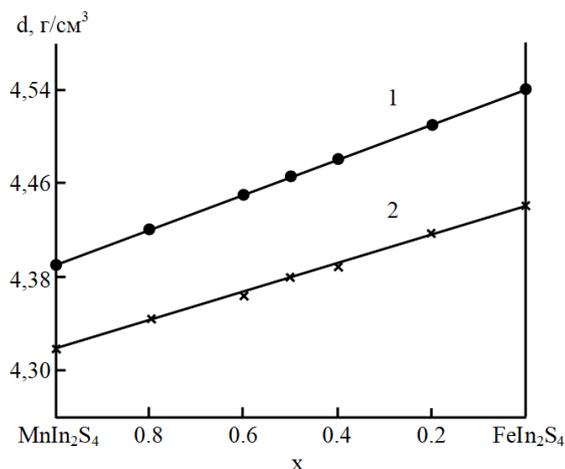


Рисунок 3.49 – Изменение пикнометрической (■) и рентгеновской (●) плотностей системы $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Система $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. Результаты измерения пикнометрической плотности системы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рисунке 3.50, там же представлено изменение рентгеновской плотности. Видно, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно от 4,35 г/см³ для FeIn_2S_4 до 4,84 г/см³ для AgIn_5S_8 и от 4,63 г/см³ для FeIn_2S_4 до 4,88 г/см³. Указанные зависимости описываются следующими соотношениями:

$$d_{\text{пикн.}} = 4,35 + 0,49x;$$

$$d_{\text{рент}} = 4,63 + 0,25x.$$

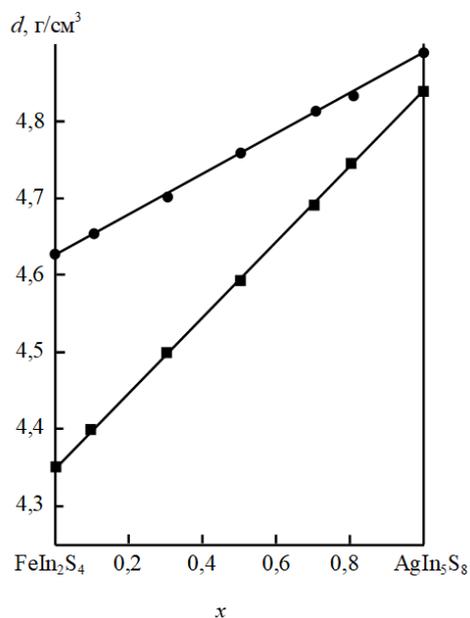


Рисунок 3.50 – Изменение пикнометрической (■) и рентгеновской (●) плотностей с составом x для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Значения рентгеновской плотности представлены на рисунке 3.50. Как и пикнометрическая плотность, рентгеновская плотность также изменяется линейно, причем, значения рентгеновской плотности несколько выше, что связано, вероятнее всего, с наличием дефектов в исследованных материалах.

Система $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$. Результаты измерения плотности соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов на их основе представлены на рисунке 3.51. Видно, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно от значений 4,35 г/см³ для FeIn_2S_4 до 4,68 г/см³ для CuIn_5S_8 и описывается следующим выражением:

$$d_{\text{пикн.}} = 4,35 + 0,33x.$$

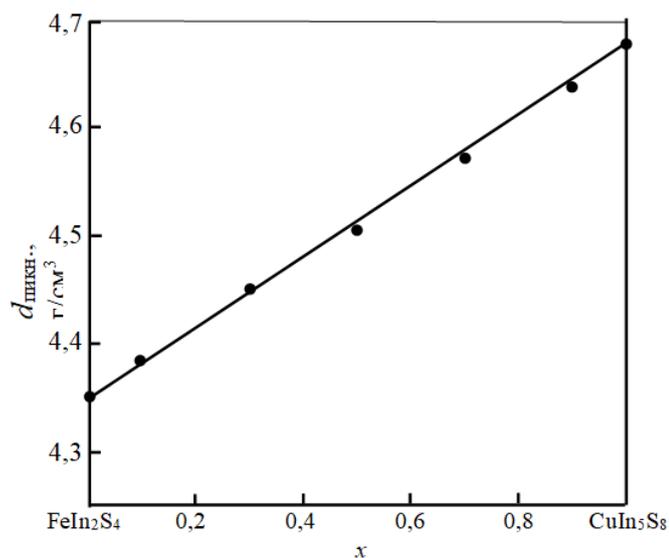


Рисунок 3.51 – Концентрационная зависимость плотности $d_{\text{пикн}}$ для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Система $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. Результаты измерения пикнометрической плотности представлены на рисунке 3.52. Видно, что изменение пикнометрической плотности с составом x осуществляется линейно от 4,36 г/см³ для MnIn_2S_4 до 4,84 г/см³ для AgIn_5S_8 , для рентгеновской плотности – от 4,43 г/см³ для MnIn_2S_4 до 4,88 г/см³ для AgIn_5S_8 .

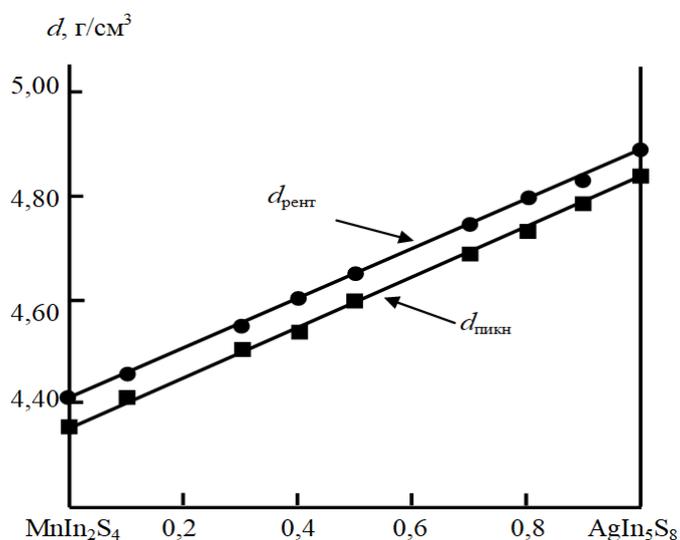


Рисунок 3.52 – Изменение пикнометрической (■) и рентгеновской (●) плотностей с составом x для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Следует отметить, что значения рентгеновской плотности несколько выше, что связано, вероятнее всего, с наличием дефектов в исследованных материалах.

Указанные зависимости описываются следующими соотношениями:

$$d_{\text{пикн}} = 4,36 + 0,48x;$$

$$d_{\text{рент}} = 4,43 + 0,45x.$$

Изменения пикнометрической плотности для твердых растворов представлены на рисунках выше. Видно, что изменение плотности с составом x осуществляется линейно. Из указанных рисунков также видно, что рентгеновская плотность, так же, как и пикнометрическая, изменяется линейно с составом x .

Следует отметить, что рентгеновская плотность несколько выше плотности, определенной пикнометрическим методом. Это связано, по-видимому, с тем, что рентгеновская плотность по смыслу определяет плотность идеального монокристалла, в то время как реальные кристаллы имеют межблочные пустоты, посторонние включения и различные структурные дефекты.

ГЛАВА 4

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

4.1 Ширина запрещенной зоны кристаллов группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ и твердых растворов на их основе. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны

4.1.1 Ширина запрещенной зоны кристаллов $FeIn_2S_4$ и ее температурная зависимость

Спектры пропускания монокристаллов $FeIn_2S_4$ в интервале температур 20 – 300 К представлены на рисунке 4.1. Видно, что представленные спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн и состоят из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, на втором участке происходит некоторый спад пропускания с достижением минимума, на третьем – происходит дальнейший рост пропускания [38].

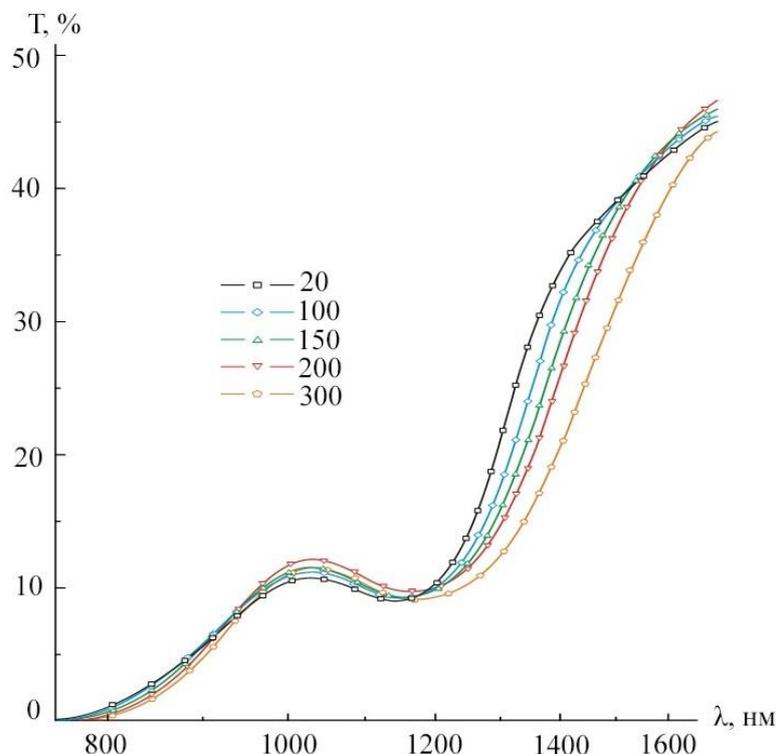


Рисунок 4.1 – Спектры пропускания монокристаллов $FeIn_2S_4$

По зарегистрированным спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения α по формуле (4.1), учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [39, 40]:

$$\alpha_{opt} = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T_{opt}} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T_{opt}} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (4.1)$$

где α_{opt} – коэффициент поглощения,

d – толщина образца,

T_{opt} – пропускание,

R – коэффициент отражения.

На рисунке 4.2 показана зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ при различных температурах. Как видно из представленного, на рисунке 4.2 в области энергий 0,70 – 1,05 эВ коэффициент поглощения (как и величина пропускания) увеличивается, достигая максимума, а затем с ростом $\hbar\omega$ он несколько уменьшается, достигая минимума при $\hbar\omega \approx 1,2$ эВ. В области энергий $\hbar\omega > 1,2$ эВ начинается резкий рост коэффициента поглощения с $\hbar\omega$.

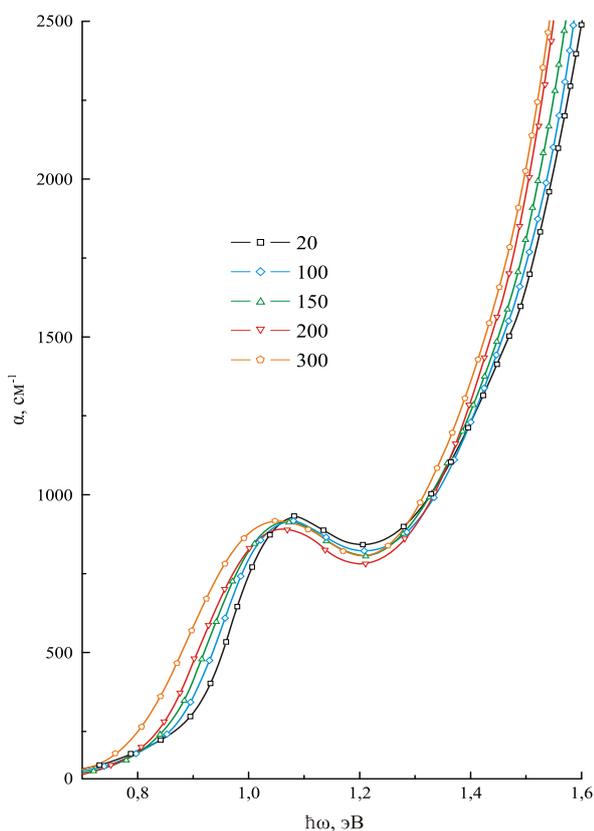


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента поглощения (α) от энергии фотона ($\hbar\omega$) монокристаллов FeIn_2S_4

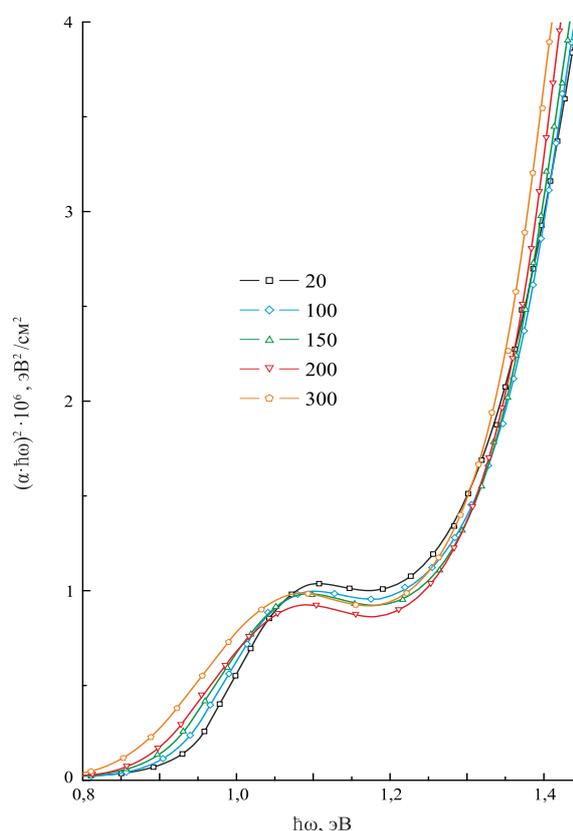


Рисунок 4.3 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотонов $\hbar\omega$ для FeIn_2S_4

В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры тройного соединения FeIn_2S_4 провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения сложно. Однако можно предположить, что рост α с увеличением $\hbar\omega$ в области энергий 0,70 – 1,05 эВ связан с характерными особенностями соединений $MB^{\text{III}}_2C^{\text{VI}}_4$, кристаллизующихся в пространственной группе $O_h^7 (Fd3m)$ 41. Такими особенностями являются наличие двух сортов атомов в катионной подрешетке, упорядоченных катионных вакансий и сжатие кристаллической решетки, которые создают возмущение. Последнее создает значительную разность псевдопотенциалов и приводит к расщеплению вершины валентной зоны.

Резкое увеличение α в области энергий $\hbar\omega > 1,2$ эВ указывает на то, что край собственного поглощения в кристаллах FeIn_2S_4 обусловлен прямыми межзонными переходами.

Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс (рисунок 4.3). Полученные нами значения

ширины запрещенной зоны для кристаллов FeIn_2S_4 равны – 1,377 эВ (300 К), 1,450 эВ (80 К) и 1,460 эВ (20 К).

На рисунке 4.4 показана температурная зависимость $E_g(T)$. Видно, что с увеличением температуры E_g уменьшается, что характерно для полупроводниковых материалов.

Для описания экспериментальной зависимости $E_g(T)$ было использовано следующее соотношение (модель Пэсслера) [42]:

$$E_g(T) = E_g(0) \frac{\chi \cdot \Theta}{2} \left(\sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4} - 1 \right), \quad (4.2)$$

где $E_g(0)$ – ширина запрещенной зоны при $T = 0$ К;

χ – параметр, определяющий тангенс угла наклона касательной к кривой $E_g(T)$ ($\chi = -dE(T)/dT|_{T \rightarrow \infty}$);

Θ – эффективная фононная температура (предполагается, что она меньше температуры Дебая: $\Theta \approx 3 \Theta_D / 4$).

Расчетная зависимость $E_g(T)$ по соотношению (4.2) представлена на рисунке 4.4 в виде сплошной линии.

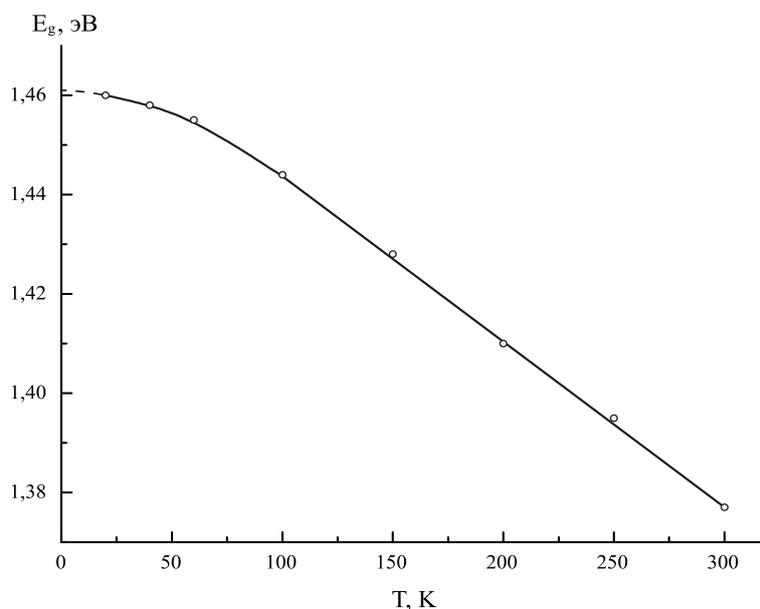


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость E_g монокристаллов FeIn_2S_4

Видно, что экспериментальные результаты согласуются с расчетными величинами.

4.1.2 Ширина запрещенной зоны кристаллов FeIn_2Se_4 и ее температурная зависимость

Спектры пропускания FeIn_2Se_4 для различных температур представлены на рисунке 4.5. Видно, что с понижением температуры спектры пропускания, как и для тройного соединения FeIn_2S_4 , смещаются в коротковолновую область.

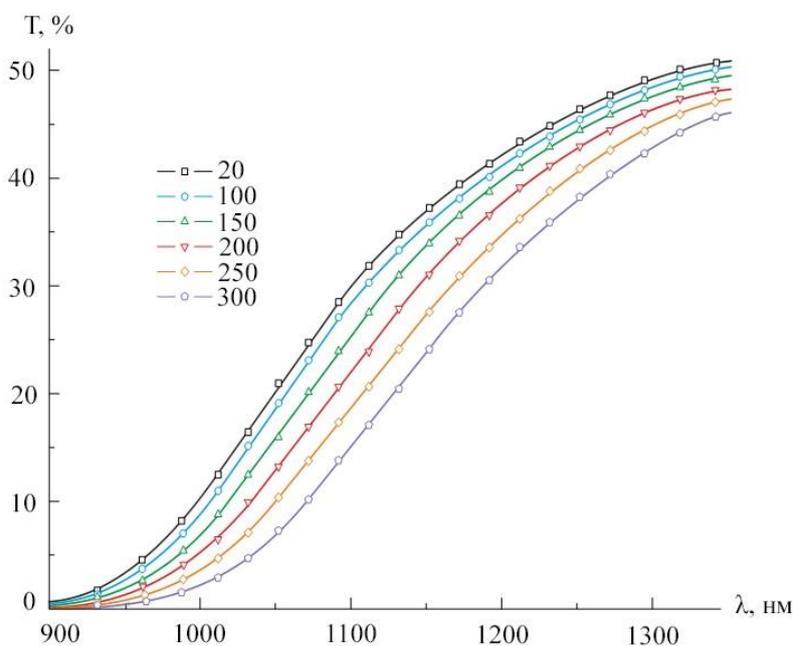


Рисунок 4.5 – Спектры пропускания монокристаллов FeIn_2Se_4

По зарегистрированным спектрам рассчитывали коэффициент поглощения (4.1). На рисунке 4.6 представлены спектральные зависимости α от $\hbar\omega$. Видно, что указанные монокристаллы FeIn_2Se_4 , как и монокристаллы FeIn_2S_4 , обладают значительной величиной коэффициента поглощения. Значения E_g для FeIn_2Se_4 равны: 1,141 эВ (300 К); 1,199 (80 К); 1,208 (20 К) эВ [31].

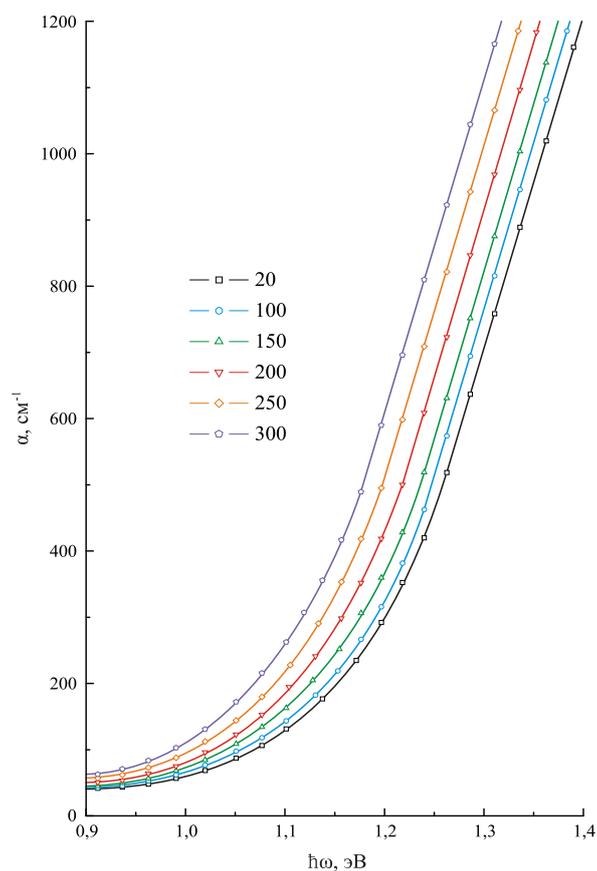


Рисунок 4.6 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ для монокристаллов FeIn_2Se_4

На рисунке 4.7 изображена температурная зависимость $E_g(T)$ для FeIn_2Se_4 . Видно, что с увеличением температуры значения E_g уменьшается, что характерно для большинства полупроводниковых материалов.

Для описания указанной зависимости было использовано соотношение (4.2). В расчетах использованы следующие величины: $\gamma = 2,9 \cdot 10^{-4}$, $E_g(0) = 1,209$ эВ, $\Theta_D = 195$ К для FeIn_2Se_4 . Расчетные величины на рисунке 4.7 представлены сплошной линией. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными величинами по выражению (4.2).

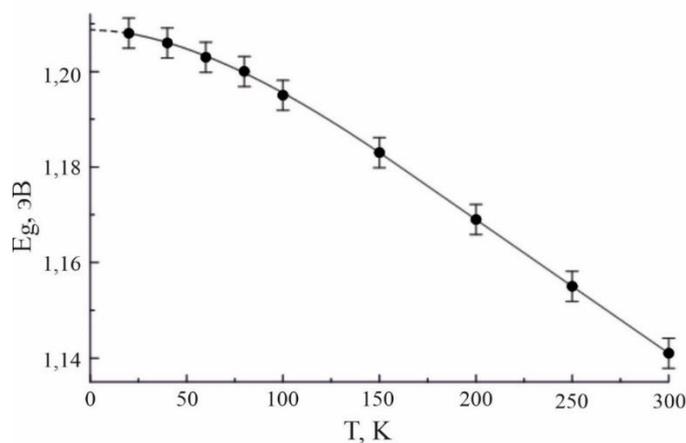


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости $E_g(T)$ для кристаллов FeIn_2Se_4

4.1.3 Ширина запрещенной зоны кристаллов MnIn_2S_4 и ее температурная зависимость

На рисунке 4.8 представлены спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$), по которым определяли ширину запрещенной зоны (E_g). Полученные значения E_g для соединения MnIn_2S_4 равны 1,968 эВ (300 К); 2,106 эВ (80 К) и 2,132 эВ (10 К).

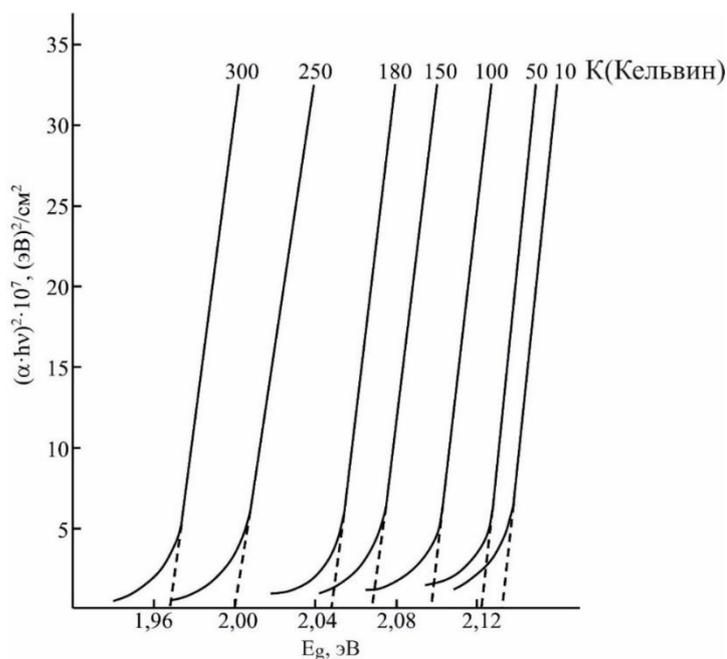


Рисунок 4.8 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для монокристаллов соединения MnIn_2S_4

На рисунке 4.9 представлена температурная зависимость $E_g(T)$. Видно, что указанная зависимость имеет вид, характерный для сложных полупроводниковых соединений, с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает.

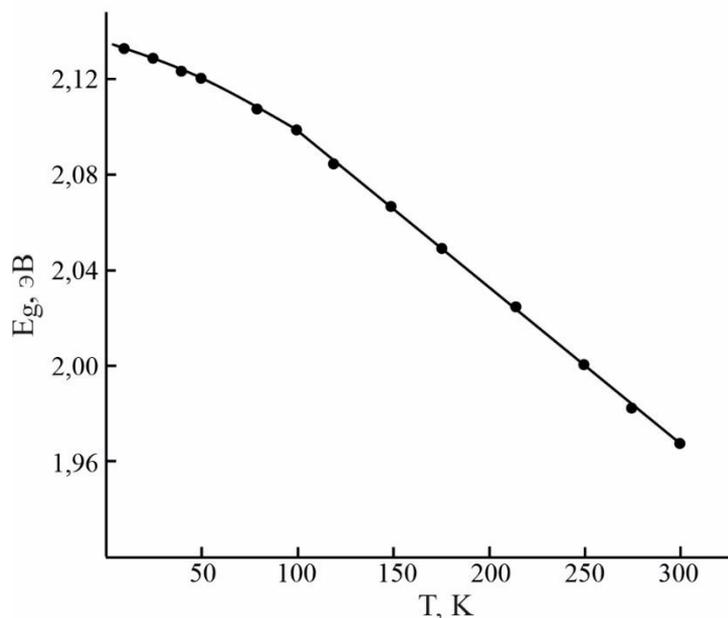


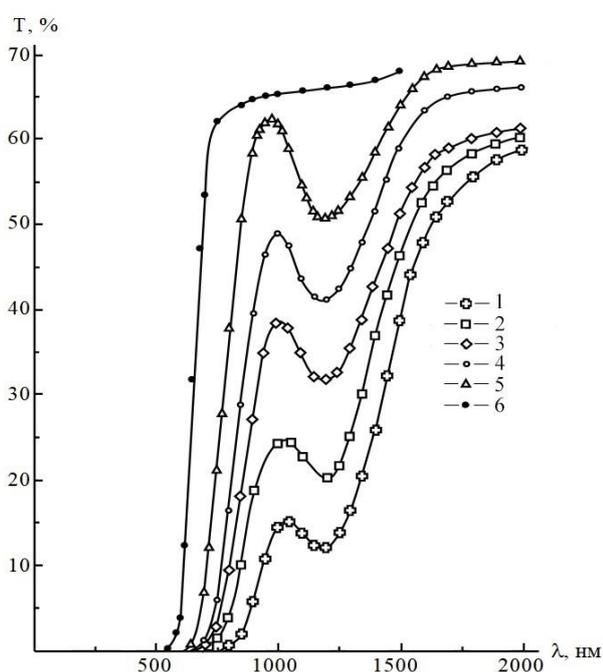
Рисунок 4.9 – Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов MnIn_2S_4

4.1.4 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Спектры пропускания твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ представлены на рисунке 4.10. Видно, что указанные спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн за исключением тройного соединения MnIn_2S_4 , Они состоят из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, затем происходит некоторый спад пропускания с достижением минимума, после чего осуществляется дальнейший рост указанной величины 43.

На рисунке 4.11 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения (α) от энергии фотона ($\hbar\omega$) для кристаллов тройных соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 и их твердых растворов при $T = 300$ К, рассчитанные по формуле (4.1). Видно, что все указанные кристаллы обладают значительной величиной поглощения. В области энергий $0,70 - 1,05$ эВ коэффициент поглощения увеличивается, достигая максимума, а затем он с ростом $\hbar\omega$ несколько уменьшается, достигая минимума при $\hbar\omega \approx 1,2$ эВ. В области

энергий более 1,2 эВ начинается резкий рост коэффициента поглощения в зависимости от ($\hbar\omega$). В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры указанного класса соединений провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения весьма сложно. Однако можно предположить, что рост α с увеличением $\hbar\omega$ в области энергий 0,70 – 1,5 эВ связан с началом межзонных переходов в исследованных кристаллах. Резкое увеличение в области энергий 1,2 – 2,0 эВ указывает на то, что край собственного поглощения как в кристаллах тройных соединений MnIn_2S_4 и FeIn_2S_4 , так и в твердых растворах на их основе обусловлен прямыми межзонными переходами.



1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,4$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,8$;
5 – $x = 1,0$

Рисунок 4.10 – Спектры пропускания твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

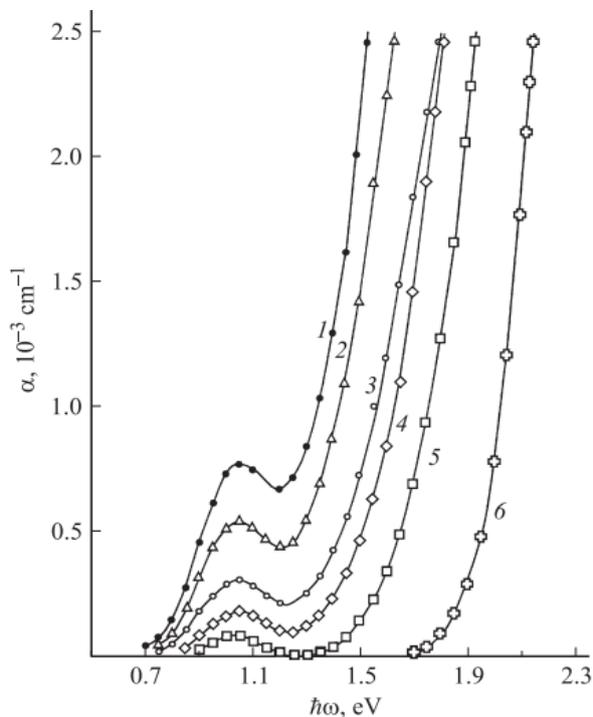


Рисунок 4.11 – Спектральные зависимости α от энергии фотона ($\hbar\omega$) для твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Энергии оптических переходов в указанных кристаллах определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс (рисунок 4.12). По полученным экспериментальным значениям построена концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ для твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ при $T = 300$ К, изображенная на рисунке 4.13. Видно, что указанная зависимость

имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными соединениями.

Для описания поведения ширины запрещенной зоны $E_g(x)$ для твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ была использована квадратичная зависимость следующего вида:

$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2, \quad (4.3)$$

где E_A и E_B – ширина запрещенной зоны исходных соединений $MnIn_2S_4$ и $FeIn_2S_4$;

c – параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости E_g для среднего состава ($x = 0,5$), определяемый из выражения:

$$c = 4\Delta E(x = 0,5), \quad (4.4)$$

где

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g(x = 0,5). \quad (4.5)$$

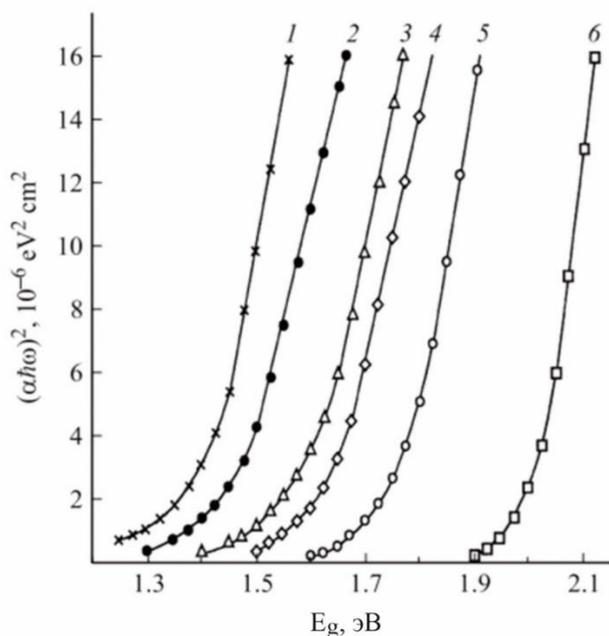


Рисунок 4.12 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$

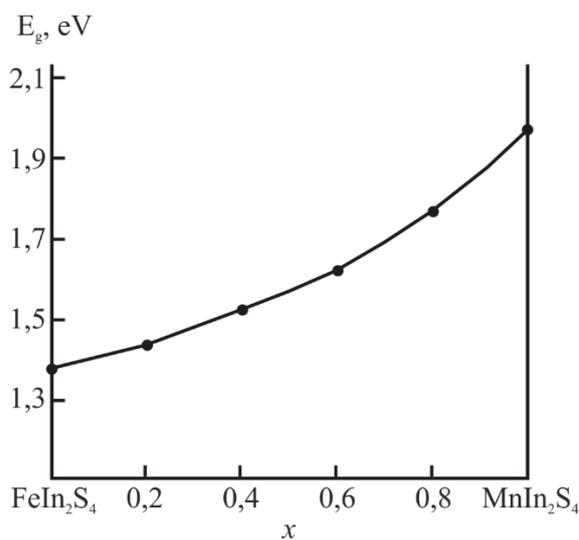


Рисунок 4.13 – Концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$

Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ при $T = 300$ аналитически описывается следующей зависимостью:

$$E_g(x) = 1,377 + 0,141x + 0,45x^2 . \quad (4.6)$$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$ на рисунке 4.13 представлены сплошной линией. Видно, что экспериментальные данные (точки) хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (4.3).

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение $E_g(x)$ от линейности. Обычно для его объяснения используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштрессера 44, а также модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона 45. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении $E_g(x)$ от линейности в твердых растворах играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. Авторы второй модели считают, что это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля. Обе представленные модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе соединений $A^{II}B^{VI}$, так и на основе соединений $MnIn_2S_4$ и $FeIn_2S_4$.

4.2 Ширина запрещенной зоны твердых растворов, образованных на основе соединения $FeIn_2S_4$

4.2.1 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(FeIn_2S_4)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$

Спектры пропускания в зависимости от длины волны для соединений $FeIn_2S_4$, $AgIn_5S_8$ и твердых растворов $(FeIn_2S_4)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$ при $T = 295$ К представлены на рисунке 4.14. Видно, что указанные спектры в исследованной области длин волн (за исключением соединения $AgIn_5S_8$, как и твердые растворы $Mn_xFe_{1-x}In_2S_4$, имеют сложный характер и состоят из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, затем, на втором участке, происходит некоторый спад величины пропускания с достижением минимума, на третьем участке происходит дальнейший рост пропускания 46.

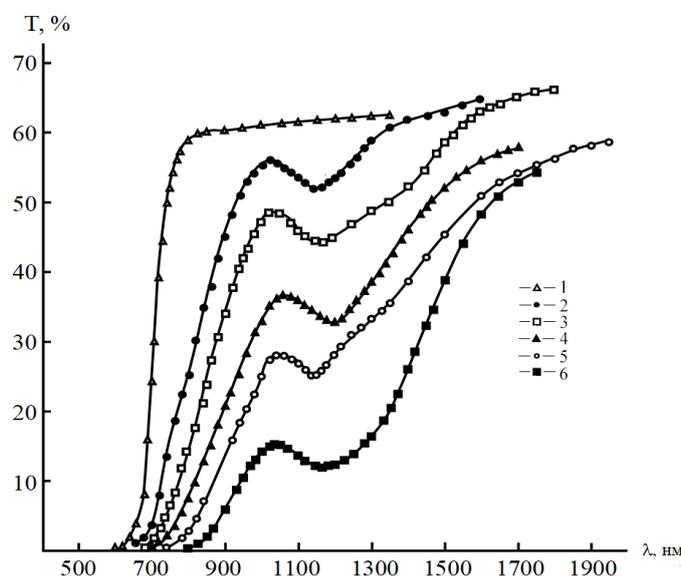
Из полученных спектров пропускания рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле (4.1). На рисунке 4.15 показаны спектральные

зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для соединений FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ по которым определяли E_g .

По полученным экспериментальным значениям E_g построена концентрационная зависимость для твердых растворов $(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$, изображенная на рисунке 4.16. Видно, что указанная зависимость имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными соединениями.

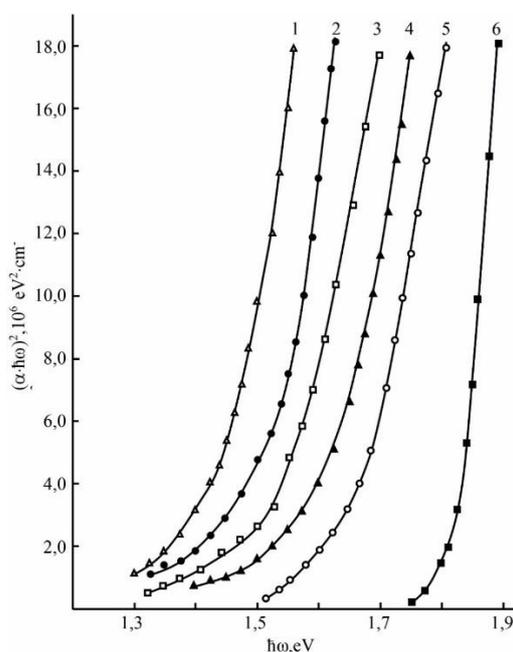
Представленная концентрационная зависимость E_g аналитически описывается следующей зависимостью:

$$E_g(x) = 1,377 + 0,326x + 0,09x^2 \quad (4.7)$$



1 – $x = 1,0$; 2 – $x = 0,7$; 3 – $x = 0,5$; 4 – $x = 0,3$;
5 – $x = 0,1$; 6 – $x = 0,0$

Рисунок 4.14 – Спектры пропускания FeIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$



1 – $x = 1,0$; 2 – $x = 0,7$; 3 – $x = 0,5$;
4 – $x = 0,3$; 5 – $x = 0,1$; 6 – $x = 0,0$

Рисунок 4.15 – Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ на рисунке 4.16 показаны сплошной линией

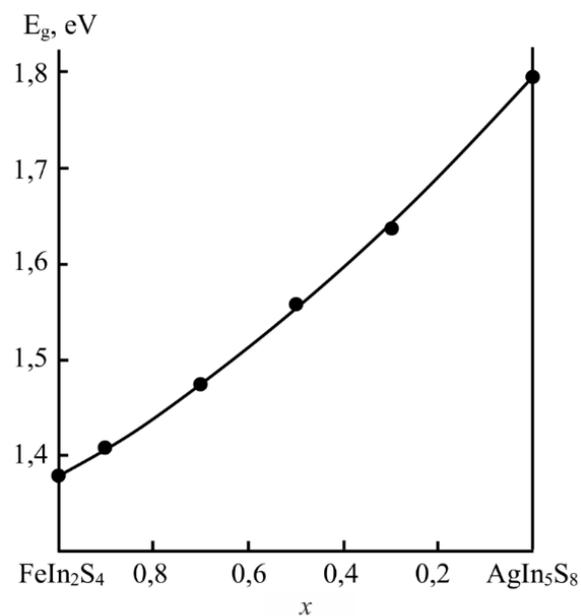
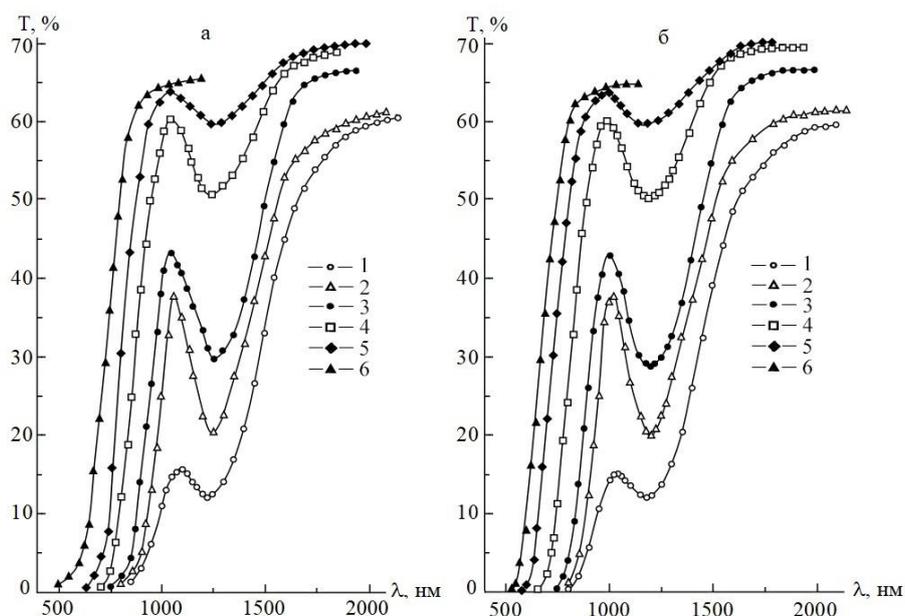


Рисунок 4.16 – Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Видно, что экспериментальные данные (точки) хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (4.3).

4.2.2 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Спектры пропускания соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ при $T = 80$ и 300 К представлены на рисунке 4.17. Видно, что указанные спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн. За исключением соединения In_2S_3 , как и другие твердые растворы на основе соединения FeIn_2S_4 , они состоят из трех участков [47].



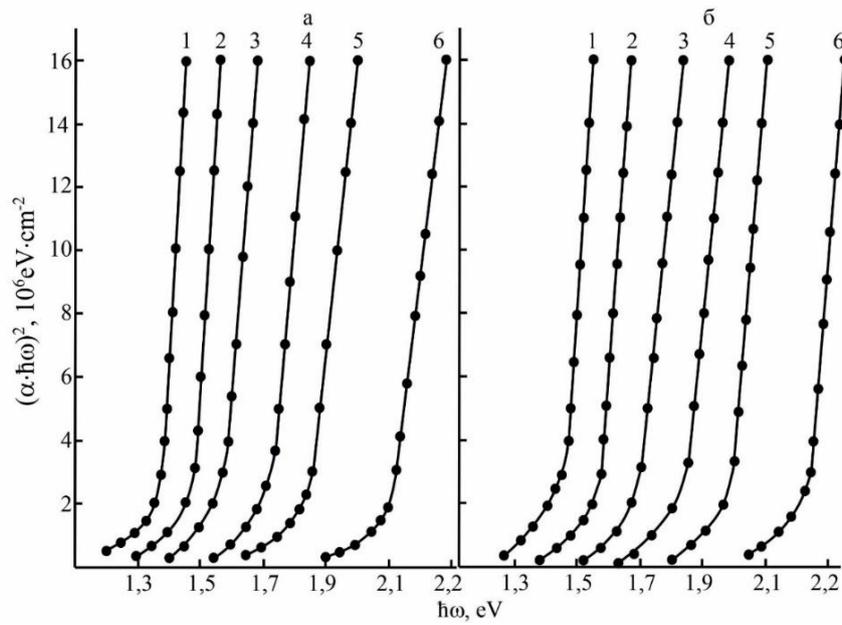
1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,2$; 3 – $x = 0,4$; 4 – $x = 0,6$; 5 – $x = 0,8$; 6 – $x = 1,0$

Рисунок 4.17 – Спектры пропускания монокристаллов FeIn_2S_4 , In_2S_3 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

На рисунке 4.18 представлены зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $(\hbar\omega)$ при 80 и 300 К, по которым определяли E_g . Видно, что указанные зависимости имеют четко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и гомогенности твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$.

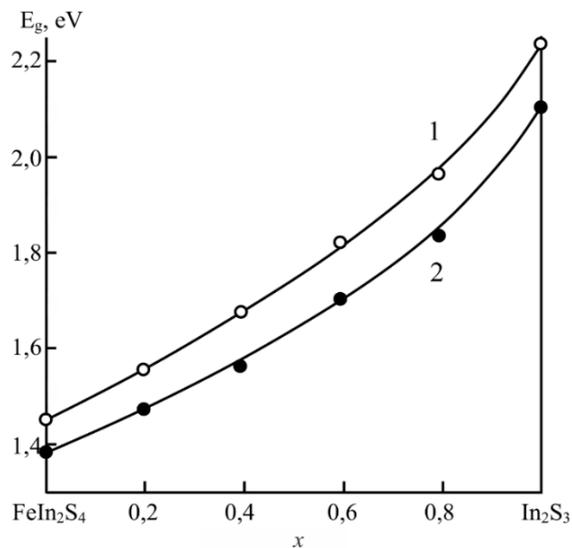
Полученные значения E_g для соединения FeIn_2S_4 составляют 1,450 (80 К) и 1,377 (300 К) эВ, 2,219 (80 К) и 2,090 эВ (300 К) для In_2S_3 .

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ при 80 и 300 К представлены на рисунке 4.19.



1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,2$; 3 – $x = 0,4$; 4 – $x = 0,6$; 5 – $x = 0,8$; 6 – $x = 1,0$
 а – 300 К; б – 80 К

Рисунок 4.18 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$



1 – 80 К; 2 – 300 К

Рисунок 4.19 – Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для кристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Видно, что изменение E_g с составом x имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных полупроводниковыми соединениями.

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ при 80 и 300 К аналитически описываются следующими функциями:

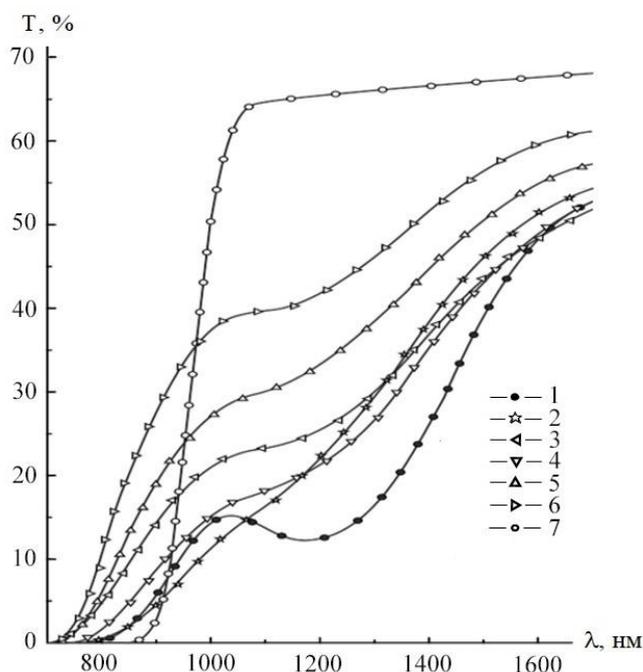
$$E_g^{80}(x) = 1,450 + 0,391x + 0,378x^2 \quad (4.8)$$

$$E_g^{360}(x) = 1,377 + 0,337x + 0,376x^2 \quad (4.9)$$

4.2.3 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Спектры пропускания монокристаллов соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рисунке 4.20. Видно, что указанные спектры, как и другие спектры пропускания с содержанием FeIn_2S_4 , состоят из трех участков.

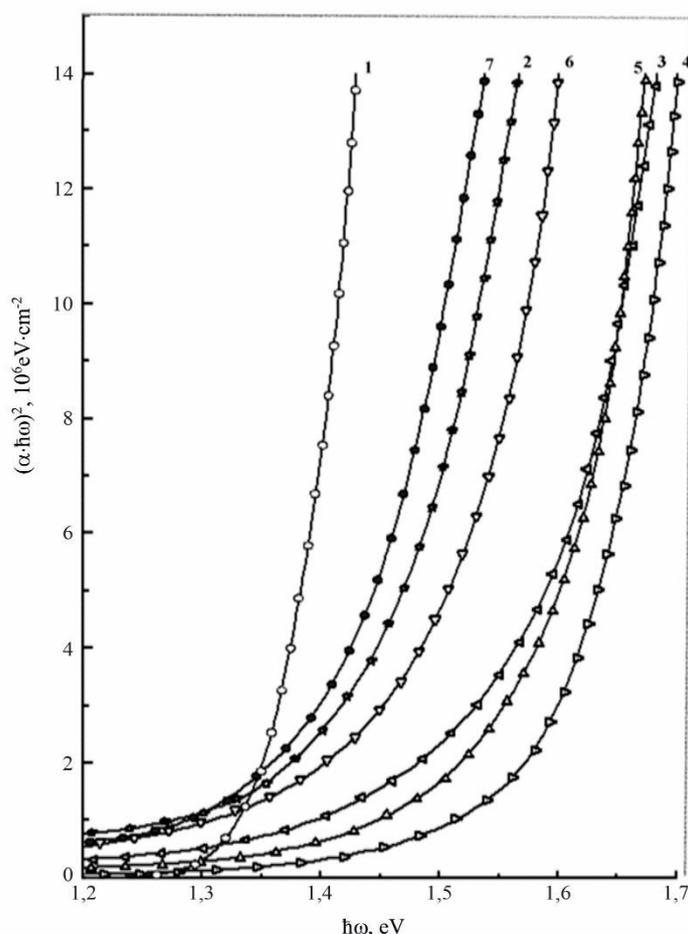
Из зарегистрированных спектров пропускания ($T_{\text{опт}}$) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле (4.1) 48.



1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,1$; 3 – $x = 0,3$; 4 – $x = 0,5$; 5 – $x = 0,7$; 6 – $x = 0,9$; 7 – $x = 1,0$

Рисунок 4.20 – Спектры пропускания монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

На рисунке 4.21 отражены спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$. Видно, что указанные зависимости имеют четко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует о равновесности выращенных кристаллов соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и гомогенности твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$. Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс.

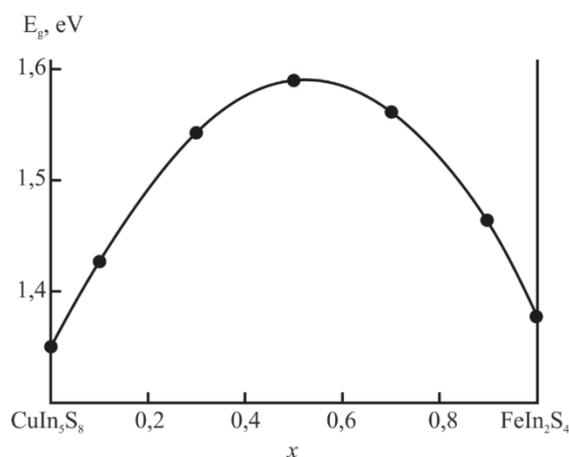


1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,1$; 3 – $x = 0,3$; 4 – $x = 0,5$; 5 – $x = 0,0$; 6 – $x = 0,9$; 7 – $x = 1,0$

Рисунок 4.21 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ представлена на рисунке 4.22. Видно, что ширина запрещенной зоны с составом x сначала возрастает от 1,350 эВ для CuIn_5S_8 до 1,592 эВ для среднего состава ($x = 0,5$), после чего уменьшается до 1,377 эВ для FeIn_2S_4 . Такое поведение ширины запрещенной зоны можно

объяснить, по-видимому, перестройкой кристаллической решетки в твердых растворах. Известно, что соединение FeIn_2S_4 обладает структурой обращенной шпинели, а соединение CuIn_5S_8 – нормальной шпинели. При образовании твердых растворов происходит перестройка кристаллической решетки от обращенной шпинели, характерной для соединения FeIn_2S_4 , к структуре нормальной шпинели, характерной для соединения CuIn_5S_8 . Такая перестройка приводит, вероятнее всего, к усилению химической связи для указанных твердых растворов.



Точки – экспериментальные данные; сплошная линия – расчетные данные

Рисунок 4.22 – Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$

Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ при $T = 300$ К аналитически описывается следующим соотношением:

$$E_g(x) = 1,377 + 0,879x - 0,906x^2. \quad (4.10)$$

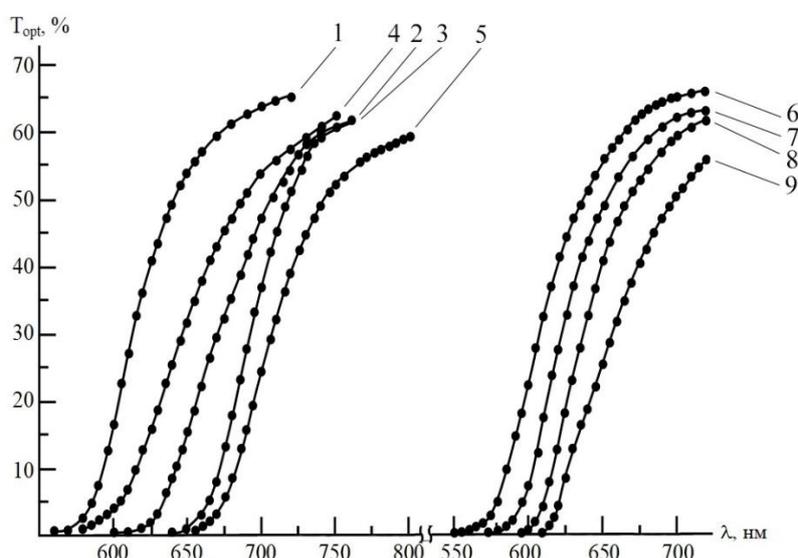
Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ на рисунке 4.22 представлены сплошными линиями. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными величинами.

4.3 Ширина запрещенной зоны твердых растворов, образованных на основе соединения MnIn_2S_4

4.3.1 Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

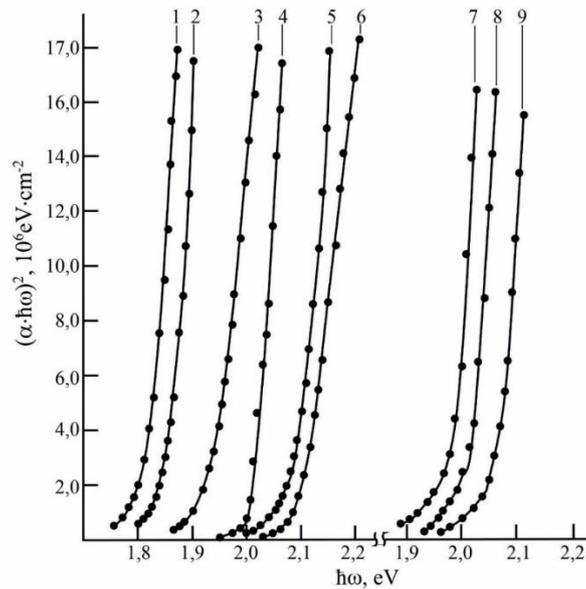
Спектры пропускания (T_{opt}) монокристаллов MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ в области края собственного поглощения показаны на рисунке 4.23. Видно, что величина пропускания указанных монокристаллов составляет $> 60\%$.

Из зарегистрированных спектров пропускания (T_{opt}) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле (4.1).



1 – $x = 1,0$; 2 – $x = 0,9$; 3 – $x = 0,8$; 4 – $x = 0,7$; 5 – $x = 0,5$; 6 – $x = 0,4$; 7 – $x = 0,0$;
8 – $x = 0,2$; 9 – $x = 0,3$

Рисунок 4.23 – Спектры пропускания монокристаллов твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

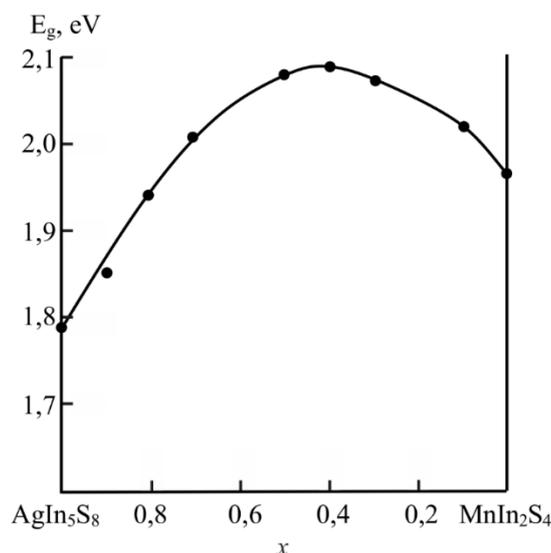


1 – $x = 1,0$; 2 – $x = 0,9$; 3 – $x = 0,8$; 4 – $x = 0,7$; 5 – $x = 0,5$; 6 – $x = 0,4$; 7 – $x = 0,0$;
8 – $x = 0,2$; 9 – $x = 0,3$

Рисунок 4.24 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $(\hbar\omega)$ для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

На рисунке 4.24 представлены спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона $(\hbar\omega)$ для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ по которым определяли ширину запрещенной зоны (E_g). Значения E_g для соединения AgIn_5S_8 составляет 1,793 эВ и 1,968 эВ для MnIn_2S_4 .

Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ показана на рисунке 4.25. Видно, что E_g с составом x сначала возрастает от 1,793 эВ для соединения AgIn_5S_8 до 2,092 эВ для состава $x = 0,6$, после чего уменьшается до 1,968 эВ для соединения MnIn_2S_4 . Такое поведение ширины запрещенной зоны можно объяснить, как в случае и с твердыми растворами $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$, с перестройкой кристаллической решетки. Известно, что соединение MnIn_2S_4 обладает структурой обращенной шпинели, а соединение AgIn_5S_8 – нормальной шпинели. При образовании твердых растворов, вероятнее всего, происходит перестройка кристаллической решетки от обращенной шпинели, характерной для соединения MnIn_2S_4 , к структуре нормальной шпинели, характерной для соединения AgIn_5S_8 . Такая перестройка приводит, вероятнее всего, к усилению химической связи для указанных твердых растворов.



Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчетные данные

Рисунок 4.25 – Концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Для описания поведения ширины запрещенной $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ была использована квадратичная зависимость (4.2). Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ при $T = 300$ К аналитически описывается следующей зависимостью:

$$E_g^{300}(x) = 1,793 + 0,973x - 0,798x^2. \quad (4.11)$$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов на рисунке 4.23 представлены сплошными линиями. Видно, что экспериментальные данные согласуются с расчетными величинами [49].

4.3.2 Температурная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

Спектры пропускания кристаллов твердых растворов $\text{Mn}_{1.5}\text{AgIn}_{8.0}\text{S}_{14}$ $\text{MnAgIn}_7\text{S}_{12}$ $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ в интервале температур $T = 10 - 320$ К представлены на рисунках 4.26–4.27. Видно, что с понижением температуры указанные спектры смещаются в коротковолновую область.

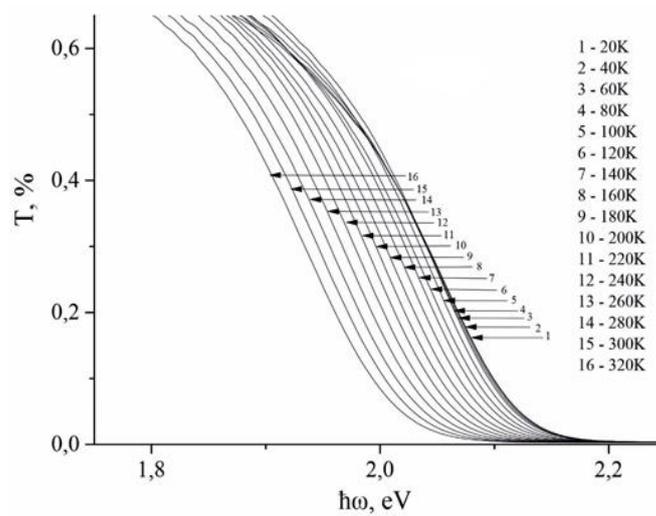


Рисунок 4.26 – Спектры пропускания кристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$

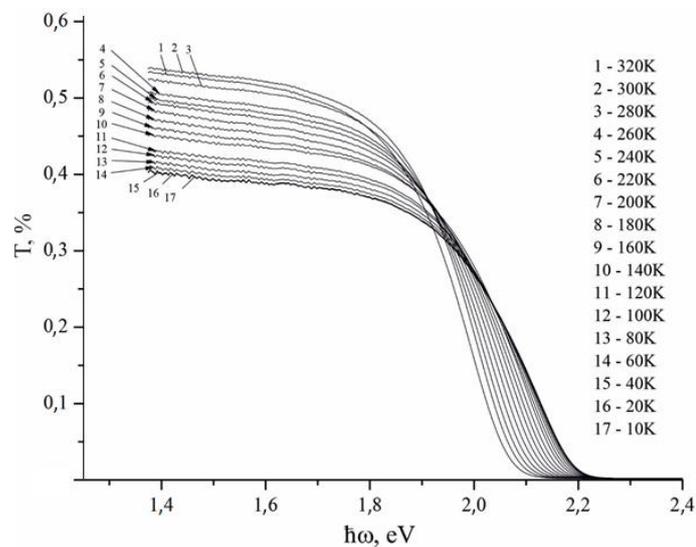


Рисунок 4.27 – Спектры пропускания монокристаллов $\text{MnAgIn}_7\text{S}_{12}$

По снятым спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения по выражению (4.1). На рисунках 4.28–4.29 представлены спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) для кристаллов указанных твердых растворов. Видно, что указанные зависимости имеют ярко выраженные участки, что свидетельствует о равновесности и однородности выращенных кристаллов.

Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс.

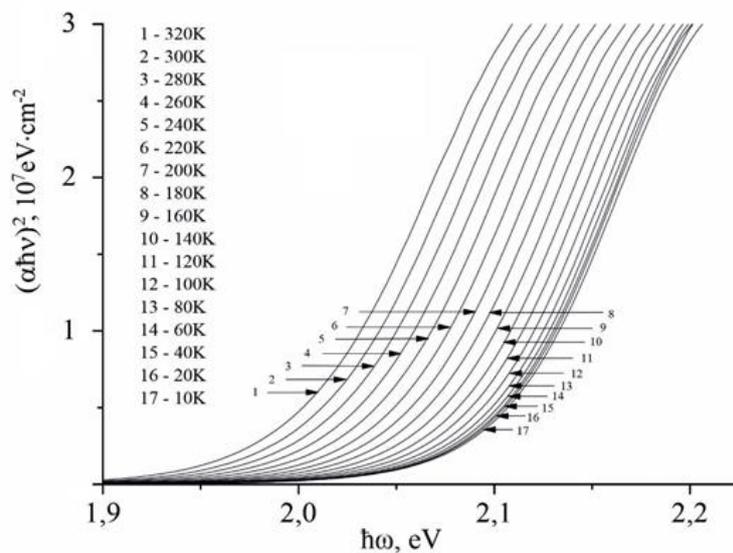


Рисунок 4.28 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $(\hbar\omega)$ для кристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$

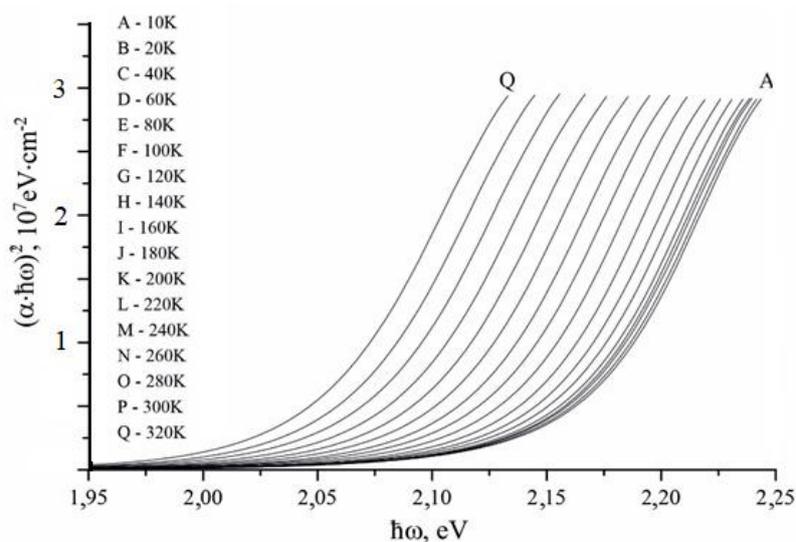


Рисунок 4.29 – Спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $(\hbar\omega)$ для кристаллов $\text{MnAgIn}_7\text{S}_{12}$

На рисунках 4.30 – 4.31 представлены температурные зависимости $E_g(T)$ твердых растворов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$, $\text{MnAgIn}_7\text{S}_{12}$ 50.

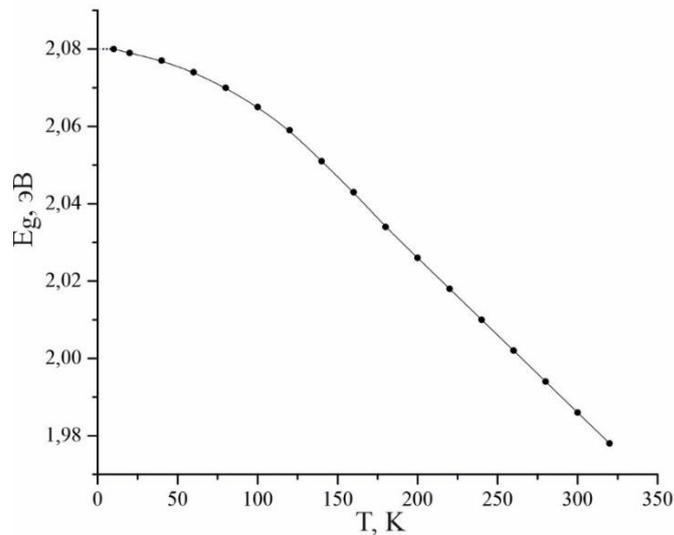


Рисунок 4.30 – Температурная зависимость $E_g(T)$ для кристаллов $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$

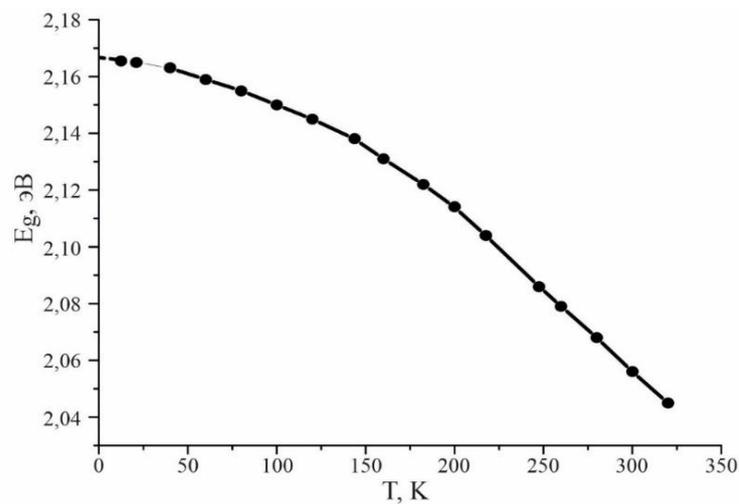


Рисунок 4.31 – Температурная зависимость $E_g(T)$ для кристаллов $MnAgIn_7S_{12}$

Значения E_g для кристаллов $Mn_{0.3}Ag_{0.7}In_{4.1}S_{6.8}$ равны: 1,986; 2,072; 2,080 эВ, для $MnAgIn_7S_{12}$ – 1,986; 2,072; 2,080 эВ при 300, 80 и 10 К соответственно.

Расчетные зависимости $E_g(T)$ по соотношению (4.2) показаны на рисунках 4.30–4.31 в виде сплошной линии. Видно, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетными величинами [50–52].

4.4 Колебательные спектры монокристаллов соединений группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ и твердых растворов на их основе

Тройное соединения $FeIn_2S_4$, $MnIn_2S_4$ кристаллизуется в структуре шпинели, относящейся к пространственной группе $O_h^7 (Fd3m)$. В указанном соединении в тетраэдрической подрешетке располагаются атомы In^{3+} и атомы A^{2+} , которые статистически распределяются в пустотах. В этом кристалле соотношение A^{2+} и In^{3+} равно 1:1. Примитивная ячейка структуры шпинели содержит 14 атомов. Атомы A имеют тетраэдрическую координацию симметрии T_d , окружены четырьмя атомами серы. Атомы индия, в свою очередь, находятся в тетраэдрах и октаэдрах. В октаэдрах они имеют симметрию D_{3d} и окружены шестью атомами серы. Атомы серы плотно упакованы и образуют связи симметрии C_{3v} . Общее число колебательных мод в центре зоны Бриллюэна для кристаллической решетки шпинели равно 42:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + 2A_{2U} + 2E_U + 5F_{1U} + 2F_{2U}. \quad (4.12)$$

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 моды оптические и одна мода акустическая. В спектрах КРС-активными являются моды симметрии A_{1g} , E_g и F_{2g} 53.

Тройной халькогенид $FeIn_2Se_4$ кристаллизуется в гексагональной структуре с пространственной группой $C_{3v}^5 (R3m)$ и является изоэлектронным аналогом трехпакетного политипа $ZnIn_2S_4$ - (IIIa). В указанном халькогениде атомы Fe^{2+} занимают тетраэдрические позиции, тогда как половина атомов In^{3+} занимает тетраэдрические (In_t), а половина из них октаэдрические (In_o) позиции.

Согласно теоретико-групповому анализу установлено 54, что в центре зоны Бриллюэна существует 2 акустические и 12 оптических мод следующих симметрий:

$$\Gamma = 7A_1 + 7E. \quad (4.13)$$

Используя правила отбора, было установлено, что в симметриях A_1 и E по одной моде акустической, а остальные $(6A_1 + 6E)$ оптические. Все зарегистрированные колебательные моды являются активными как в ИК-, так и в КРС-спектрах.

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

На рисунке 4.32 представлены ИК-спектры отражения тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$. Видно, что в исследуемой области частот проявляются по четыре полосы отражения, а для исходных соединений также ступенька в области $\sim 320 \text{ см}^{-1}$.

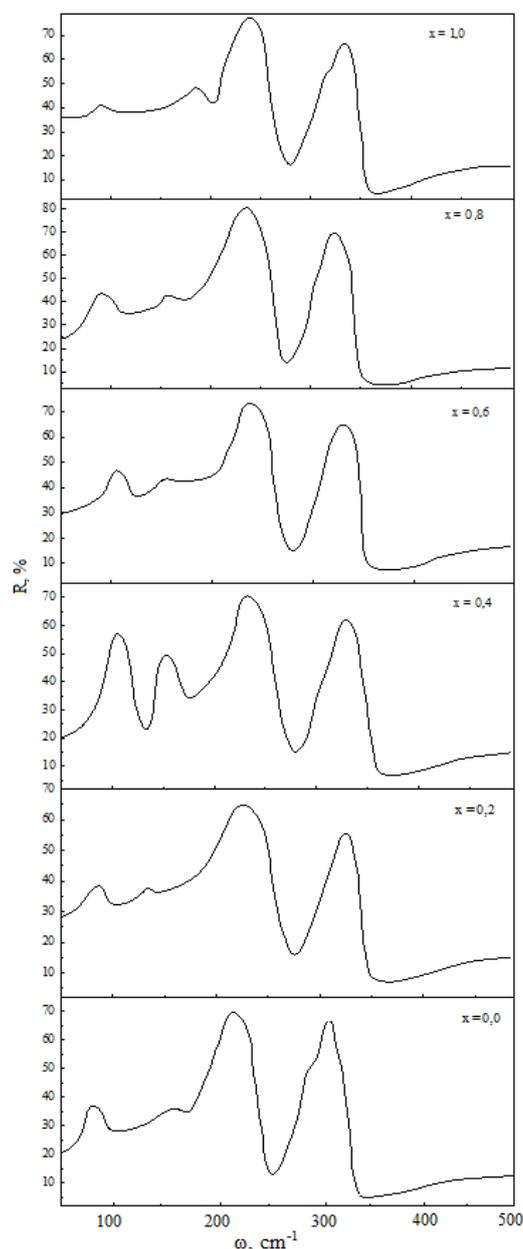


Рисунок 4.32 – ИК-спектры отражения твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Спектры обрабатывались методом последовательного дисперсионного анализа Крамерса-Кронига (ДА–К–К) 55, который обладает меньшими систематическими погрешностями, чем метод дисперсионного анализа (ДА) и метод Крамерса-Кронига (К–К) в отдельности. 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. Такая функция получается после обработки спектров отражения методом ДА, в котором для диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ используется выражение:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \prod_n (\omega_{LO,n}^2 - \omega^2 + i\omega g_{LO,n})}{\omega_{TO,n}^2 - \omega^2 + i\omega g_{TO,n}}, \quad (4.14)$$

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.

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

На рисунках 4.33 и 4.34 показаны зависимости значений ω_{LO} и ω_{TO} , рассчитанных с помощью ДА, совмещенного с анализом К–К от состава твердых растворов.

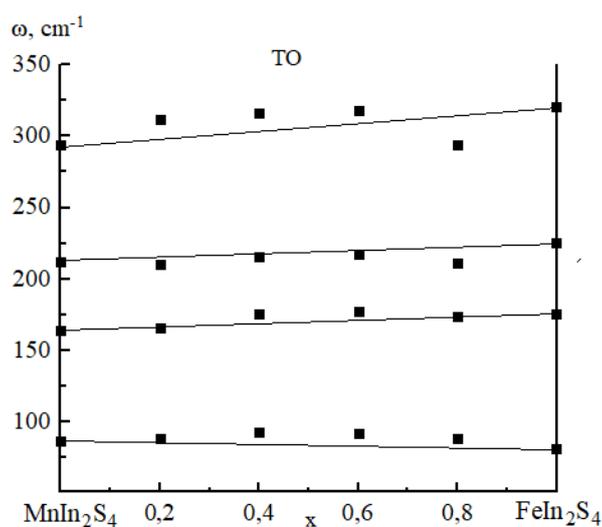


Рисунок 4.33 – Концентрационные зависимости частот TO фононов для твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}In_2S_4$

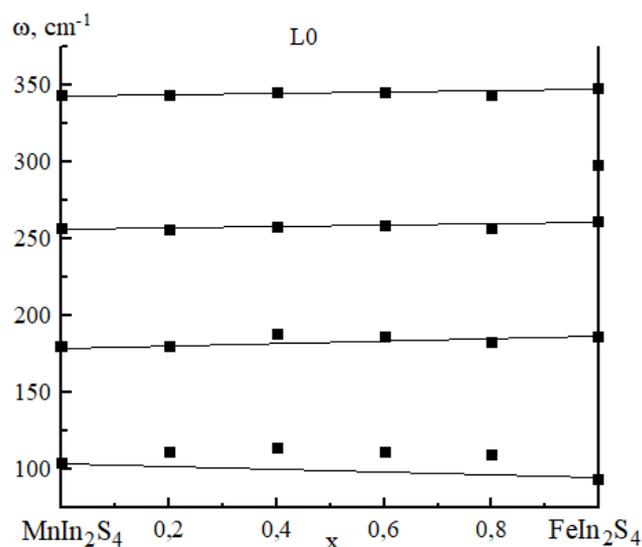


Рисунок 4.34 – Концентрационные зависимости частот LO фононов для твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}In_2S_4$

Из данных, приведенных на рисунках 4.33 и 4.34 видно, что по мере увеличения содержания в твердых растворах $Fe_xMn_{1-x}In_2S_4$ атомов марганца изменения частот оптических фононов ω_{TO} и ω_{LO} носят монотонный характер – они плавно смещаются между соединениями $FeIn_2S_4$ и $MnIn_2S_4$. Таким образом проведенные исследования ИК-спектров отражения показали, что оптические колебания в твердых растворах $Fe_xMn_{1-x}In_2S_4$ проявляют типичный одномодовый характер [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

4.4.2 ИК-спектры отражения кристаллов соединения $FeIn_2Se_4$

На рисунке 4.35 представлены спектры ИК-отражения для монокристаллов $FeIn_2Se_4$ в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$. Из представленных спектров видно, что в исследуемой области частот в поляризации $E \parallel c$ проявляются три полосы отражения 60, 182 и 193 cm^{-1} , а в поляризации $E \perp c$ шесть полос отражения 58, 69, 78, 181, 193 и 204 cm^{-1} .

Снятые ИК-спектры отражения обработаны последовательным методом ДА-К-К анализа, аналогично как и для твердых растворов $Fe_xMn_{1-x}In_2S_4$. С помощью данного метода были определены значения ω_{LO} , ω_{TO} , g_n и ϵ_∞ , а также вычислены значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 и эффективные заряды, которые приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оптические параметры монокристаллов FeIn₂Se₄

№ моды	Поляризация $E \parallel c$				№ моды	Поляризация $E \perp c$			
	$\omega_{LO}, \text{см}^{-1}$	$\omega_{TO}, \text{см}^{-1}$	g_n	S_n		$\omega_{LO}, \text{см}^{-1}$	$\omega_{TO}, \text{см}^{-1}$	g_n	S_n
1	198	188	5	0,09	1	212	198	7	0,012
2	188	175	6,5	0,013	2	198	188	5	0,09
3	62	58	2	0,012	3	188	176	6	0,012
					4	80	76	2	0,009
					5	70	67	1,5	0,008
					6	61	55	3	0,02

Поляризация излучения	ϵ_∞	ϵ_0	$\frac{e_s^*}{Z_{\text{эфф}} e}$	$\frac{e_s^*}{Ze}$	$\frac{e_B^*}{Ze}$	$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$	Соотношение Лиддена-Сакса-Теллера
$E \parallel c$	10,7	12,1	0,68	0,77	- 3,26	1,13	$\prod_{n=1}^3 \left(\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \right) = 1,13$
$E \perp c$		12,6				1,18	$\prod_{n=1}^6 \left(\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \right) = 1,13$

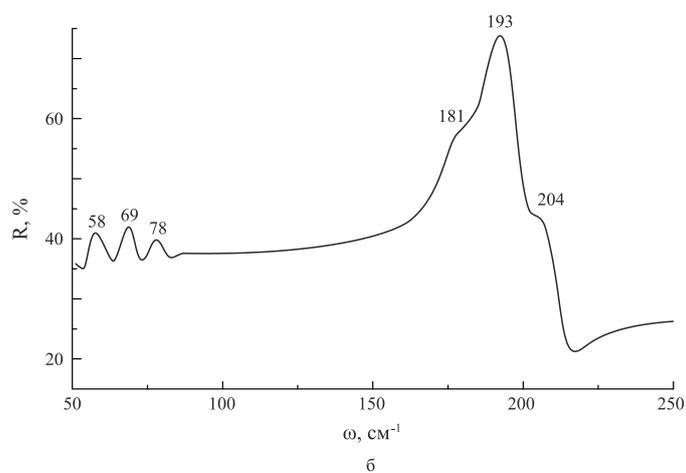
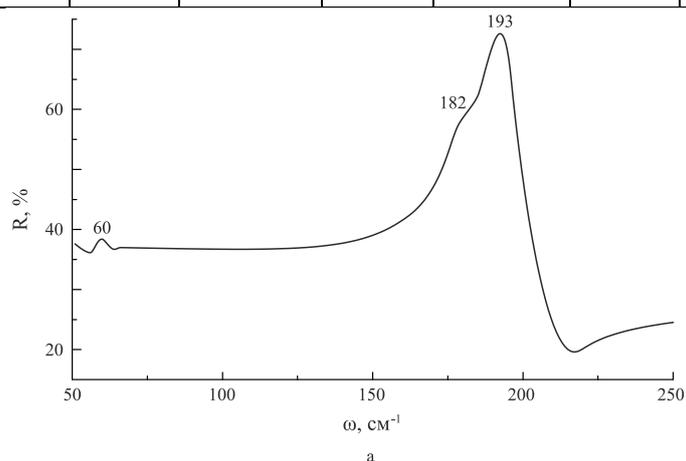


Рисунок 4.35 – ИК-спектр отражения монокристаллов FeIn₂Se₄ в поляризациях $E \parallel c$ (а) и $E \perp c$ (б)

По представленным в таблице 4.1 данным видно, что по соотношению $\varepsilon_0 / \varepsilon_\infty$ получено значение 1,13 в поляризации $E \parallel c$ и значение 1,18 в поляризации $E \perp c$, а по соотношению Лиддена–Сакса–Теллера получено значение равное 1,13 для поляризаций $E \parallel c$ и $E \perp c$ соответственно. Незначительное расхождение в параметрах свидетельствует о том, что в спектрах ИК-отражения выявлены все колебательные моды, которые вносят основной вклад в ε_∞ .

ГЛАВА 5

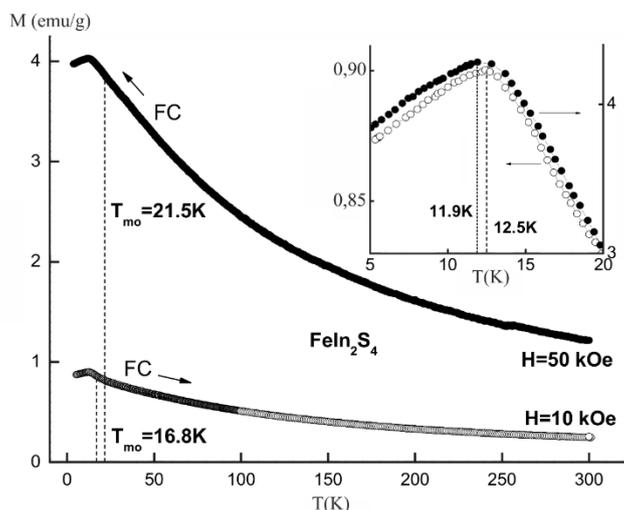
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Исследования удельного магнитного момента были выполнены с помощью универсальной криогенной высокополевой измерительной системы (*Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK*) в интервале температур 2 – 310 К и магнитных полей 0 – 14 Тл [56]. Указанные измерения проводились на монокристаллических образцах, вырезанных из полученных слитков средними размерами $2 \times 3 \times 5$ мм. Были выполнены измерения в зависимости от температуры в разных полях в режиме отогрева после охлаждения без поля (*ZFC*) и в поле (*FC*). Измерения удельного магнитного момента в режиме полевого охлаждения (*FC*) были выполнены в прямом и обратном направлении изменения температуры. Температура замерзания магнитных моментов ферромагнитных кластеров (T_f) определялась, как температура, соответствующая максимуму *ZFC*-кривой. Температуры начала расходимости *ZFC*- и *FC*-кривых при возрастании (T_{rev}) и уменьшении (T_x) температуры определялись в точках, для которых различия превышали 3 %. Температура магнитного упорядочения (T_{mo}) определялась по температурной зависимости *FC*-кривой, как точка, эквивалентная точке минимума производной *FC*-кривой по температуре ($\min\{dM_{FC}/dT\}$). Температура магнитного упорядочения является хорошо определяемой величиной, характеризующей, кроме того, начало широкого температурного интервала, в котором осуществляется переход исследуемого образца в парамагнитное состояние 58. В точке минимума производной меняется характер поведения с температурой *FC*-кривой от «выгнутой вверх» к «выгнутой вниз», что соответствует переходу от ее быстрого убывания к медленному. Таким образом, температура магнитного упорядочения определяет окончание быстрого убывания магнитного момента с ростом температуры. Спонтанный атомный магнитный момент (σ_s) определялся по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю. Анализ экспериментальных данных и численные расчеты выполнены с помощью компьютерной программы *Origin 7.5*.

5.1 Магнитные свойства монокристаллов тройных соединений группы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$

5.1.1 Магнитные свойства кристаллов $FeIn_2S_4$

Результаты магнитных измерений показали, что исследуемые кристаллы $FeIn_2S_4$ являются парамагнетиками вплоть до ~ 12 К (рисунок 5.1) [59]. Удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 10 кЭ температура магнитного упорядочения (T_{mo}) составляет $\sim 16,8$ К. С увеличением поля до 50 кЭ температура магнитного упорядочения T_{mo} смещается в сторону высоких температур и достигает $\sim 21,5$ К. Установлено отсутствие различий при измерении FC -кривых в прямом и обратном направлении изменения температуры, что наблюдается при классических магнитных переходах II-рода. В области 12 К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Этот факт указывает на наличие еще одного магнитного фазового перехода. Такое поведение характерно для антиферромагнитного состояния β_0 . Температура этого перехода составляет $\sim 12,5$ К в поле 10 кЭ и уменьшается до $\sim 11,9$ К в поле 50 кЭ.

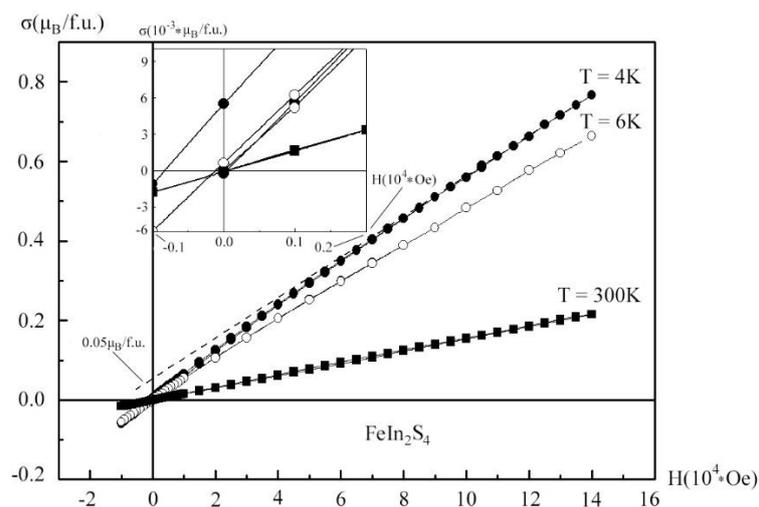


(Вставка демонстрирует в увеличенном масштабе поведение удельного магнитного момента в области низкотемпературного фазового перехода)

Рисунок 5.1 – Температурная зависимость удельного магнитного момента в поле 10 кЭ (○) и 50 кЭ (●)

Для выяснения природы низкотемпературного магнитного фазового состояния были выполнены измерения полевых зависимостей удельного магнитного момента (рисунок 5.2). Видно, что вплоть до температуры 4 К все полевые зависимости почти линейны, что характерно для парамагнитного состояния. С уменьшением температуры от 300 до 4 К атомный магнитный момент σ во внешнем магнитном поле 140 кЭ возрастает от $0,22 \mu_B/f.e.$ до $0,77 \mu_B/f.e.$ Даже в таком большом поле атомный магнитный момент не достигает максимально возможной для катиона Fe^{2+} величины в случае 100 % спиновой поляризации, который составляет $\sim 4 \mu_B$. В низкотемпературной области (< 12 К) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы, свойственные для ферромагнитного упорядоченного состояния, или присущи наличию ферромагнитных корреляций ближнего порядка [61]. Такое поведение не соответствует однородному антиферромагнитному состоянию. При 4 К спонтанный атомный магнитный момент σ_s равен $\sim 0,05 \mu_B/f.e.$ Результаты измерения *ZFC* и *FC* зависимостей удельного магнитного момента в слабых полях изображены на рисунок 5.3. Установлено, что в низкотемпературной области (< 12 К) как *ZFC*, так и *FC*-кривые убывают с уменьшением температуры, причем *ZFC*-кривые убывают более резко. На *ZFC*-кривых наблюдается пик, характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла [62]. Температура замерзания T_f почти постоянна в слабых полях.

Магнитные полупроводники характеризуются, как правило, наличием так называемого косвенного обменного взаимодействия между *d*-ионами. В кристаллической решетке магнитного полупроводника *d*-катионы разделены немагнитными катионами, и поэтому волновые функции *d*-электронов не перекрываются. Прямое обменное взаимодействие между ними отсутствует. Однако возникает косвенное взаимодействие, обусловленное тем, что волновые функции *d*-катионов перекрываются через волновые функции немагнитных катионов.



(Вставка демонстрирует в увеличенном масштабе поведение атомного магнитного момента в области слабых полей)

Рисунок 5.2 – Полевые зависимости атомного магнитного момента при различных температурах

Как правило, для вырожденных магнитных полупроводников косвенное 90-градусное обменное взаимодействие является антиферромагнитным. Согласно эмпирическим правилам Гуденафа-Канамори [20], косвенные 180-градусные обменные взаимодействия между магнитными моментами электронов, находящихся на частично заполненных, а также полностью незаполненных энергетических уровнях, являются отрицательными. Таким образом, косвенное обменное взаимодействие $Fe^{2+} - S^{2-} - Fe^{2+}$ между катионами Fe^{2+} , находящимися в *A*-подрешетке структуры шпинели должно быть антиферромагнитным. Антиферромагнитное состояние в этом соединении $FeIn_2S_4$ ранее было обнаружено другими авторами [63, 64]. Это в случае нормальной шпинели. Если наблюдается некоторая степень обращенности структуры шпинели, т. е. частичное заполнение *A*-подрешетки катионами индия, происходит обрыв протяженных обменно-связанных цепочек $Fe^{2+} - S^{2-} - Fe^{2+}$. Это так называемое диамагнитное разбавление, которое может приводить к формированию неоднородного магнитного состояния.

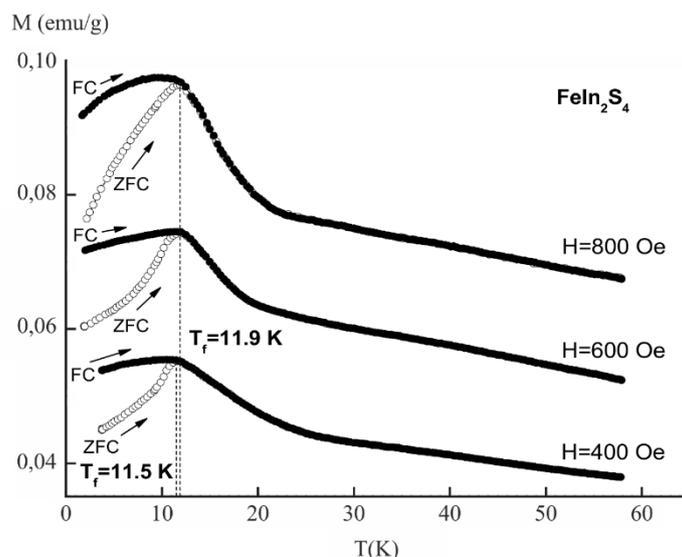


Рисунок 5.3 – Температурные зависимости *ZFC* (◊) и *FC*- кривых (●) удельного магнитного момента в полях 400 Э, 600 Э и 800 Э

Косвенные 180-градусные обменные взаимодействия между магнитными моментами электронов, находящихся на полностью и частично заполненных энергетических уровнях, а также полностью заполненных энергетических уровнях, являются положительными. Таким образом в разбавленной магнитной подсистеме могут появляться ферромагнитные корреляции ближнего порядка. Конкуренция антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий между катионами железа приводит к фрустрации обменных связей и образованию однородного магнитного фазового состояния спинового стекла. Обменная связь называется фрустрированной, если взаимная ориентация соответствующих магнитных моментов не совпадает со знаком их обменных взаимодействий [33].

5.1.2 Магнитные свойства монокристаллов FeIn_2Se_4

На рисунке 5.4 представлены результаты измерения удельного магнитного момента монокристаллов FeIn_2Se_4 в направлении поля $B \parallel c$ (светлые символы) и $B \perp c$ (темные символы) [20].

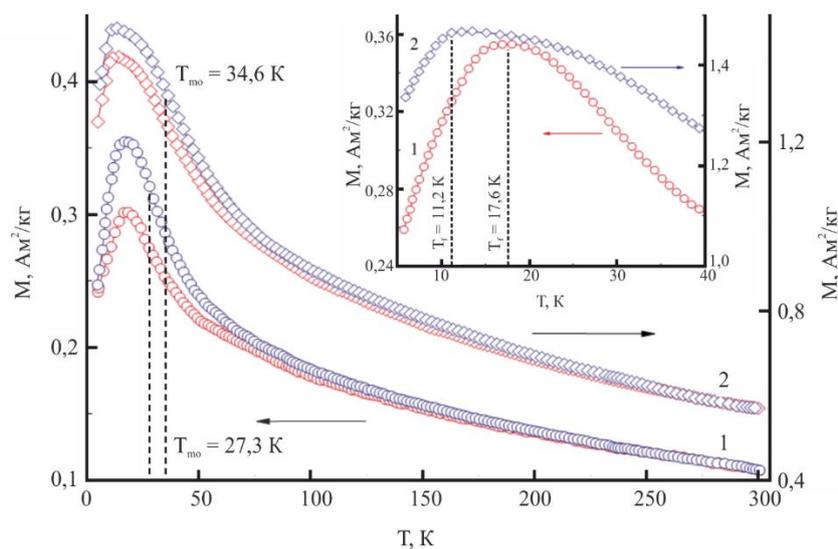


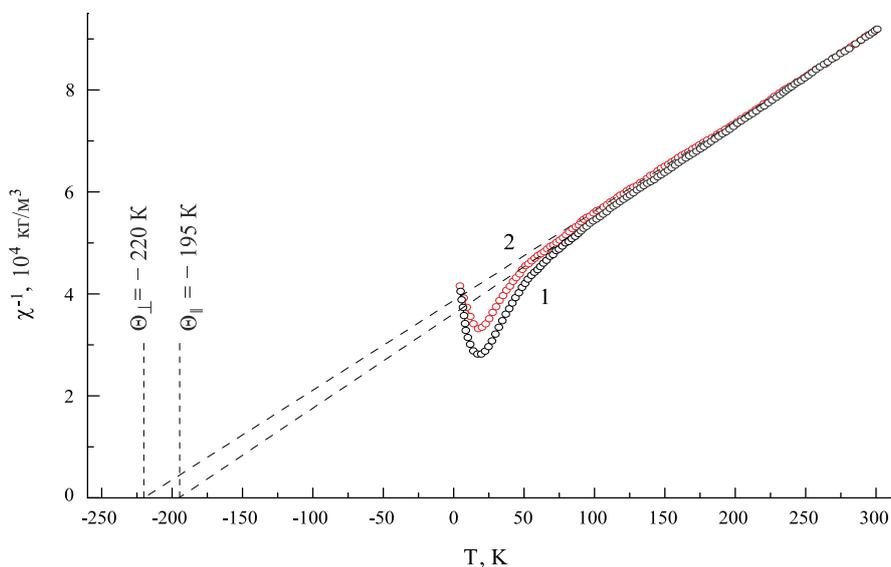
Рисунок 5.4 – Температурные зависимости удельного магнитного момента монокристаллов FeIn_2Se_4 в поле 1 Тл (1) и 5 Тл (2)

Как видно, удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 1 Тл температура магнитного упорядочения (T_{mo}) составляет $\sim 27,3$ К. При увеличении поля до 5 Тл температура магнитного упорядочения смещается в сторону высоких температур и достигает $\sim 34,6$ К. В низкотемпературной области ~ 18 К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Данное поведение характерно для антиферромагнитного состояния 60. Температура этого перехода в направлениях поля $B \parallel c$ и $B \perp c$ совпадает и составляет $\sim 17,6$ К во внешнем магнитном поле 1 Тл и уменьшается до $\sim 11,2$ К во внешнем магнитном поле 5 Тл.

Температурное поведение обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ в полях $B \parallel c$ и $B \perp c$ показано на рисунке 5.5. Поведение кривых $\chi^{-1}(T)$ в высокотемпературной области можно описать законом Кюри-Вейсса.

Экстраполяция линейных участков к нулю дает довольно большую отрицательную асимптотическую температуру Нееля для двух направлений поля: $\Theta_{\parallel} = -195$ К и $\Theta_{\perp} = -220$ К, которая указывает на преобладание отрицательных обменных взаимодействий. Таким образом, упорядочение носит антиферромагнитный характер, и кроме кристаллографической магнитной анизотропии присутствует анизотропия обменного взаимодействия: в направлении поля $B \perp c$ обменное взаимодействие сильнее. Такое довольно сильное обменное взаимодействие можно объяснить тем, что сумма отрицательных обменных взаимодействий от соседей, следующих за ближайшими, больше, чем положительное 90° взаимодействие ближайших

соседей. В работе [64] для монокристаллов FeIn_2Se_4 приводится только одна асимптотическая температура Нееля для всех направлений поля $\Theta = -205$ К и -183 К соответственно. По-видимому, это связано с получением поликристаллических образцов бб или монокристаллов [33], выращенных методом химических газотранспортных реакций.



1 – $B \parallel c$; 2 – $B \perp c$

Рисунок 5.5 – Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости монокристаллов FeIn_2Se_4 в различных направлениях поля

Для дальнейшего выяснения характера низкотемпературного магнитного состояния проведены исследования полевой зависимости атомного магнитного момента (рисунок 5.6).

По полученным данным видно, что при комнатной температуре в направлении поля $B \parallel c$ и $B \perp c$ полевые зависимости идентичны и линейны, что характерно для парамагнитного состояния. С охлаждением монокристалла до 4 К атомный магнитный момент σ во внешнем магнитном поле 14 Тл возрастает от $0,17 \mu_B/f.e.$ до $0,38 \mu_B/f.e.$ В низкотемпературной области (< 18 К) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы. Такое поведение не характерно для антиферромагнитного состояния, а свойственно, скорее всего, ферромагнитному упорядоченному состоянию или наличию ферромагнитных корреляций ближнего порядка [61].

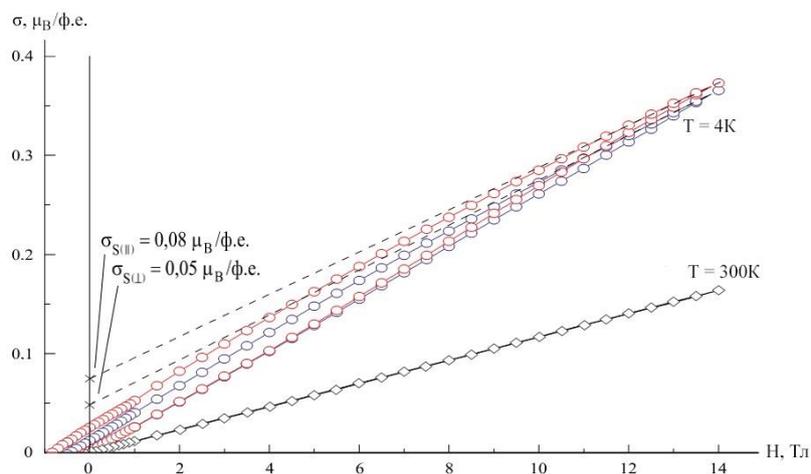


Рисунок 5.6 – Полевые зависимости атомного магнитного момента FeIn_2Se_4 при температурах 4 и 300 К

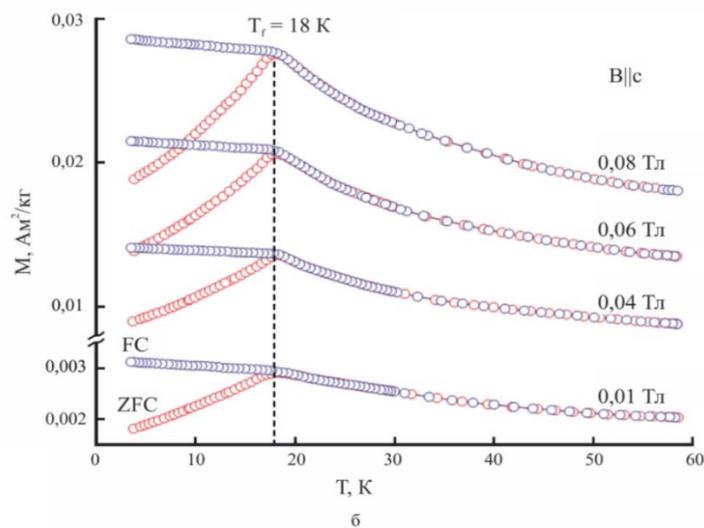
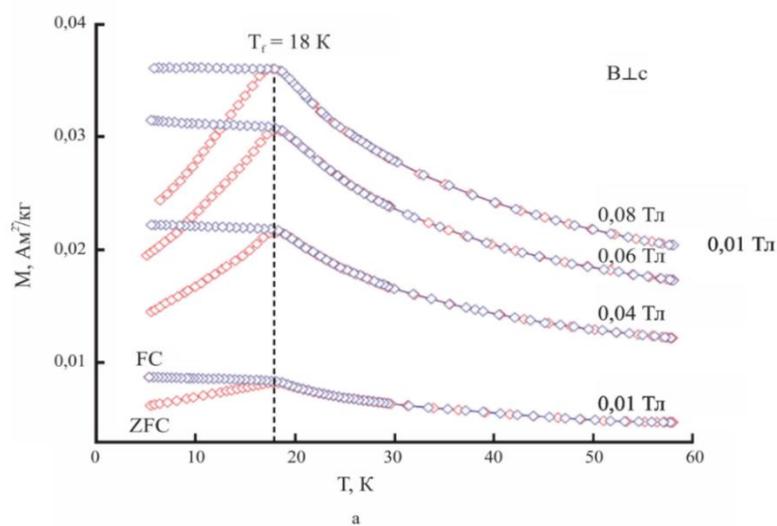


Рисунок 5.7 – Температурные зависимости ZFC - и FC -кривых удельного магнитного момента монокристаллов FeIn_2Se_4 в направлениях поля $B \perp c$ (а) и $B \parallel c$ (б)

Измерения, выполненные при температуре 4 К, показали наличие узкой петли гистерезиса вплоть до величины поля 14 Тл, что также свидетельствует о большой величине магнитной анизотропии. По-видимому, соединение FeIn_2Se_4 находится вблизи порога перколяции, когда основное магнитное состояние двухфазное: антиферромагнитный порядок соседствует с состоянием типа спинового стекла, в котором преобладают антиферромагнитные обменные взаимодействия. Установлено, что исследуемое соединение обладает спонтанным атомным (приходящимся на одну формульную единицу) магнитным моментом σ_s , равным $\sim 0,08 \mu_B/f.e.$ (в направлении поля $B \parallel c$) и $0,05 \mu_B/f.e.$ (в направлении поля $B \perp c$).

На рисунке 5.7 показаны результаты измерения *ZFC*- и *FC*-зависимостей удельного магнитного момента в относительно слабых полях.

Установлено, что в низкотемпературной области (< 18 К) происходит расслаивание *ZFC*- и *FC*-кривых. С понижением температуры на *ZFC*-кривых наблюдается отчетливо выраженный пик удельного магнитного момента, характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла, тогда как *FC*-кривые практически постоянны. Температура замерзания магнитных моментов T_f остается постоянной в слабых полях вне зависимости от направления поля.

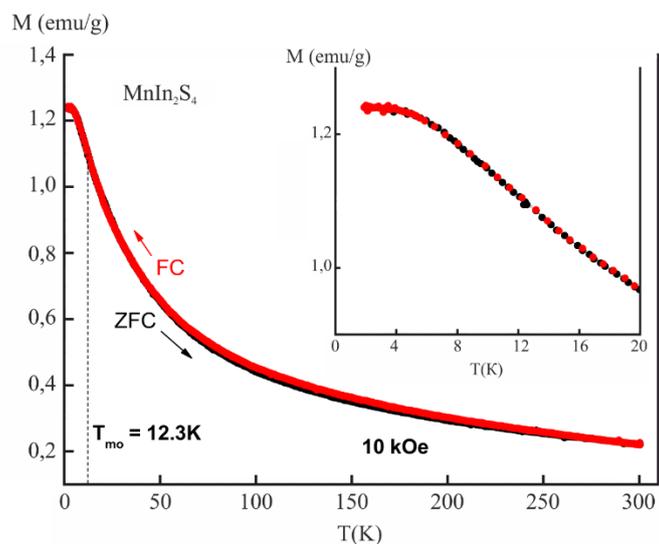
Это можно объяснить устойчивостью ферромагнитной подсистемы выращенного образца к дезориентирующему воздействию внешнего магнитного поля. Полученное значение $T_f = 18$ К хорошо согласуется с данными, представленными в работах [33, 66].

Магнитные полупроводники характеризуются, как правило, наличием так называемого косвенного обменного взаимодействия между *d*-ионами. Как известно, наиболее сильное косвенное обменное взаимодействие, в соединениях с химической формулой $A^{II}B^{III}_2C^{VI}_4$, существует между спинами ионов в *A* и *B* положениях, так как в этом случае угол между линиями, соединяющими эти ионы с анионом, близок к 90° . Этот обмен антиферромагнитен. Однако в соединении FeIn_2Se_4 октаэдрические узлы заняты немагнитными ионами, и существует лишь сверхобмен между катионами в тетраэдрических узлах решетки. По полуэмпирическим правилам Гуденафа-Канамори [63, 67] между ионами Fe^{2+} в тетраэдрических узлах имеет место 90° ферромагнитный Fe^{2+} - Se^{2-} - Fe^{2+} сверхобмен. Однако этот обмен много слабее 180° сверхобмена, и именно поэтому точка замораживания магнитных моментов халькогенида находится значительно ниже комнатной температуры.

5.1.3 Магнитные свойства монокристаллов MnIn_2S_4

Результаты магнитных измерений представлены на рисунок 5.8. Видно, что удельный магнитный момент кристаллов MnIn_2S_4 монотонно возрастает с уменьшением температуры. Во внешнем магнитном поле 10 кЭ температура магнитного упорядочения T_{mo} составляет $\sim 12,3$ К. С увеличением поля температура магнитного упорядочения T_{mo} смещается в сторону более высоких температур. Установлено отсутствие различий при измерении FC -кривых в прямом и обратном направлении изменения температуры, что наблюдается при магнитных переходах II-рода. Ниже 4 К магнитный момент достигает насыщения. Для выяснения природы низкотемпературного магнитного фазового состояния были выполнены измерения полевых зависимостей удельного магнитного момента (рисунок 5.9). Вплоть до температуры 2 К все полевые зависимости почти линейны, что характерно для парамагнитного состояния. При температуре 2 К атомный магнитный момент σ во внешнем магнитном поле 140 кЭ составляет от $0,91 \mu_B/f.e.$ Даже в таком большом поле атомный магнитный момент не достигает максимально возможной для катиона Mn^{2+} величины в случае 100 % спиновой поляризации, который составляет $\sim 5 \mu_B$. В низкотемпературной области (< 12 К) наблюдается ненулевое значение спонтанного атомного магнитного момента, что свойственно наличию ферромагнитных корреляций ближнего порядка. Такое поведение не соответствует однородному антиферромагнитному состоянию. При 2 К спонтанный атомный магнитный момент σ_s равен $\sim 0,11 \mu_B/f.e.$ [68].

Результаты измерения ZFC и FC зависимостей удельного магнитного момента в слабом поле 100 Э представлены на рисунок 5.10. Установлено, что в низкотемпературной области (< 12 К) как ZFC , так и FC -кривые убывают с уменьшением температуры, причем ZFC -кривые убывают более резко. На ZFC -кривых наблюдается пик, характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла. Температура замерзания T_f почти постоянна в слабых полях. Температура замерзания в поле 100 Э составляет 5,2 К. Состояние спинового стекла в соединении MnIn_2S_4 наблюдалось ранее другими авторами [65].



Вставка демонстрирует в увеличенном масштабе поведение удельного магнитного момента в низкотемпературной области

Рисунок 5.8 – Температурная зависимость *ZFC* (черные символы) и *FC* (красные символы) удельного магнитного момента в поле 10 кЭ для MnIn_2S_4

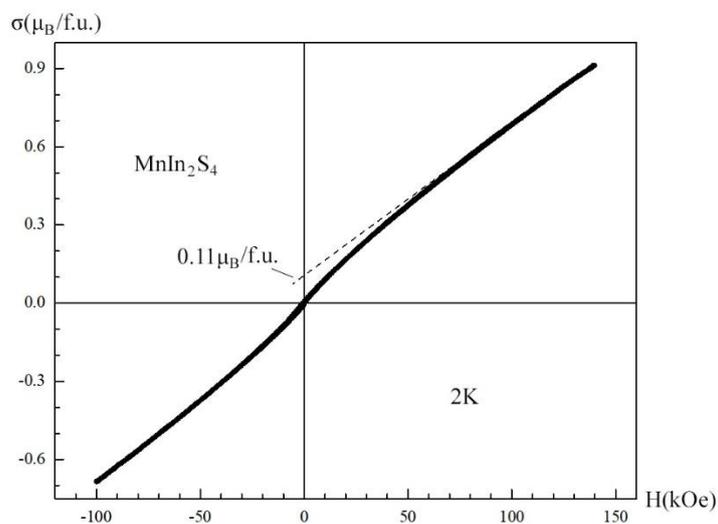


Рисунок 5.9 – Полевая зависимость атомного магнитного момента при $T = 2 \text{ K}$

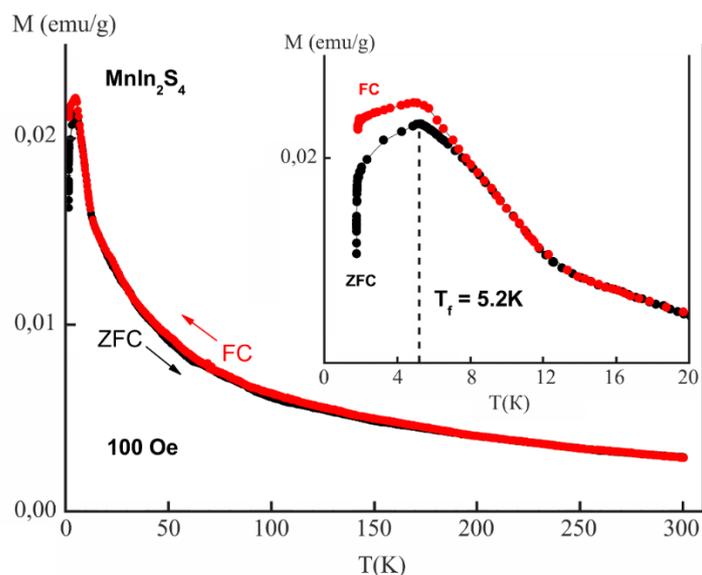


Рисунок 5.10 – Температурная зависимость *ZFC* (черные символы) и *FC*-кривых (красные символы) удельного магнитного момента в поле 100 Э

5.2 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

При измерении и анализе магнитных свойств кристаллов твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ были обнаружены следующие особенности. Во-первых, почти все составы являются парамагнетиками вплоть до самых низких, ~ 2 К (рисунок 5.11). Удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры для всех составов за исключением $x = 0,8$, для которого в области ~ 12 К в поле 10 кОе наблюдается его уменьшение – дополнительный магнитный фазовый переход, характерный для антиферромагнитного упорядочения. Ниже 4 К наблюдается тенденция к насыщению удельного магнитного момента. Во-вторых, температура магнитного упорядочения постепенно возрастает с ростом концентрации катионов железа Fe^{2+} от ~ 14 К для $x = 0,2$ до ~ 19 К для $x = 0,8$. Рост магнитного поля от 10 кОе до 50 кОе закономерно увеличивает удельный магнитный момент и уменьшает температуру магнитного упорядочения. В третьих, анализ поведения удельного магнитного момента приводит к убеждению, что температура дополнительного магнитного фазового перехода уменьшается с ростом концентрации катионов Mn^{2+} и магнитного поля, и поэтому сам переход не наблюдается в настоящем эксперименте [68].

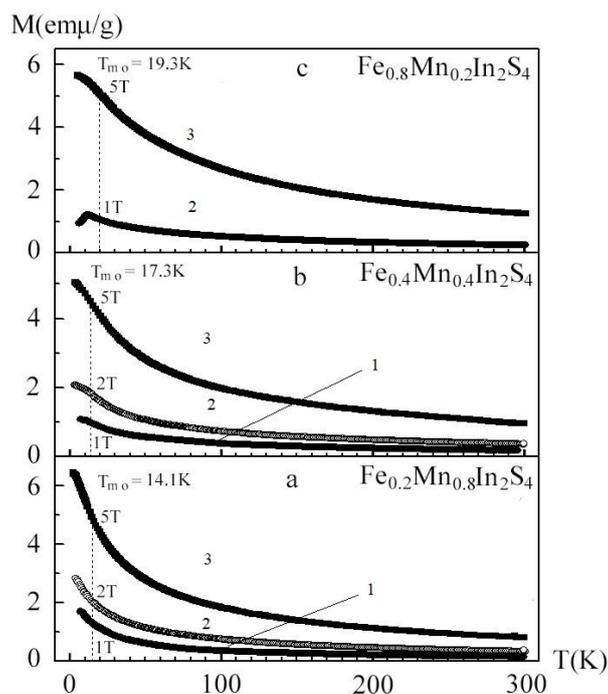


Рисунок 5.11 – Температурная зависимость удельного магнитного момента в полях 10 kOe (1), 20 kOe (2) и 50 kOe (3) для составов $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$ (a), $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{In}_2\text{S}_4$ (b) и $\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{In}_2\text{S}_4$ (c)

Для выяснения природы низкотемпературного магнитного фазового состояния исследуемых образцов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ были выполнены измерения полевых зависимостей атомного магнитного момента (рисунок 5.12). Видно, что вплоть до температуры 2 К все полевые зависимости почти линейны, что характерно для антиферромагнитного или парамагнитного состояния.

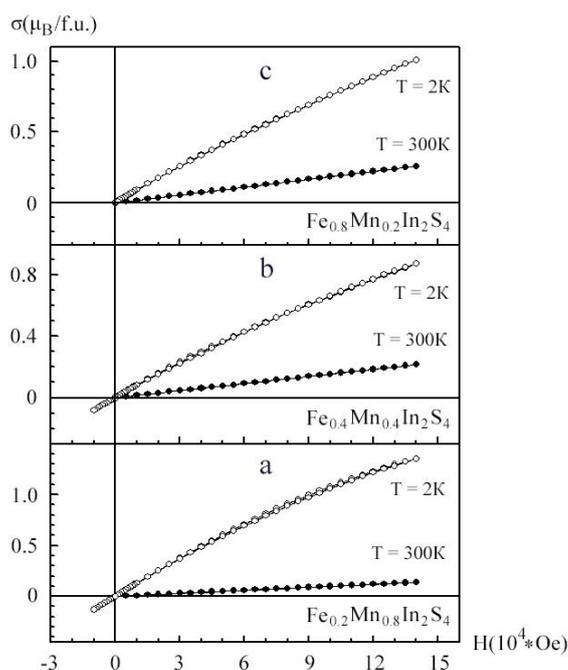


Рисунок 5.12 – Полевая зависимость атомного магнитного момента при температурах 2 К (○) и 300 К (●) для составов $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$ (a), $\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{In}_2\text{S}_4$ (b) и $\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{In}_2\text{S}_4$ (c)

Незначительная величина атомного магнитного момента указывает скорее на антиферромагнитное состояние. С уменьшением температуры от 300 до 2 К атомный магнитный момент σ во внешнем магнитном поле 140 кОе для FeIn_2S_4 возрастает от 0,22 $\mu_B/f.u.$ до 0,77 $\mu_B/f.u.$ Даже в таком большом поле атомный магнитный момент не достигает максимально возможной для катиона Fe^{2+} величины в случае 100 %-й спиновой поляризации, который составляет $\sim 4 \mu_B$. В низкотемпературной области (< 12 К) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы, свойственные для ферромагнитного упорядоченного состояния или наличия ферромагнитных корреляций ближнего порядка [9]. Такое поведение не соответствует однородному антиферромагнитному состоянию. При 4 К спонтанный атомный магнитный момент σ_s равен $\sim 0,05 \mu_B/f.u.$ Для соединения MnIn_2S_4 при 2 К атомный магнитный момент, во внешнем магнитном поле 140 кОе составляет $\sim 0,91 \mu_B/f.u.$ Спонтанный атомный магнитный момент при 2 К равен $\sim 0,11 \mu_B/f.u.$ Аналогичное поведение демонстрируют все образцы из ряда твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ (рисунок 5.12). Интересным является тот факт, что образцы с большим содержанием катионов Mn^{2+} характеризуются большим значением упорядоченного магнитного момента. Так для образца $\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$ при 2 К и 140 кОе наблюдается упорядоченный атомный

магнитный момент равный $\sim 1,35 \mu_B/f.u.$, тогда как для $Fe_{0,8}Mn_{0,2}In_2S_4$ упорядоченный атомный магнитный момент $\sim 1,01 \mu_B/f.u.$ Даже в таком большом поле атомный магнитный момент не достигает максимально возможной для катионов Fe^{2+} ($\mu_{max} \sim 4 \mu_B$) и Mn^{2+} ($\mu_{max} \sim 5 \mu_B$) величины в случае 100 % спиновой поляризации б1.

Результаты измерения *ZFC* и *FC* зависимостей удельного магнитного момента в слабых полях изображены на рисунке 5.13. Установлено, что в низкотемпературной области (< 12 К) *ZFC*-кривые убывают с уменьшением температуры, тогда как *FC*-кривые могут как убывать, так и возрастать. При этом *ZFC*-кривые убывают более резко.

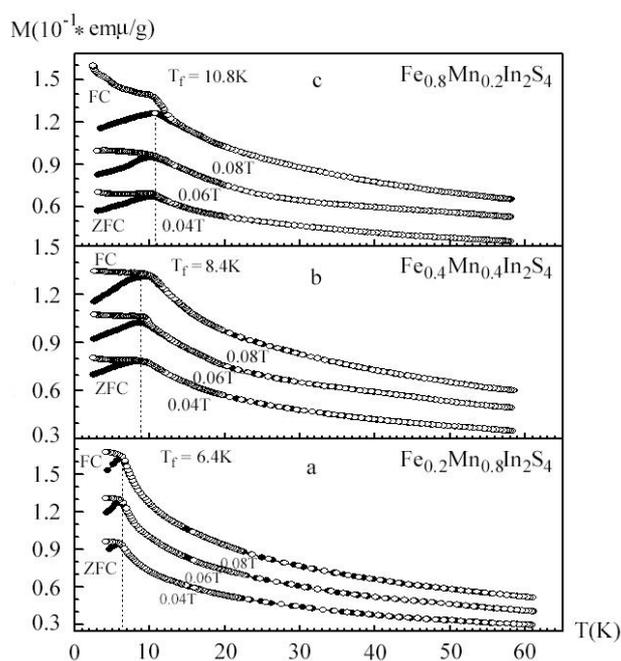
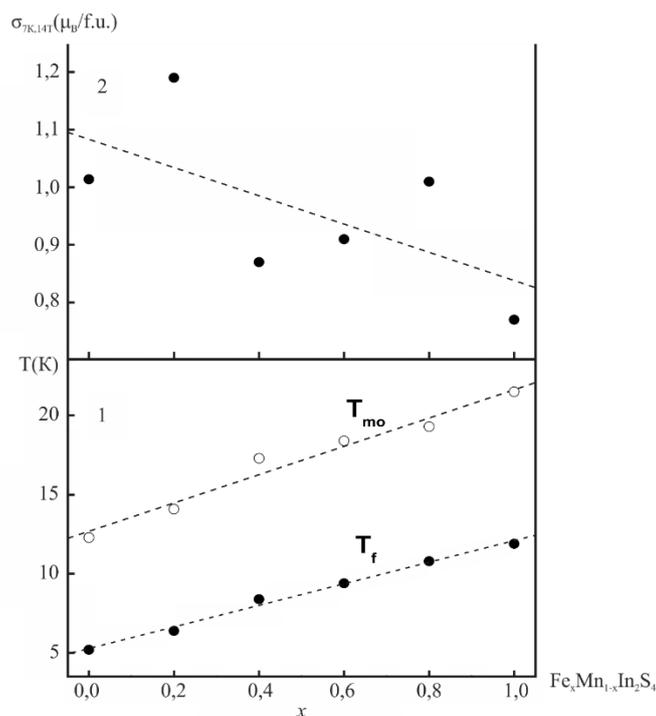


Рисунок 5.13 – Температурная зависимость *ZFC* (●) и *FC*-кривых (○) удельного магнитного момента в полях 400 Ое, 600 Ое и 800 Ое для составов $Fe_{0,2}Mn_{0,8}In_2S_4$ (a), $Fe_{0,4}Mn_{0,6}In_2S_4$ (b) и $Fe_{0,8}Mn_{0,2}In_2S_4$ (c)

На *ZFC*-кривых наблюдается пик характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла б2. Температура замерзания T_f возрастает с ростом концентрации катионов Fe^{2+} . Так для состава $Fe_{0,2}Mn_{0,8}In_2S_4$ T_f равна ~ 6 К, а для $Fe_{0,8}Mn_{0,2}In_2S_4$ $T_f \sim 11$ К. Для каждого отдельного состава температура замерзания T_f почти постоянна в слабых полях.

На рисунке 5.14 представлены обобщенные концентрационные зависимости температур замерзания и магнитного упорядочения, а также упорядоченного атомного магнитного момента.



(Штриховые линии обозначают линейную зависимость экспериментальных значений)

Рисунок 5.14 – Концентрационная зависимость температур замерзания магнитных моментов (●) и магнитного упорядочения (◦) (1), а также упорядоченного магнитного момента (●) при 7 К и в поле 140 кОе (2) для твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$

Критические температуры уменьшаются с уменьшением содержания катионов Fe^{2+} почти линейно и с одинаковой скоростью. Это свидетельствует о более высокой интенсивности обменных взаимодействиях $\text{Fe}^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$, нежели взаимодействий $\text{Fe}^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Mn}^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$. Факт немонотонного уменьшения упорядоченного атомного магнитного момента с уменьшением содержания катионов Fe^{2+} может указывать на различную жесткость и упорядоченное расположение катионов Fe^{2+} и Mn^{2+} при формировании различных конфигураций обменных взаимодействий $\text{Fe}(\text{Mn})^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{Fe}(\text{Mn})^{2+}$.

Магнитные полупроводники характеризуются, как правило, наличием так называемого косвенного обменного взаимодействия между d -ионами. В кристаллической решётке магнитного полупроводника d -катионы разделены немагнитными катионами, и поэтому волновые функции d -электронов непосредственно не перекрываются. Прямое обменное взаимодействие между ними отсутствует. Однако возникает косвенное взаимодействие, обусловленное тем, что волновые функции d -катионов перекрываются через

волновые функции немагнитных катионов. Как правило, для вырожденных магнитных полупроводников косвенное 90-градусное обменное взаимодействие является антиферромагнитным [69].

Согласно эмпирическим правилам Гуденафа-Канамори 63, косвенные 180-градусные обменные взаимодействия между магнитными моментами электронов, находящихся на частично заполненных, а также полностью незаполненных энергетических уровнях, являются отрицательными. Таким образом, косвенные обменные взаимодействия $Fe^{2+} - S^{2-} - Fe^{2+}$ между катионами Fe^{2+} и $Mn^{2+} - S^{2-} - Mn^{2+}$ и катионами Mn^{2+} , находящимися в *A*-подрешетке структуры шпинели, должны быть антиферромагнитным. Антиферромагнитное состояние в соединениях $FeIn_2S_4$ и $MnIn_2S_4$ ранее было обнаружено другими авторами [63, 64].

Это в случае нормальной шпинели. Если наблюдается некоторая степень обращенности структуры шпинели, т. е. частичное заполнение *A*-подрешетки катионами индия, происходит обрыв протяженных обменосвязанных цепочек $Fe(Mn)^{2+} - S^{2-} - Fe(Mn)^{2+}$. Это так называемое диамагнитное разбавление, которое может приводить к формированию неоднородного магнитного состояния. Косвенные 180-градусные обменные взаимодействия между магнитными моментами электронов, находящихся на полностью и частично заполненных энергетических уровнях, а также полностью заполненных энергетических уровнях, являются положительными. Таким образом в разбавленной магнитной подсистеме могут появляться ферромагнитные корреляции ближнего порядка [69]. Конкуренция антиферромагнитных и ферромагнитных взаимодействий между катионами железа приводит к фрустрации обменных связей и образованию однородного магнитного фазового состояния спинового стекла. Обменная связь называется фрустрированной, если взаимная ориентация соответствующих магнитных моментов не совпадает со знаком их обменных взаимодействий [71]. Состояние спинового стекла наблюдалось ранее другими авторами в соединениях $FeIn_2S_4$ и $MnIn_2S_4$ в работах [72, 73].

Среди многих типов магнитоупорядоченных веществ особое место принадлежит так называемым спиновым стеклам. Ориентация магнитных моментов спинового стекла в области температур ниже некоторой критической T_f не имеет никакой пространственной периодичности. Она меняется в пространстве случайным образом подобно расположению атомов в обычном стекле. Для спинового стекла наблюдаются ферромагнитные корреляции ближнего порядка. В отличие от парамагнетиков, где магнитные моменты флуктуируют во времени, спиновые стекла характеризуются «замороженными» магнитными моментами, т. е. ненулевыми средними по

времени векторными величинами. Состояние типа кластерного спинового стекла часто наблюдается в неоднородных магнитных системах, таких как сплавы Co-Cu и Co-Ag [74, 75]. В них ферромагнитные кластеры внедрены в неферромагнитную матрицу. Уменьшение температуры замерзания T_f свидетельствует об уменьшении среднего размера ферромагнитно упорядоченных кластеров. Можно выполнить количественную оценку среднего размера ферромагнитных кластеров. С этой целью необходимо использовать формулу Бина-Ливенстона [76], связывающую средний размер ферромагнитных кластеров с константой магнитной кристаллографической анизотропии, представляющей собой не что иное как объемную плотность энергии магнитной кристаллографической анизотропии, и критической температурой T_f :

$$\langle K \rangle \langle V \rangle = k_B T_f \quad (5.1)$$

где $\langle K \rangle$ – среднее значение константы магнитной кристаллографической анизотропии ферромагнитного кластера;

$\langle V \rangle$ – его средний объем;

k_B – постоянная Больцмана;

T_f – температура замерзания (максимум на *ZFC*-кривой).

Константы анизотропии можно получить из уравнения для энергии магнитной кристаллографической анизотропии в плоскости [100]:

$$E_a = K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta), \quad (5.2)$$

где K_1, K_2 – константы магнитной кристаллографической анизотропии;

θ – угол между намагниченностью и осью [010].

Энергия магнитной кристаллографической анизотропии определяется площадью между кривыми $\sigma(H)$, измеренными для монокристаллов вдоль направлений [010] и [001]. Так для анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ средний размер ферромагнитных включений составляет ~ 10 нм [24]. Температура расходимости *ZFC*- и *FC*-кривых, измеренных в одинаковом режиме изменения температуры T_{rev} , определяет максимальный размер ферромагнитного кластера, который в данном случае почти совпадает со средним размером.

Свойства спинового стекла поняты далеко не полностью. Понимание природы магнитного состояния спинового стекла важно для развития фундаментальной физики. Это понимание может привести к новым применениям спиновых стекол. Ранее была установлена аналогия между набором почти вырожденных метастабильных низко лежащих состояний, охлажденных спиновых стекол и функцией человеческой памяти [65].

5.3 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов на основе соединения MnIn_2S_4

Результаты магнитных измерений для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ приведены на рисунках 5.15–5.17. Установлено, что исследуемые кристаллы твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ являются парамагнетиками во всем исследованном интервале температур. Из рисунков 5.15–5.17 видно, что температурные зависимости удельного магнитного момента в полях 1 и 10 Тл для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ как для *ZFC*, так и для *FC* кривые уменьшаются с понижением температуры. При измерении *FC*-кривых в прямом и обратном направлении изменения температуры, какие-либо различия отсутствуют, что наблюдается при магнитных переходах II-рода.

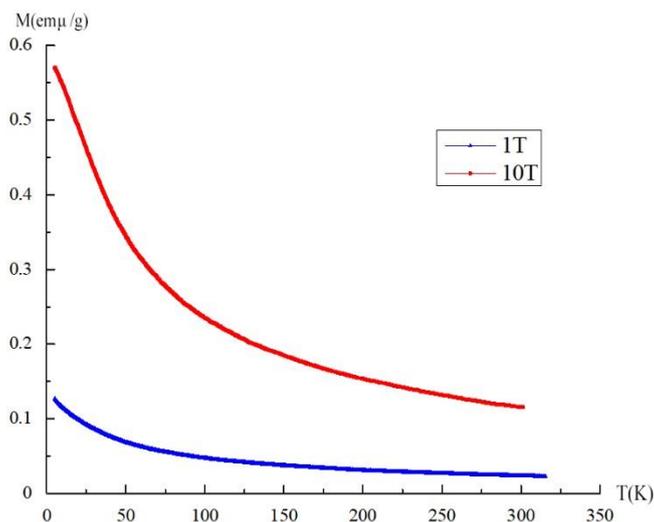


Рисунок 5.15 – Температурная зависимость удельного магнитного момента в полях 1 и 10 Тл монокристаллов $\text{Mn}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{In}_2\text{S}_4$

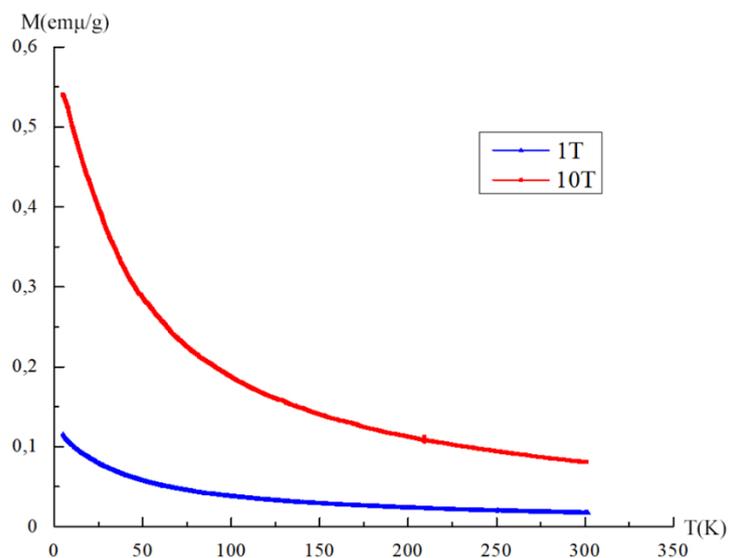


Рисунок 5.16 – Температурная зависимость удельного магнитного момента в полях 1 и 10 Тл монокристаллов $Mn_{0,7}Ag_{0,3}In_2S_4$

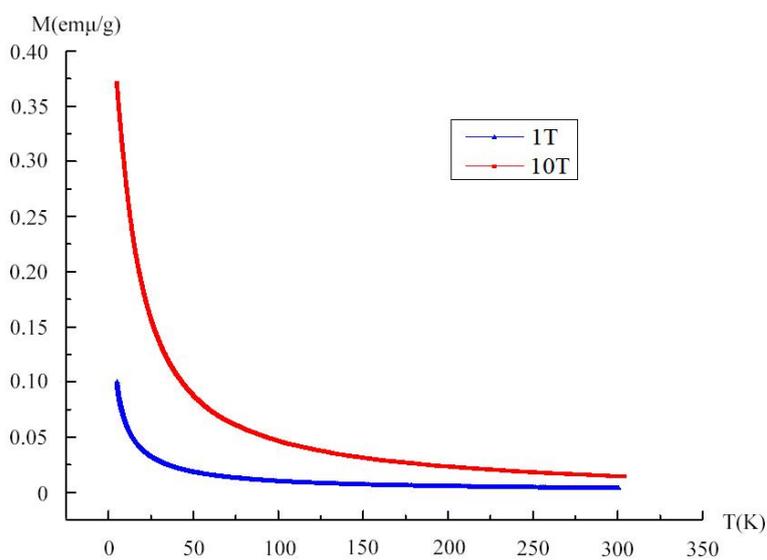


Рисунок 5.17. – Температурная зависимость удельного магнитного момента в полях 1 и 10 Тл монокристаллов $Mn_{0,2}Ag_{0,8}In_2S_4$

5.4 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов на основе соединения FeIn_2S_4

5.4.1 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

Проведенные магнитные измерения [58] кристаллов FeIn_2S_4 показали, что это соединение характеризуется температурой магнитного упорядочения $T_{mo} \approx 22$ К. С увеличением поля температура магнитного упорядочения T_{mo} смещается в сторону высоких температур. Установлено также отсутствие различий при измерении FC - кривых в прямом и обратном направлении изменения температуры, что наблюдается при классических магнитных переходах II рода 58. В области 12 К наблюдается уменьшение удельного магнитного момента с уменьшением температуры. Такое поведение характерно для антиферромагнитного состояния [56]. Температура этого перехода составляет ~ 13 К в поле 1 Тл и незначительно уменьшается до ~ 12 К в поле 5 Тл.

При измерении и анализе магнитных свойств монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ были обнаружены следующие особенности. Во-первых, почти все составы являются парамагнетиками, вплоть до самых низких достижимых в настоящей работе температур ~ 4 К (рисунок 5.18). Удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры для всех составов. Ниже 4 К наблюдается тенденция к насыщению удельного магнитного момента. Температура магнитного упорядочения постепенно возрастает с ростом концентрации катионов железа Fe^{2+} от ~ 10 К для $\text{Fe}_{0,1}\text{In}_{2,0}\text{S}_{2,8}$ до ~ 18 К для $\text{Fe}_{0,8}\text{In}_{2,0}\text{S}_{3,8}$. Увеличение магнитного поля от 1 до 5 Тл закономерно увеличивает удельный магнитный момент и температуру магнитного упорядочения (рисунок 5.18).

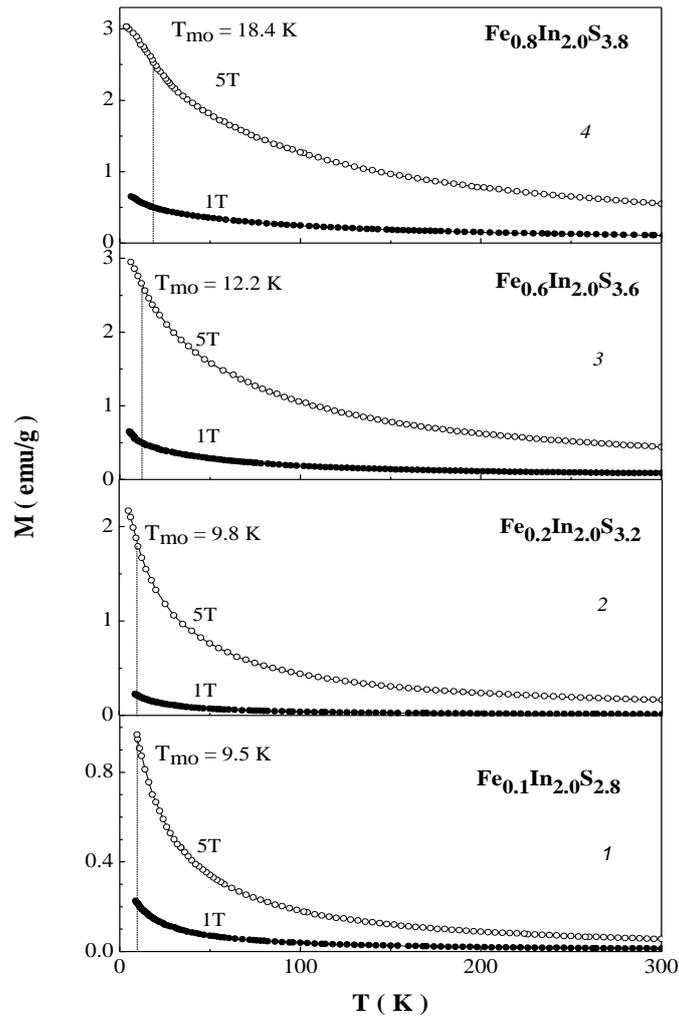


Рисунок 5.18 – Температурная зависимость удельного магнитного момента в полях 1 Тл (◦) и 5 Тл (●)

Для выяснения природы низкотемпературного магнитного фазового состояния твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ были выполнены измерения полевых зависимостей атомного магнитного момента (рисунок 5.19). Видно, что вплоть до температуры 4 К, все полевые зависимости почти линейны, что характерно для антиферромагнитного или парамагнитного состояния. Незначительная величина атомного магнитного момента указывает, скорее всего, на антиферромагнитное состояние.

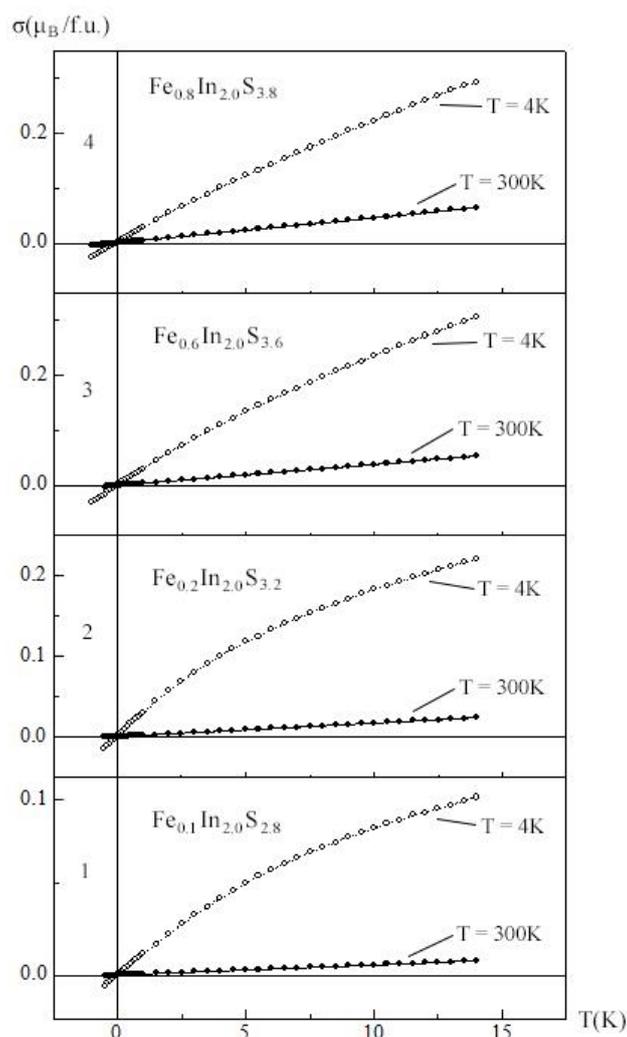


Рисунок 5.19 – Полевая зависимость атомного магнитного момента при температурах 4 К (○) и 300 К (●)

В низкотемпературной области (< 12 К) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы, свойственные для ферромагнитного упорядоченного состояния или наличия ферромагнитных корреляций ближнего порядка b_2 . Такое поведение не соответствует однородному антиферромагнитному состоянию. При 4 К спонтанный атомный магнитный момент σ_S для состава $\text{Fe}_{0,2}\text{In}_{2,0}\text{S}_{3,2}$ равен $\sim 0,07 \mu_B/f.u.$, для $\text{Fe}_{0,1}\text{In}_{2,0}\text{S}_{2,8}$ – $\sim 0,03 \mu_B/f.u.$ Для составов $\text{Fe}_{0,6}\text{In}_{2,0}\text{S}_{3,6}$ и $\text{Fe}_{0,8}\text{In}_{2,0}\text{S}_{3,8}$ спонтанный атомный магнитный момент σ_S равен $\sim 0,04 \mu_B/f.u.$ и $\sim 0,03 \mu_B/f.u.$ соответственно (рисунок 5.19).

Результаты измерения *ZFC* и *FC* зависимостей удельного магнитного момента в слабых полях представлены на рисунке 5.20.

Установлено, что в низкотемпературной области (< 12 К) *ZFC* – кривые убывают с понижением температуры, тогда как *FC* – кривые возрастают. При этом *ZFC* – кривые убывают более резко. На *ZFC* – кривых наблюдается пик,

характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла [62]. Температура замерзания T_f незначительно возрастает с ростом концентрации катионов Fe^{2+} . Так для состава $Fe_{0,1}In_{2,0}S_{2,8}$ T_f равна $\sim 4,8$ К, тогда как для $Fe_{0,8}In_{2,0}S_{3,8}$ $\sim 6,1$ К, соответственно. Для каждого отдельного состава температура замерзания T_f при увеличении магнитного поля незначительно возрастает [68].

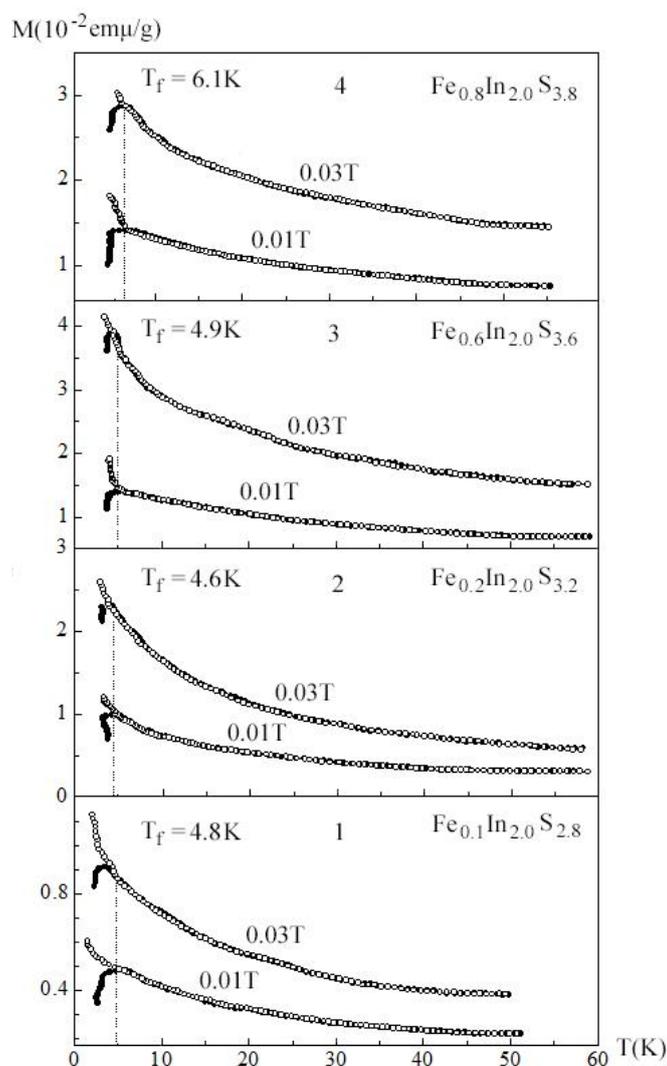


Рисунок 5.20 – Температурная зависимость ZFC (●) и FC - кривых (○) удельного магнитного момента в полях 0,01 Тл и 0,03 Тл

На рисунке 5.21 представлены обобщенные концентрационные зависимости температур замерзания и магнитного упорядочения, а также упорядоченного атомного магнитного момента. Критические температуры уменьшаются с уменьшением содержания катионов Fe^{2+} почти линейно, но с разными скоростями. Так скорость убывания температуры замерзания с уменьшением концентрации катионов железа составляет:

$$d(T_f)/d(1-x) \approx 1,37 \text{ K}/(1-x). \quad (5.3)$$

В тоже время как температура магнитного упорядочения изменяется быстрее:

$$d(T_{mo})/d(1-x) \approx 13,58 \text{ K}/(1-x). \quad (5.4)$$

Скорость уменьшения атомного магнитного момента при низкой температуре в магнитном поле 14 Тл составляет:

$$d(\sigma_{4K,14T})/d(1-x) \approx 0,74 \text{ K}/(1-x). \quad (5.5)$$

Это свидетельствует о более высокой интенсивности обменных взаимодействий $\text{Fe}^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$, в случае, когда координация катионов железа более высокая. Факт немонотонного уменьшения, упорядоченного атомного магнитного момента с уменьшением содержания катионов Fe^{2+} может указывать на различную жесткость и упорядоченное расположение катионов Fe^{2+} при формировании различных конфигураций обменных взаимодействий $\text{Fe}^{2+} - \text{S}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$.

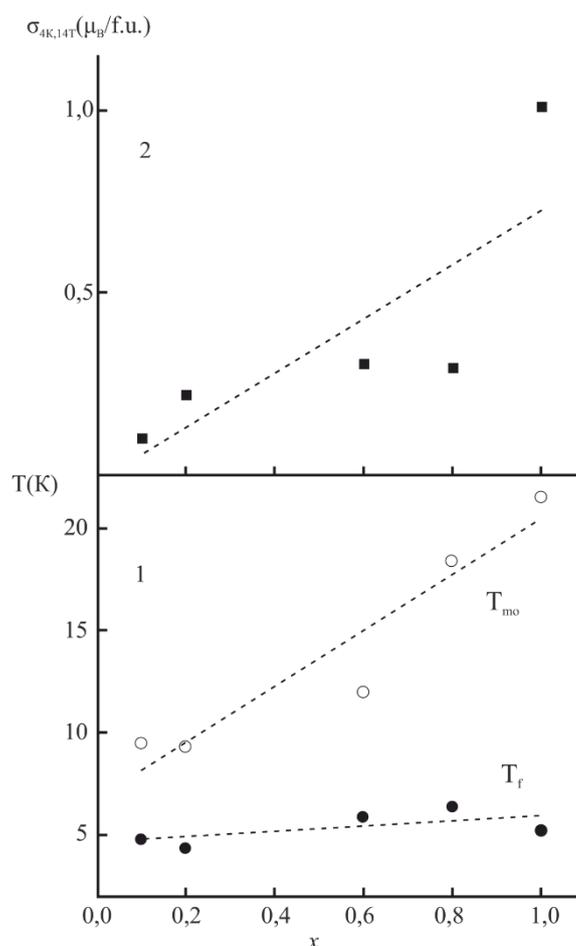


Рисунок 5.21 – Концентрационные зависимости температур замерзания (1), магнитного упорядочения (2)

5.4.2 Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов (FeIn₂S₄)_{1-x}·(CuIn₅S₈)_x

При исследовании магнитных свойств твердых растворов (FeIn₂S₄)_{1-x}·(CuIn₅S₈)_x установлено, что все составы являются парамагнетиками, вплоть до ~ 5 К (рисунок 5.22).

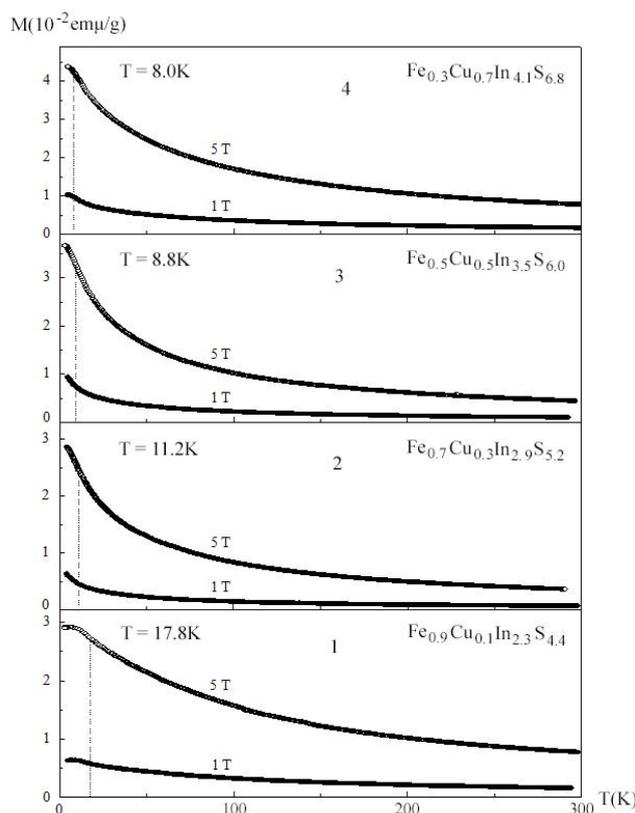


Рисунок 5.22 – Температурная зависимость удельного магнитного момента в полях 1 и 5 Тл для твердых растворов (FeIn₂S₄)_{1-x}·(CuIn₅S₈)_x

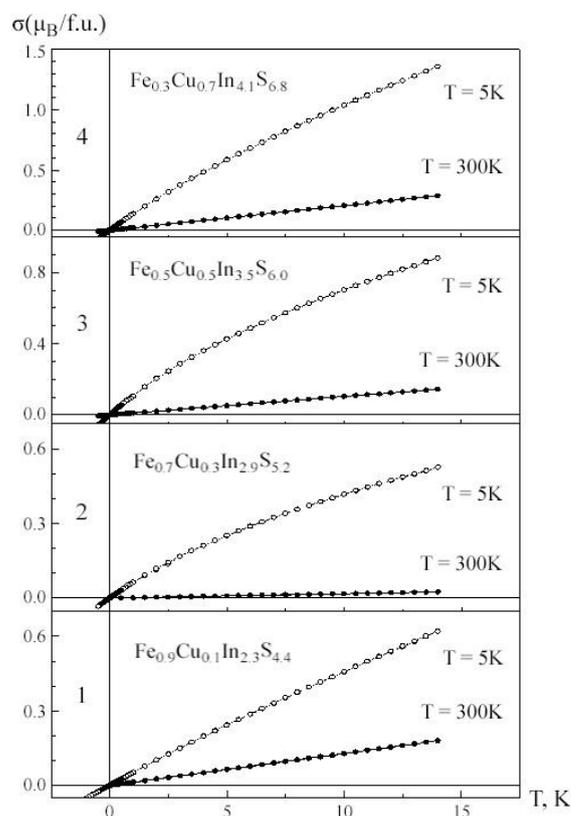


Рисунок 5.23 – Полевая зависимость атомного магнитного момента при температурах 5 К (○) и 300 К (●) для твердых растворов (FeIn₂S₄)_{1-x}·(CuIn₅S₈)_x

Удельный магнитный момент монотонно возрастает с уменьшением температуры для всех составов за исключением $x = 0,9$. Ниже 5 К наблюдается тенденция к насыщению удельного магнитного момента. Температура магнитного упорядочения постепенно возрастает с ростом концентрации катионов железа Fe²⁺ от ~ 8 К ($x = 0,3$) до ~ 18 К ($x = 0,1$).

Для выяснения природы низкотемпературного магнитного фазового состояния твердых растворов (FeIn₂S₄)_{1-x}·(CuIn₅S₈)_x были выполнены измерения полевых зависимостей атомного магнитного момента (рисунок 5.24).

Видно, что, вплоть до температуры ~ 5 К, все полевые зависимости почти линейны, что характерно для антиферромагнитного или парамагнитного состояния. Незначительная величина атомного магнитного момента указывает, скорее всего, на антиферромагнитное состояние. В низкотемпературной области (~ 5 К) наблюдаются ненулевые значения спонтанного и остаточного атомного магнитного момента, а также коэрцитивной силы, свойственные для ферромагнитного упорядоченного состояния или наличия ферромагнитных корреляций ближнего порядка.

Результаты измерения *ZFC*- и *FC*-зависимостей удельного магнитного момента в слабых полях изображены на рисунке 5.24. Установлено, что в низкотемпературной области (< 12 К) *ZFC*-кривые убывают с понижением температуры, тогда как *FC*-кривые возрастают. При этом *ZFC*-кривые убывают более резко. На *ZFC*-кривых наблюдается пик, характерный для магнитного фазового состояния типа спинового стекла. Температура замерзания $T_{зам}$ незначительно возрастает с ростом концентрации катионов Fe^{2+} от 6 К ($x = 0,7$) до 9 К ($x = 0,1$). Для каждого отдельного состава температура замерзания $T_{зам}$ при увеличении магнитного поля незначительно возрастает.

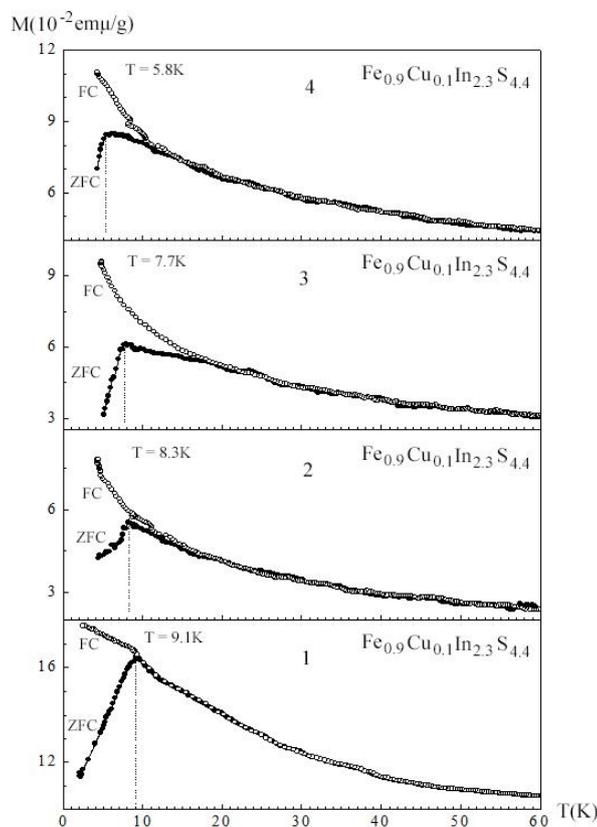
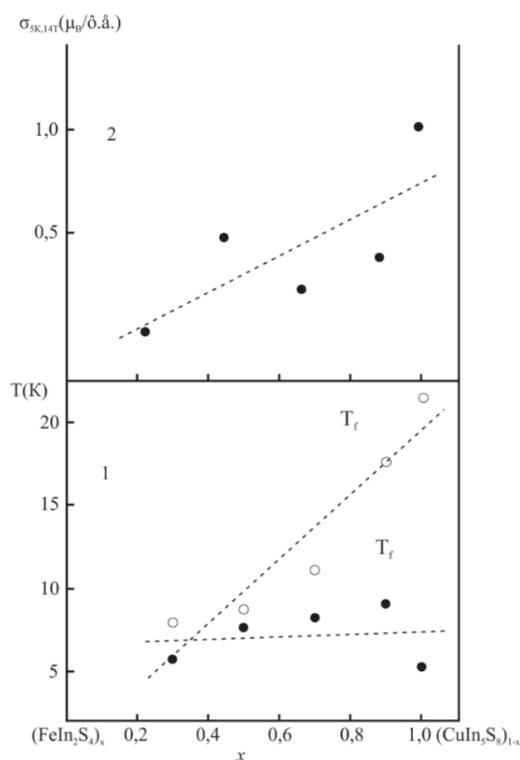


Рисунок 5.24 – Температурная зависимость *ZFC* (●) и *FC* - кривых (○) удельного магнитного момента в полях 0,01 Тл для твердых растворов $(FeIn_2S_4)_{1-x} \cdot (CuIn_5S_8)_x$

На рисунке 5.25 представлены обобщенные концентрационные зависимости температур замерзания и магнитного упорядочения, а также упорядоченного атомного магнитного момента.



1 – температура замерзания магнитных моментов (●) и магнитного упорядочения (○),
 2 – упорядоченного атомного магнитного момента при 5 К и 14 Тл для твердых растворов
 $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$. Штриховые линии обозначают линейную зависимость
 экспериментальных значений

Рисунок 5.25 – Концентрационная зависимость экспериментальных значений

При сравнительном анализе магнитных фазовых диаграмм твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ и $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$ можно отметить разный характер изменения магнитных параметров. Для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ температура замерзания $T_{\text{зам}}$ убывает с уменьшением концентрации катионов железа медленнее $0,72 \text{ K}/(1-x) < 1,37 \text{ K}/(1-x)$, а температура магнитного упорядочения $T_{\text{упор.}}$ быстрее $19,41 \text{ K}/(1-x) > 13,58 \text{ K}/(1-x)$, чем для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$. Упорядоченный атомный магнитный момент для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$ убывает с уменьшением концентрации катионов железа медленнее $0,60 \mu_B/f.u. \cdot (1-x) < 0,74 \mu_B/f.u. \cdot (1-x)$, чем для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$. Такое поведение магнитных параметров скорее всего связано с особенностями строения кристаллической структуры исследованных твердых растворов.

ГЛАВА 6

ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ $M^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$

6.1 Поверхностно-барьерные структуры In/ $M^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$

6.1.1 Поверхностно-барьерные структуры In/ FeIn_2S_4 , FeIn_2Se_4

Для создания поверхностно-барьерных структур из выращенных монокристаллов FeIn_2S_4 и FeIn_2Se_4 вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон, а затем подвергали обработке в полирующем травителе состава $\text{Br}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$. Средние размеры пластин после такой обработки составляли $5 \times 5 \times 1$ мм.

Структуры In/ FeIn_2S_4 и In/ FeIn_2Se_4 получали вакуумным термическим испарением тонких слоев металлического индия (толщина слоя ~ 2 мкм) на поверхность монокристаллов FeIn_2S_4 , находившихся при комнатной температуре и не подвергавшихся какому-либо нагреву при напылении слоев металлов, что позволяло не принимать в учет возможность образования на границе слоя с подложкой других фаз. Омический контакт создавался нанесением серебряной пасты. В результате проведенных измерений стационарных вольт-амперных характеристик структур обнаружили выпрямление $K \simeq 5$ – для In/ FeIn_2S_4 и $K \simeq 4$ – для In/ FeIn_2Se_4 при напряжениях смещения $U \simeq 0,5$ В при 300 К, причем пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения как на кристаллах FeIn_2S_4 , так и на FeIn_2Se_4 .

При освещении поверхностно-барьерных структур воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, знак которого согласуется с направлением выпрямления и не зависит от локализации светового зонда на поверхности структуры, интенсивности освещения и энергии фотонов. Эти особенности служат основанием для того, чтобы связывать их с энергетическим барьером, созданным на контакте металла с полупроводником.

На рисунке 6.1 приведены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур In/ FeIn_2S_4 и In/ FeIn_2Se_4 , рассчитанные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов в зависимости от геометрии фоторегистрации. При освещении структур со стороны FeIn_2S_4 спектры $\eta(\hbar\omega)$ имеют четко выраженную коротковолновую границу (рисунок 6.1, кривая 2), тогда как с переходом к освещению со стороны барьера на месте спада возникает рост η .

В результате, полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на полувысоте δ возрастает от 0,2 до 1,2 эВ, а максимум фоточувствительности $\hbar\omega^m$ смещается в коротковолновую область от 1,6 до 2,2 эВ. Коротковолновой спад η при $\hbar\omega > 1,6$ эВ (рисунок 6.1, кривая 2) с уменьшением толщины пластины FeIn_2S_4 смещается в коротковолновую область из-за понижения поглощения излучения в подложке структуры и поэтому может свидетельствовать о его связи с началом фундаментального поглощения в FeIn_2S_4 . Высокое значение $\delta = 1,2$ эВ при освещении структур $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны барьерных слоев демонстрирует высокую эффективность полученных барьеров, которые позволяют сильно подавить роль поверхностной рекомбинации при фотопреобразовании в геометрии 1 (рисунок 6.1, вставка). Вольтовая фоточувствительность всегда преобладает при освещении структур со стороны барьерной пленки и в лучших структурах достигает ~ 50 В/Вт при $T = 300$ К [78].

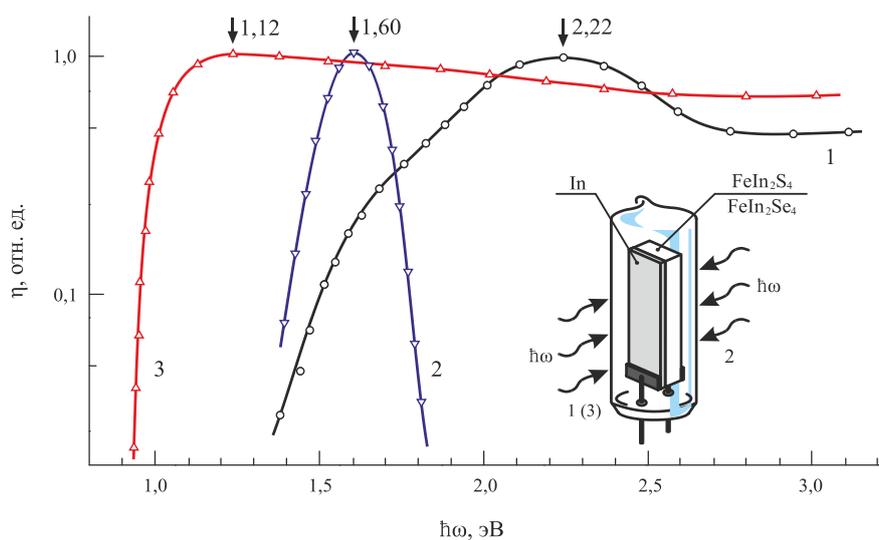


Рисунок 6.1 – Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ при освещении со стороны барьера (1) и подложки (2)

Как видно из рисунка 6.1, при освещении структур $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны барьеров спектры фоточувствительности широкополосные и обеспечивают фоторегистрацию в диапазоне от 1,3 до 3,2 эВ при 300 К.

Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ представлена на рисунке 6.1, кривая 3. При освещении структуры со стороны барьера фоточувствительность возникает с ростом энергии фотонов $\hbar\omega > 0,9$ эВ. Рост фоточувствительности подчиняется экспоненциальной зависимости до энергии $\hbar\omega \approx 1,12$ эВ, при которой наступает отклонение от

экспоненциального закона. Высокое значение крутизны свидетельствует о том, что этот рост η связан с наступлением прямых межзонных переходов. Высокая фоточувствительность в полученных барьерах $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{Se}_4$ наблюдается в широкой области энергий падающих фотонов от 0,9 до 3,0 эВ. Максимальная вольтовая фоточувствительность $S_m^U \approx 45$ В/Вт и отсутствие заметного коротковолнового спада η в исследованной спектральной области указывают на совершенство созданных барьеров.

На рисунке 6.2 представлены зависимости края фотоактивного поглощения в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ и $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{Se}_4$.

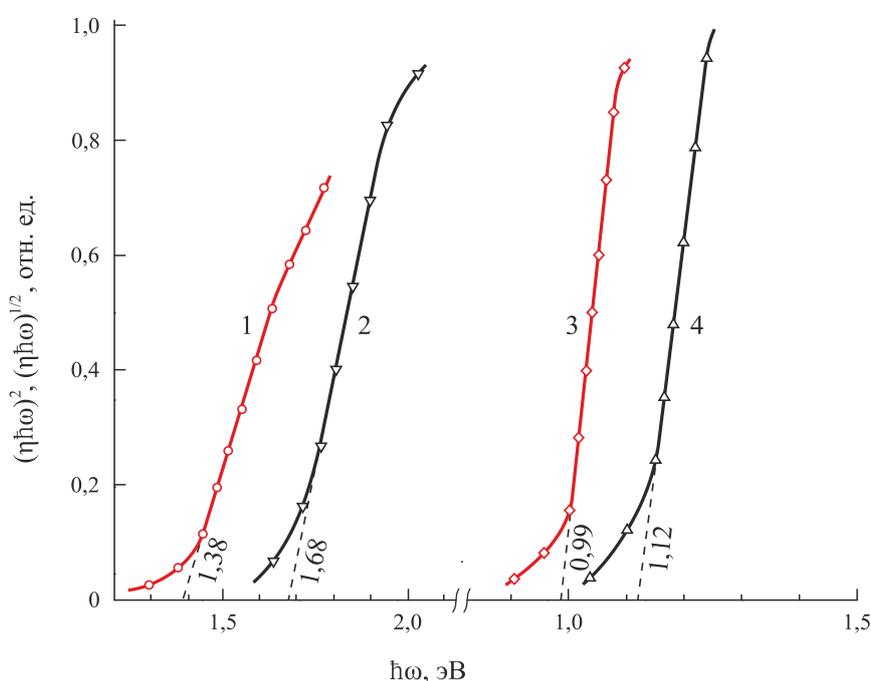


Рисунок 6.2 – Зависимости спектров фотоактивного поглощения поверхностно-барьерных структур от энергии фотона при $T = 300$ К

Видно, что на длинноволновом краю в спектрах фоточувствительности присутствуют прямолинейные участки, которые соответствуют прямым E_g^d (рисунок 6.2, кривые 1, 3) и непрямым E_g^{ind} (рисунок 6.2, кривые 2, 4) межзонным оптическим переходам, энергии которых находили путем экстраполяции зависимостей $(\eta \hbar\omega)^2$ и $(\eta \hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$. Значения ширины запрещенной зоны для монокристаллов FeIn_2S_4 получили $E_g^d = 1,68$ и $E_g^d = 1,38$ эВ, для FeIn_2Se_4 – $E_g^d = 1,12$ и $E_g^d = 0,99$ эВ.

6.1.2 Поверхностно-барьерные структуры In/ MnIn₂S₄

Исследование стационарных вольт-амперных характеристик структур In/MnIn₂S₄ показало, что поверхностно-барьерные структуры обладают выпрямлением, характеризуемым отношением прямого тока к обратному $K \approx 5$ при напряжениях смещения $|U| \approx 10$ В. При освещении таких воспроизводимо наблюдается фотовольтаический эффект, при котором кристалл подложки заряжается отрицательно, что соответствует направлению выпрямления. Фоточувствительность лучших структур достигает ≈ 100 В/Вт, причем знак фотонапряжения не зависит от энергии фотонов и места падения светового зонда на поверхность структур. Это обстоятельство позволяет считать, что полученные спектры относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ определяются свойствами барьеров индия с поверхностями MnIn₂S₄ [79, 80].

Спектры $\eta(\hbar\omega)$ для структур в двух геометриях освещения представлены на рисунке 6.3. Как видно из рисунка 6.3 (кривая 1), при освещении структур In/MnIn₂S₄ со стороны барьера фоточувствительность проявляется в широком спектральном диапазоне 1,3 – 3,6 эВ, тогда как переход к освещению со стороны кристалла $\eta(\hbar\omega)$ приводит к тому, что спектр $\eta(\hbar\omega)$ становится селективным и его максимум $\hbar\omega^m \approx 1,59$ эВ (рисунок 6.3, кривая 2) по мере снижения толщины подложек смещается в коротковолновую область. Коротковолновый спад фоточувствительности связан с ростом коэффициента оптического поглощения, в результате чего область фотогенерации неравновесных носителей заряда все больше удаляется от активной области структуры и происходит понижение η . Полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте (рисунок 6.3, кривые 1 и 2) в случае освещения барьеров со стороны кристалла подложки MnIn₂S₄ $\delta \approx 0,3$ эВ при толщине подложки ≈ 2 мм оказывается существенно ниже, чем при освещении этой же структуры со стороны барьера.

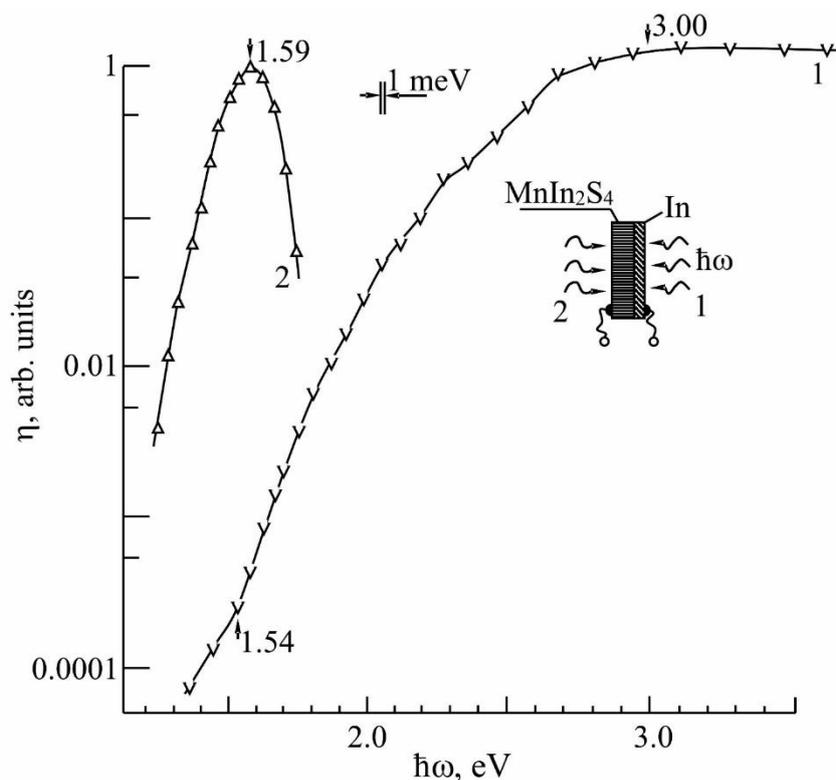


Рисунок 6.3 – Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур In/MnIn₂S₄

Наблюдаемый спад η указывает на быстрое увеличение коэффициента оптического поглощения в кристалле MnIn₂S₄ при $\hbar\omega > 1,6$ эВ, что может быть связано с наступлением межзонных переходов. Как видно из рисунка 6.3, при освещении структур In/MnIn₂S₄ со стороны барьера полная ширина δ спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте сильно возрастает, а при $\hbar\omega > 3,0$ эВ фоточувствительность структур достигает максимальной величины и не обнаруживает коротковолнового спада. Это обстоятельство указывает на качество созданных барьеров In/MnIn₂S₄, из-за чего в изученном спектральном диапазоне влияние поверхностной рекомбинации практически не проявляется.

На рисунке 6.4 представлены спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$. Анализ этих зависимостей $\eta(\hbar\omega)^2$ и $\eta(\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ дает значения отсечки, которые на основании теории межзонного поглощения в полупроводниках соответствуют ширине запрещенной зоны тройного соединения MnIn₂S₄ для прямых $E_g^d = 2,53$ эВ и непрямых $E_g^{ind} = 2,0$ эВ межзонных оптических переходов.

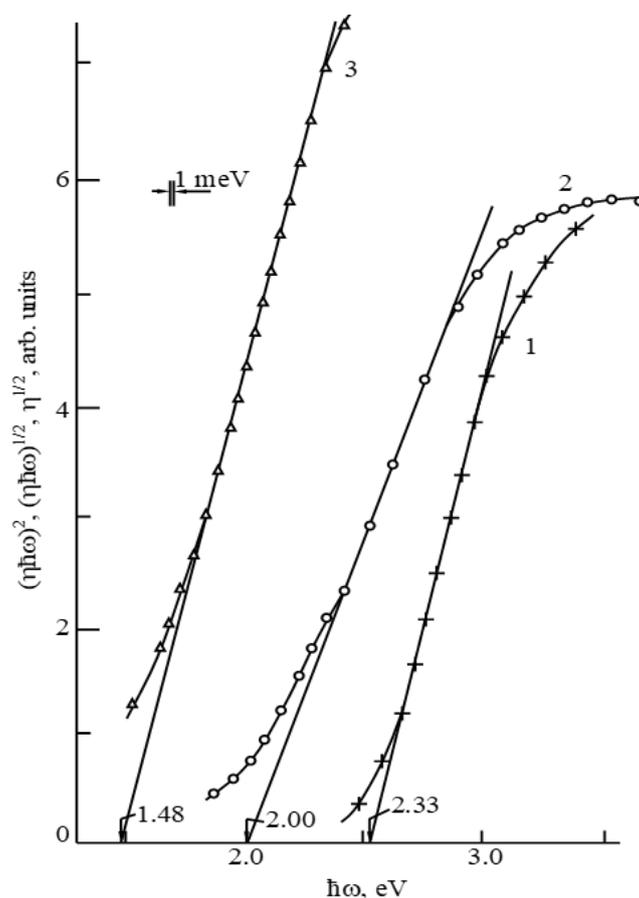
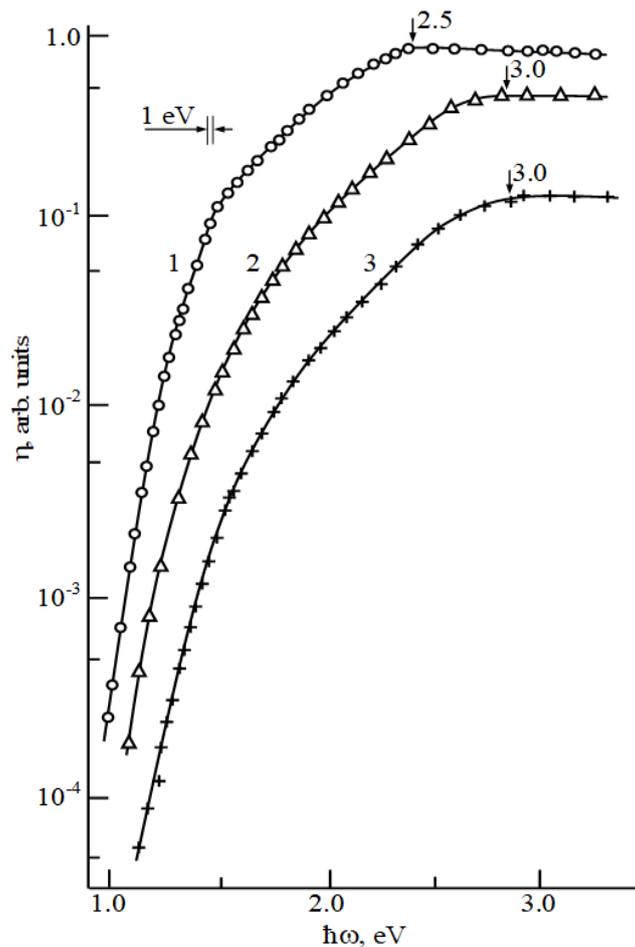


Рисунок 6.4 – Зависимости $\eta(\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (кривая 1), $\eta(\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ (кривая 2) и $\eta^{1/2} - \hbar\omega$ (кривая 3) для структуры $\text{In}/\text{MnIn}_2\text{S}_4$ при $T = 300 \text{ K}$

Длинноволновый хвост спектров $\eta(\hbar\omega)$ в барьерах Шоттки на основе тройного соединения MnIn_2S_4 , как видно из рисунка 6.4 (кривая 3), подчиняется закону Фаулера $\eta^{1/2} \sim \hbar\omega$, откуда путем экстраполяции $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ получена высота барьера индия $\phi_B \approx 1,48 \text{ эВ}$, возникающего в поверхностно-барьерных структурах $\text{In}/\text{MnIn}_2\text{S}_4$.

6.1.3 Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

Структуры $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ получали вакуумным термическим испарением металлического индия (толщина слоя $\sim 2 \text{ мкм}$) на поверхность кристаллов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, находившихся при комнатной температуре и не подвергавшихся какому-либо нагреву при напылении слоев металла, что позволяло не принимать в учет возможность образования на границе слоя с подложкой других фаз. Омический контакт создавался нанесением серебряной пасты.



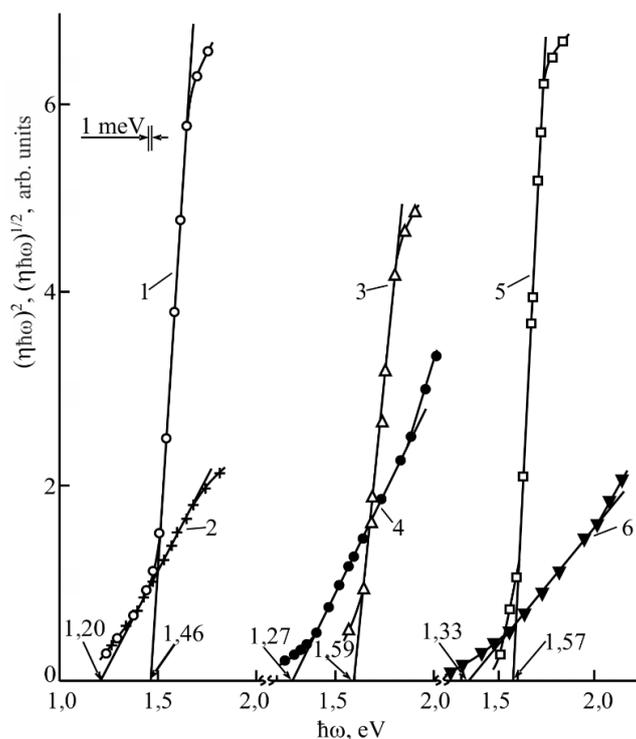
1 – $x = 0,2$; 2 – $x = 0,4$; 3 – $x = 0,6$

Рисунок 6.5 – Спектры относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ барьеров Шоттки $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

Проведенные измерения стационарных вольт-амперных характеристик структур $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при напряжениях смещения $U < 5$ В обнаруживается выпрямление $K \approx 5$, причем пропускное направление всегда реализуется при положительной полярности внешнего смещения на кристаллах твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, p -типа проводимости и отрицательной для n -типа. Исследования таких структур показали, что при их освещении интегральным светом лампы накаливания воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, знак которого согласуется с направлением выпрямления, а изменения в локализации светового зонда на фотоприемной поверхности таких структур, энергии падающих фотонов и интенсивности освещения не влияют на знак фотонапряжения. Вольтовая фоточувствительность S_U таких структур всегда преобладает при их

освещении со стороны барьерной пленки. На рисунке 6.5 представлены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ полученных поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Из рисунка 6.5 видно, что в условиях освещения структур со стороны барьерных пленок индия быстрый рост η наступает при $\hbar\omega > 1$ эВ и этот рост практически одинаков для всех твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

Несмотря на большие изменения в соотношении концентраций Fe и Mn в пределах $x = 0 - 1$ спектры фотопреобразования характеризуются практически одинаковым по структуре контуром и обеспечивают непрерывно возрастающую с ростом энергии фотонов fotocувствительность в весьма широком спектральном диапазоне от 1 до 3,5 эВ.



$(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega) -$ кривые 1, 3, 5; $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega) -$ кривые 2, 4, 6
 1, 2 - $x = 0,2$; 3, 4 - $x = 0,4$; 5, 6 - $x = 0,6$

Рисунок 6.6 – Спектры $(\eta \cdot \hbar\omega)^2$ структур $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

Полученные спектры fotocувствительности структур позволили осуществить анализ энергетического спектра кристаллов с позиций теории фундаментального поглощения многокомпонентных полупроводников. На рисунке 6.6 представлены спектральные зависимости $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ и $f(\hbar\omega)$. Из рисунка 6.6 следует, что спектры фотоактивного фундаментального поглощения барьеров Шоттки на твердых растворах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

спрямляются в координатах $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рисунок 6.6, кривые 1 и 3), а в их более длинноволновой части – в координатах $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рисунок 6.6, кривые 2 и 4), что служит основанием для вывода о том, что фотоактивное поглощение в структурах $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ формируется прямыми (E_g^d) и непрямыми (E_g^{in}) межзонными оптическими переходами, значения которых приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Электрические свойства кристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фотоэлектрические параметры структур $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

х, состав	тип провод.	$\rho, \Omega\text{-cm}$	$S_U^m, \text{V/W}$	$\hbar\omega^m, \text{eV}$	δ, eV	$E_G^{\text{ind}}, \text{eV}$	$E_G^{\text{dir}}, \text{eV}$	источник
0,0	n	$7 \cdot 10^7$	1600	3,15	$>1,2$	1,71	2,22	[5]
0,2	n	$5 \cdot 10^9$	50	2,5 – 3,5	$>1,3$	1,20	1,46	
0,4	n	$1 \cdot 10^8$	10	3,0 – 3,5	$>1,2$	1,27	1,59	
0,6	n	$2 \cdot 10^7$	110	3,0 – 3,5	$>1,2$	1,33	1,57	
0,8	p	$3 \cdot 10^6$	0	–	–	–	–	
1,0	p	$10^4 - 10^5$	50	2,2	$\sim 1,2$	1,38	1,68	[6]

Там же даны значения фотоэлектрических параметров созданных барьеров Шоттки на кристаллах твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Максимальная вольтовая фоточувствительность при образовании твердых растворов находится на уровне известного значения S_U^m для барьеров Шоттки на основе позиционно упорядоченного тройного соединения FeIn_2S_4 . Энергетическое положение максимальной фоточувствительности $\hbar\omega^m$ в полученных на основе твердых растворов структурах реализуется в пределах 0,5 – 1,0 эВ. Полная ширина полосы фоточувствительности полученных структур практически не зависит от показателя состава твердого раствора. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения полученных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

6.2 Поверхностно-барьерные структуры Cu/(твердые растворы $M^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$)

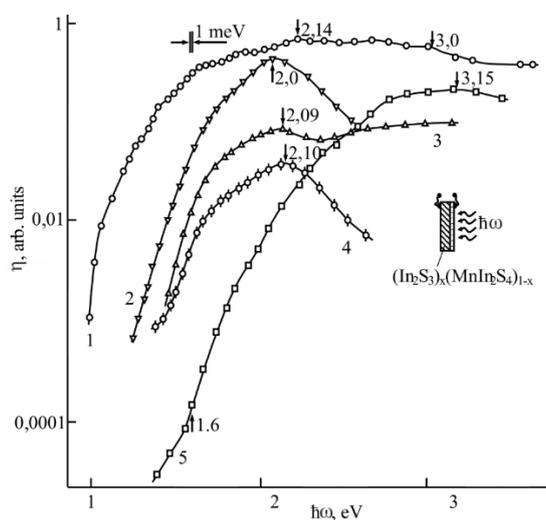
6.2.1 Поверхностно-барьерные структуры Cu/(In_2S_3)_x·($MnIn_2S_4$)_{1-x}

Пленки меди толщиной ≈ 2 мкм наносили на поверхность кристаллов $(In_2S_3)_x \cdot (MnIn_2S_4)_{1-x}$ с использованием реакции замещения в водном растворе Cu_2SO_4 меди чистым индием. В качестве омического контакта к кристаллам $(In_2S_3)_x \cdot (MnIn_2S_4)_{1-x}$ использовалась серебряная паста.

Измерение стационарных вольт-амперных характеристик структур Cu/(In_2S_3)_x·($MnIn_2S_4$)_{1-x} позволили установить, что максимальный коэффициент выпрямления при напряжениях смещения $U \approx 50$ В и $T = 300$ К для полученных структур $K \approx 10$. Пропускное направление в таких структурах соответствовало положительно полярности внешнего смещения на барьерной пленке меди.

При освещении полученных структур Cu/(In_2S_3)_x·($MnIn_2S_4$)_{1-x} обнаруживается фотовольтаический эффект, который всегда оказывается выше при поступлении излучения в активную область структуры со стороны барьерной пленки, а знак фотонапряжения не зависит от геометрии освещения структур, интенсивности и энергии падающих фотонов. Эти особенности позволяют считать, что фоточувствительность созданных на кристаллах указанных твердых растворов структур, определяется свойствами потенциального барьера металл-полупроводник.

На рисунке 6.7 представлены спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур Cu/(In_2S_3)_x·($MnIn_2S_4$)_{1-x}. На вставке к рисунку 6.7 указана геометрия освещения этих структур, обеспечивающая их максимальную фоточувствительность. Основной закономерностью созданных структур является широкополосная фоточувствительность в диапазоне энергий от 1,0 до 3,5 эВ (рисунок 6.7, кривые 1 – 6) при $T = 300$ К.



1 – $x = 1,0$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,0$

Для исключения наложения спектры смещены вдоль оси ординат. Энергетическое положение спектральных особенностей указано стрелками у кривых

Рисунок 6.7 – Спектры относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

В таблице 6.2 приведены значения максимальной вольтовой фоточувствительности S_U^m для созданных барьеров при различных составах твердого раствора. Видно, что максимальные значения S_U^m достигаются для кристаллов, состав которых отвечает крайним точкам системы $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, т. е. для подложек из позиционно упорядоченных фаз In_2S_3 и MnIn_2S_4 . Резкое понижение вольтовой фоточувствительности, как видно из таблицы 6.2, возникает при использовании в качестве подложек кристаллов твердого раствора с $x = 0,8 - 0,4$. Можно полагать, что эта закономерность определяется наступлением позиционного разупорядочения атомов в структуре твердого раствора.

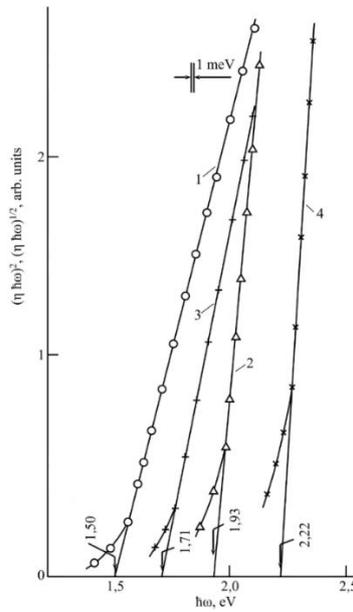
Таблица 6.2 – Фотоэлектрические параметры структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300$ К. Освещение структур со стороны барьеров

Структуры	S_U^m , В/Вт	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	E_G^{ind} , эВ	E_G^{dir} , эВ
In/In ₂ S ₃	3300	2,14 – 2,30	> 2,9	1,40	2,54
Cu/(In ₂ S ₃) _{0,8} ·(MnIn ₂ S ₄) _{0,2}	80	2,0	0,82	1,88	2,39
Cu/(In ₂ S ₃) _{0,6} ·(MnIn ₂ S ₄) _{0,4}	100	2,09 – 3,0	>1,9	1,94	1,33
Cu/(In ₂ S ₃) _{0,4} ·(MnIn ₂ S ₄) _{0,6}	300	2,12	>0,8	1,68	1,38
Cu/MnIn ₂ S ₄	1600	3,15	>1/2	1,71	2,22

Обращает на себя внимание также большое сходство в спектрах структур при столь сильном изменении состава x (рисунок 6.7, кривые 1 – 6). Для этих структур длинноволновый рост η завершается достижением абсолютного максимума при $\hbar\omega^m$ (рисунок 6.7, таблица 6.2).

В ряде структур этот максимум сохраняется в достаточно широком диапазоне энергий фотонов (рисунок 6.7, кривые 1 и 3), тогда как в некоторых структурах с подложками составов $x = 0,4 - 0,8$ в области энергии фотонов при $\hbar\omega > \hbar\omega^m$ возникает коротковолновой спад η , что вызывает некоторое понижение величины полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте (таблица 6.2 и рисунок 6.7, кривые 2 – 4). Сам факт получения в барьерах Шоттки высоких значений $\delta > 2,9$ эВ (таблица 6.2) характеризует фоточувствительные структуры $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ как структуры с достаточно хорошим качеством интерфейса.

Полученные спектры $\eta(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ (рисунок 6.7) на основе теории фундаментального поглощения в полупроводниках позволили провести анализ спектров фотоактивного поглощения твердых растворов на основе соединений In_2S_3 и MnIn_2S_4 . Примеры такого анализа приведены на рисунок 6.8. Видно, что спектры длинноволнового фундаментального фотоактивного поглощения в полученных структурах спрямляются в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рисунок 6.8, кривые 1 и 2), тогда как в коротковолновой части спектров $\eta(\hbar\omega)$ (рисунок 6.8, кривые 3 и 4) спрямление наблюдается уже в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$. Обычной для такого рода анализа экстраполяцией прямолинейных участков зависимостей $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ (рисунок 6.8) были получены значения ширины запрещенной зоны для прямых E_G^{dir} и непрямых E_G^{ind} межзонных переходов в кристаллах твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ (таблица 6.2). Таким образом, проведенные исследования спектров фоточувствительности созданных структур на основе кристаллов соединений In_2S_3 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ показали, что они могут использоваться в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного излучения.



$$(\eta \cdot \hbar \omega)^{1/2} = f(\hbar \omega) \text{ (кривые 1 и 2); } (\eta \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega) \text{ (кривые 3 и 4)}$$

$$1, 2 - x = 0,8; 3, 4 - x = 0$$

Рисунок 6.8 – Зависимости $(\eta \cdot \hbar \omega) = f(\hbar \omega)$ барьеров Шоттки $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

6.2.2 Поверхностно-барьерные структуры $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

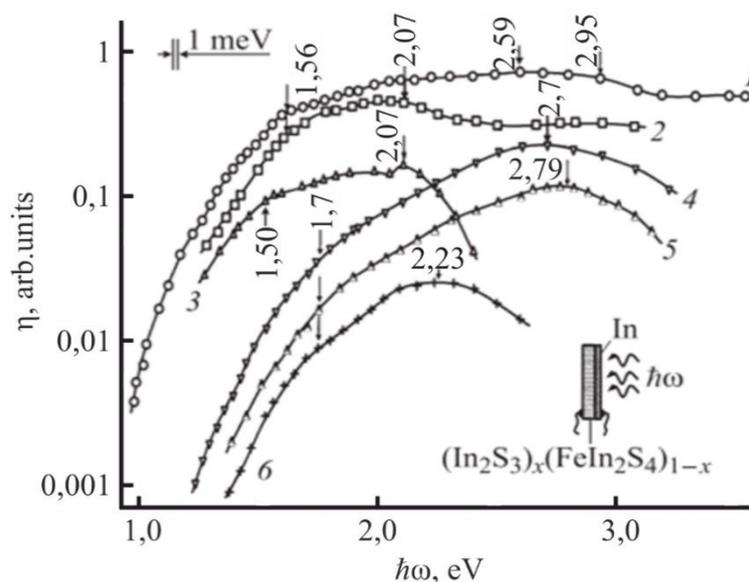
Структуры $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ получали вакуумным термическим напылением металлического индия (толщина слоя ~ 2 мкм) на поверхность кристаллов. Омический контакт к кристаллам твердых растворов создавался химическим осаждением чистой меди из водных растворов Cu_2SO_4 .

Исследование стационарных вольт-амперных характеристик созданных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ показали, что они обладают коэффициентом выпрямления $K \simeq 5$ при напряжениях смещения $U \simeq 5$ В ($T = 300$ К). Пропускное направление в этих структурах всегда реализовывалось при подаче положительной полярности внешнего смещения на подложку твердого раствора $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

Освещение поверхностно-барьерных структур на основе твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ сопровождается проявлением фотовольтаического эффекта, доминирующего при освещении структур со стороны барьеров из индия, причем знак фотонапряжения согласуется с направлением выпрямления и оказался нечувствительным к интенсивности и энергии фотонов. Эти результаты служат основанием для того, чтобы наблюдаемый фотовольтаический эффект приписать возникновению

энергетического барьера на контакте металла (In) с кристаллами твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ показаны на рисунок 6.9 (кривые 1 – 6) поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ во всей области составов данной системы ($x = 0 - 1$) в геометрии фотопреобразования (вставка к рисунку 6.9). Главное достоинство твердых растворов, как видно из рисунка 6.9, заключается в том, что созданные структуры обеспечивают фоточувствительность в широком спектральном диапазоне от 1 до 3,7 эВ при $T = 300$ К. Полученные спектры фоточувствительности $\eta(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ анализировались на основе теории фундаментального оптического поглощения в алмазоподобных полупроводниках [79–83].

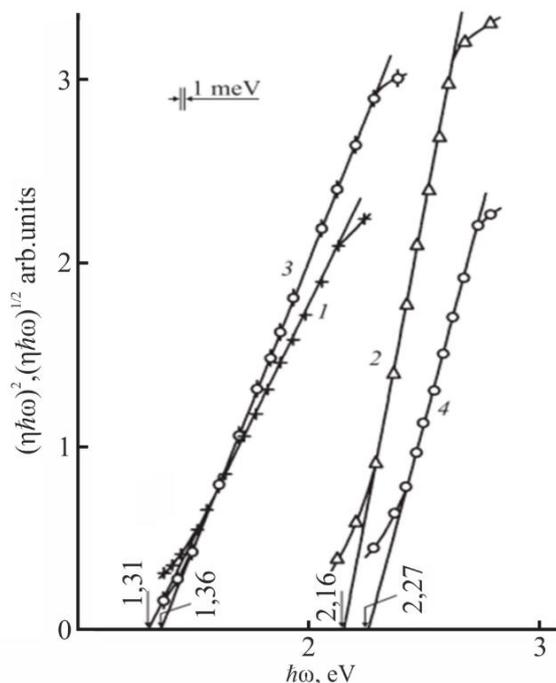


На вставке – схема структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$;
 $1 - x = 1,0$; $2, 3 - x = 0,8$; $4 - x = 0,6$; $5 - x = 0,4$; $6 - x = 0$

Рисунок 6.9 – Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур (1, 3 – 6) и фотоэлектрохимической ячейки (2) на основе твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при 300 К

Результаты такого анализа на примере двух структур демонстрируются на рисунке 6.10. Из рисунка 6.10 видно, что спектры фотоактивного фундаментального поглощения в полученных структурах спрямляются в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рисунок 6.10, кривые 1 и 3) и в их более коротковолновой части – в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рисунок 6.10,

кривые 2 и 4). Это первая попытка интерпретации зонного спектра твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, основанная на анализе спектров фундаментального фотоактивного поглощения объемных монокристаллов заданного состава с кубической структурой шпинели (пространственная группа $Fd3m$) [81].



$$(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega) - 1 \text{ и } 3; (\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega) - 2 \text{ и } 4$$

$$1, 2 - x = 0,4; 3, 4 - x = 0,6$$

Рисунок 6.10 – Спектры $(\eta\hbar\omega) = f(\hbar\omega)$ структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

Проведенные эксперименты служат основанием для предположения о том, что регистрируемое по спектрам фототока короткого замыкания поверхностно-барьерных структур фотоактивное поглощение формируется непрямыми (E_G^{ind}) и прямыми (E_G^{dir}) межзонными оптическими переходами, значения энергии которых даны в таблице 6.3. Там же приведены параметры поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ для различных составов твердых растворов. Видно, что максимальные вольтовая фоточувствительность S_U^m и ширина области высокой фоточувствительности наблюдаются в структурах, для которых в качестве подложек используется соединение In_2S_3 (таблица 6.3 и рисунок 6.9, кривая 1), тогда как с понижением показателя состава твердых растворов $x < 1$ спектры $\eta(\hbar\omega)$ характеризуются наличием максимума $\hbar\omega^m$, спектральное положение которого определяется величиной x [83].

Таблица 6.3 – Электрические свойства кристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительность структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$

Состав x , мол%	Тип проводимости	ρ , $\Omega \cdot \text{см}$	E_A , эВ	Структура	S_U^m , В/Вт	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	E_G^{ind} , эВ	E_G^{dir} , эВ
1.0	n	$3 \cdot 10^3$	~ 0	$\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$	3000	2.60	2.9	1.40	2.54
0.8	n	$3 \cdot 10^9$	1.05	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	60	2.07	> 2.3	1.38	2.39
0.6	p	$2.5 \cdot 10^9$	0.83	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	20	2.07	1.17	1.36	2.27
0.4	p	$8 \cdot 10^6$	0.40	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	20	2.70	1.62	1.31	2.16
0.2	n	$1.3 \cdot 10^6$	0.35	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	80	2.79	1.38	1.37	1.92
0.0	p	$6 \cdot 10^4$	0.18	$\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)$	50	2.23	1.12	1.39	1.68

ЛИТЕРАТУРА

1. Ansell, H. G. Phase relationships in the In–S system / H. G. Ansell [et al.] // Journal Electrochemical Society. – 1971. – Vol. 118. № 1. – P. 133 – 136.
2. Godecke, T. On the phase diagram InS_M / T. Godecke [et al.] // Zeitschrift Metallk. – 1985. – Bd. 76. № 5. – P. 358–364.
3. Stubbs, M. F. The In- In_2S_3 System / M. F. Stubbs [et al.] // J. American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74. – P. 1441–1443.
4. Мустафаев, Ф. А. Исследования термодинамических свойств системы In –S/ Ф. А. Мустафаев [и др.] // Азерб. Хим. Журнал. – 1975. – № 1. – С. 139–142.
5. Hahn, H. // Z. Anorg. All. Chem. – 1949. – Bd. 260. – P. 97–109.
6. Schubert, K. // Naturwissenschaften. – 1954. – Bd. 41. – P. 448.
7. Goodyear, J. // Proc. Phys. Soc. – 1961. – V. 78. – P. 491–495.
8. Klanberg, F. // J. Inorg. Chem. – 1961. – V. 19. – P. 180–182.
9. King, G.S.D. // Acte Crystallogr. – 1962. – V. 15. – P. 512.
10. Binsma, J. J. M. Phase relation in the system Cu_2S – In_2S_3 / J. J. M. Binsma, L. J. Gilling, J. Bloem // J. Cryst. Growth. – 1980. – V. 50. – № 2. – P. 429–436.
11. Verheijen, A. W. The region of existence CuIn_5S_8 / A. W. Verheijen, L. J. Giling, J. Bloem // Mater. Res. Bull. – 1979. – V. 14. – № 2. – P. 429–436.
12. Палатник, Л. С. Диаграммы равновесия и структура полупроводниковых сплавов $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}$ - $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Докл. АН СССР. – 1967. – Т. 174. – № 1. – С. 80–83.
13. Шербан, К. Ф. Получение и исследования оптических и фотоэлектрических свойств твердых растворов в системах CdS – In_2S_3 и AgInS_2 – In_2S_3 / К. Ф. Шербан // Автореферат канд. дисс. – Кишинев, 1974. – 18 с.
14. Yoko, O. Lattice constants of vacancy – defect type silver and copper sulfide spinel compounds / O. Yoko [et al.] // Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. – 1993. – Vol. 34, iss. 2. – P. 135–142.
15. Kenichi, A. Single crystals growth of vacancy–defect type silver and copper sulfide spinel compounds by Bridgmen technique / A. Kenichi, O. Tadashi, N. Ichiro // Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. – 1993. – Vol. 34, iss. 2. – P. 142–152.

16. Kozer, V. R. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ at 870 K / V. R. Kozer [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 480, iss. 2. – P. 360 – 364.
17. Hahn, H. Über ternäre chalcogenide des aluminums, galliums und indiums mit zink, cadmium und quecksilber / H. Hahn [et al.] // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* – 1955. – Vol. 279. – № 5/6. – P. 241–270.
18. Гортер, Е. В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов / Е. В. Гортер // *Успехи физических наук*. – 1955. – Т. 57. – № 2. – С. 279–346.
19. Белов, К. П. Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели / К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, И. В. Гордеев. – М. : Изд-во МГУ, 1981. – 271 с.
20. Боднар, И. В. Мессбауэровские и магнитные исследования тройного соединения FeIn_2Se_4 / И. В. Боднар, С. А. Павлюковец, С. В. Труханов [и др.] // *ФТП*. – 2012. – Т. 46. – № 5. – С. 624–628.
21. Боднар, И. В. Фоточувствительные структуры на кристаллах In_2S_3 / И. В. Боднар, В. А. Полубок, В. Ю. Рудь [и др.] // *ФТП*. – 2003. – Т. 37. – № 11. – С. 1346–1348.
22. Рудь, В. Ю. Фотоэлектрохимические ячейки на монокристаллах In_2S_3 / В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, И. В. Боднар [и др.] // *ФТП*. – 2009. – Т. 43. – № 4. – С. 445–448.
23. Bodnar, I. V. Growth and properties of FeIn_2S_4 single crystals / I. V. Bodnar, S. A. Pavlyukovets, K. V. Charnyakova [et al.] // *Physics, chemistry and application of nanostructures: Reviews and Short Notes: Proc. of the Inter. Conf. «Nanomeeting – 2009»*. – Minsk, Belarus, 2009. – P. 295–298.
24. Рудь, В. Ю. Обнаружение твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и создание фоточувствительных структур на их основе / В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, М. А. Осипова [и др.] // *ФТП*. – 2010. – Т. 44. – № 1. – С. 48–52.
25. Боднар, И. В. Четверные твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительные структуры на их основе / И. В. Боднар, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь [и др.] // *ФТП*. – 2011. – Т. 45. – № 7. – С. 941–946.
26. Боднар, И. В. Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$ / И. В. Боднар, М. А. Новикова, С. В. Труханов // *ФТП*. – 2013. – Т. 47. – № 5. – С. 850–855.
27. Боднар, И. В. Магнитные и электрические свойства монокристаллов $\text{Fe}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{In}_{2.3}\text{S}_{4.4}$ / И. В. Боднар, С. В. Труханов, Т. Г. Баругу // *ФТП*. – 2015. – Т. 49. – № 10. – С. 1320–1324.

28. Скотта, В. Количественный электронно-зондовый микроанализ / В. Скотта, Г. Лава. – М. : Мир, 1986. – 352 с.
29. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М. : Техносфера. – 2004. – 384 с.
30. Миркин, Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм : справочное руководство / Л. И. Миркин. – М. : Наука, 1981. – 496 с.
31. Боднарь, И. В. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов FeIn_2Se_4 / И. В. Боднарь, С. А. Павлюковец, А.В. Данильчик [и др.] // ЖПС. – 2011. – Т. 78. – № 5. – С. 809–812.
32. Боднарь, И. В. Выращивание, структура и анизотропия теплового расширения монокристаллов соединения FeIn_2Se_4 / И. В. Боднарь, И. А. Викторов, С. А. Павлюковец // Неорг. матер. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 681–685.
33. Torres, T. Magnetic and structural characterization of the semiconductor FeIn_2Se_4 / T. Torres, V. Sagredo, L. M. de Chalbaud, G. Attolini, F. Bolzoni // Phys. B: Condens. Matter. – 2006. – V. 384. № 1–2. – P. 100–102.
34. Нифтиев, Н. Н. Электрические свойства монокристаллов FeIn_2Se_4 / Н. Н. Нифтиев, М. А. Алиджанов, О. Б. Тагиев [и др.] // ФТП. – 2003. – Т. 37. – № 2. – С. 173–175.
35. Нифтиев, Н. Н. Электрические свойства слоистых монокристаллов FeIn_2Se_4 на переменном токе / Н. Н. Нифтиев, О. Б. Тагиев, М. Б. Мурадов // ФТП. – 2008. – Т. 42. – № 3. – С. 268–270.
36. Ильинский, Г. А. Определение плотности минералов / Г. А. Ильинский. – Л.: Недра, 1975. – 119 с.
37. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – М. : Химия, 1969. – 720 с.
38. Боднарь, И. В. С.А. Павлюковец. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов FeIn_2S_4 / И. В. Боднарь, Павлюковец С. А. // ФТП. – 2011. – Т. 45. – № 11. – С. 1450–1453.
39. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. – М. : Наука, 1977. – 368 с.
40. Уиллардсон, Р. Оптические свойства полупроводников / Р. Уиллардсон, А. Бир. – М. : Мир, 1970. – 488 с.
41. Тагиев, Б. Г. Оптические переходы MnGa_2Se_4 / Б. Г. Тагиев, Т. Г. Керимова, О. Б. Тагиев, С. Г. Асадуллаева, [и др.] // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 6. – С. 725–727.

42. Passler, R. Dispercion-related assessments of temperature dependences for the fundamental band gap of hexagonal GaN / R. Passler // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – № 8. – P. 3956–3964.
43. Боднар, И. В. Концентрационная зависимость ширины запрещенной твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ / И. В. Боднар // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 1. – С. 44–47.
44. Vechten, J. A. Van Electronic Structures of Semiconductor Alloys / J.A. Van Vechten, T. K. Bergstresser // Phys. Rev. – 1970. – V. B 1. – № 8. – P. 3351–3357.
45. Hill, R. Energy-gap variations in semiconductor alloys / R. Hill // J. Phys. – 1974. – V. 7. – № 3. – P. 521–526.
46. Боднар, И. В. Твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$: кристаллическая структура, ядерные гамма-резонансные спектры и ширина запрещенной зоны / И. В. Боднар, Т. Г. Баругу, Ю. В. Касюк [и др.] // ФТП. – 2017. – Т. 51. – № 10. – С. 1035–1039.
47. Боднар, И. В. Ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{In}_2\text{S}_3)_x$ / И. В. Боднар // ФТП. – 2014. – Т. 48. – № 9. – С. 1194–1197.
48. Боднар, И. В. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ / И. В. Боднар, И. А. Виктор, М. А. Жафар [и др.] // ФТП. – 2016. – Т. 50. – № 2. – С. 154–157.
49. Боднар, И. В. Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ / И. В. Боднар, Б. Т. Чан. // ФТП. – 2018. – Т. 52. – № 8. – С. 958–962.
50. Боднар, И. В. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов $\text{MnAgIn}_7\text{S}_{12}$ / И. В. Боднар, Ч. Б. Тхан, В. Н. Павловский [и др.] // ФТП. – 2019. – Т. 53. – № 12. – С. 1621–1624.
51. Боднар, И. В. Рост, структура и температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов $\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{In}_{4.1}\text{S}_{6.8}$ / И. В. Боднар, Ч. Б. Тхан, В. Н. Павловский, И. Е. Свитенков [и др.] // ЖПС. – 2020. – Т. 87. – № 5. – С. 741–745.
52. Боднар, И. В. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов $\text{Mn}_{1.5}\text{AgIn}_{8.0}\text{S}_{14}$ / И. В. Боднар, Ч. Б. Тхан, В.Н. Павловский, И. Е. Свитенков [и др.] // ЖПС. – 2020. – Т. 87. – № 2. – С. 219–223.

53. Kushwaha, A. K. Zone-centre phonon frequencies for inverse spinel structure compounds / A. K. Kushwaha // *Indian J. Pure Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 46. – P. 788–790.
54. Herrmann, H. Infrared studies of the layered compound ZnIn_2S_4 / H. Herrmann // *Phys. Stat. Sol. B.* – 1977. – Vol. 82. – № 2. – P. 513–521.
55. Belousov, M. V. Optics and spectroscopy / M. V. Belousov – Т. 38. – № 5. – P. 1018–1020.
56. Bodnar I.V., Feshchenko A.A., Khoroshko V.V., Karoza A.G. INFRARED REFLECTION SPECTRA OF $\text{MnxFe}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ SOLID SOLUTIONS. *Zhurnal Prikladnoii Spektroskopii*. 2022;89(5):646-650.
57. Чечерников, В. И. Магнитные измерения / В. И. Чечерников. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 386 с.
58. Труханов, С. В. Особенности магнитного фазового расслоения в анион-дефицитном манганите $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ / С. В. Труханов, А. В. Труханов, Н. Szymczak // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53. – № 9. – С. 1748–1753.
59. Боднар, И. В. Магнитные свойства кристаллов тройного соединения FeIn_2S_4 / И. В. Боднар, С. В. Труханов // *ФТП.* – 2011. – Т. 45. – № 7. – С. 890–893.
60. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1978. – 791 с.
61. Труханов, С. В. Исследование стабильности упорядоченных манганитов / С. В. Труханов // *ЖЭТФ.* – 2005. – Т. 128. – № 3. – P. 597–606.
62. Труханов, С. В. Формирование фрустрированных обменных взаимодействий при низких температурах и высоких гидростатических давлениях в $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ / С. В. Труханов, А. В. Труханов, А. Н. Васильев [и др.] // *ЖЭТФ* – 2010. – Т. 138. – № 2. – С. 236–242.
63. Goodenough, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La},\text{M}(\text{II})\text{MnO}_3]$ / J. B. Goodenough // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 100. – № 2. – P. 564–572.
64. Kanomata, T. Magnetic and crystallographic studies of MIn_2S_4 (M=Mn, Fe, Co and Ni) / T. Kanomata, H. Ido, T. Kaneko // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 34. – № 2. – P. 554–556.
65. Труханов, С. В. Магнитные свойства анион-дефицитного манганита $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_{2.85}$ в условиях гидростатического давления / С. В. Труханов, И. О. Троянчук, А. В. Труханов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2006. Т. 83. – № 1. – С. 36–40.

66. Barbaran, J. H. The structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{1,2}\text{In}_{1,87}\text{Se}_4$ single crystals / J. H. Barbaran, G. G. Guseinov, Y. Aliyev // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2009. – Vol. 153. – № 1. – P. 012040.1–012040.6.
67. Kanamori, H. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals / H. Kanamori // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959. – V. 10. – № 2–3. – P. 87–98.
68. Боднарь, И. В. Магнитные свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{In}_2\text{S}_4$ / И. В. Боднарь, С. В. Труханов // *ФТП.* – 2011. – Т. 45. – № 11. – С. 1464–1469.
69. Trukhanov, S. V. Study of A-site ordered $\text{PrBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ manganite properties depending on the treatment conditions / S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – № 41. – P. 6495.
70. Trukhanov, S. V. Influence of oxygen vacancies on the magnetic and electrical properties of La SrMnO manganites / S. V. Trukhanov, L. S. Lobanovski, M. V. Bushinsky [et al.] // *The Eur. Phys. J. B* 42, 51 (2004).
71. Trukhanov, S.V. Thermal stability of A-site ordered $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$ manganites / S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, H. Szymczak [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids* 67, 675 (2006).
72. Dormann, J. L. Mössbauer studies of FeAl_2O_4 and FeIn_2S_4 spin glass spinels / J. L. Dormann, M. Seqqat, D. Fiorani [et al.] // *Hyperfine Interactions.* – 1990. – V. 54. – P. 503–507.
73. Sagredo, V. Antiferromagnetic versus spin-glass like behavior in MnIn_2S_4 / V. Sagredo, M. C. Mororón, L. Betancourt [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 312. – № 2. – P. 294–297.
74. Nafis, S. Temperature and thickness dependence of coercivity and magnetization of Co/Cu and Co/Si multilayers / S. Nafis, J. A. Woollam, Z. S. Shan [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 70. – № 10. – P. 6050–6052.
75. Conde, F. Superparamagnetic behavior and giant magnetoresistance in as-obtained Co-Ag metastable alloys / F. Conde, C. Gomez-Polo, A. Hernando // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1994. – V. 138. – № 1–2. – P. 123–131.
76. Bean, C. P. Superparamagnetism / C. P. Bean, J. D. Livingstone. // *J. Appl. Phys.* – 1959. – V. 30. – № 4. – S. – 120.
77. Кинцель, В. Спиновые стекла как модельные системы для нейронных сетей / В. Кинцель // *УФН.* – 1987. – Т. 152. – № 5. – С. 123–131.

78. Боднар, И. В. Выращивание монокристаллов FeIn_2S_4 и создание фоточувствительных структур на их основе / И. В. Боднар, С. А. Павлюковец, В. Ю. Рудь [и др.] // ФТП. – 2009. – Т. 43. – № 11. – С. 1553–1556.
79. Sze, S. M. Physics of Semiconductor Devices N.Y. / S. M. Sze. – Willey Interscience Publ. – 1981. – 868 с.
80. Боднар, И. В. Фоточувствительные структуры на монокристаллах MnIn_2S_4 / И. В. Боднар, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь // ФТП. – 2009. – Т. 43. – № 11. – С. 1549–1552.
81. Боднар, И. В. Четверные твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x \cdot (\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительные структуры на их основе / И. В. Боднар, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь // ФТП. – 2011. – Т. 45. – № 7. – С. 941–946.
82. Sagredo, V. / J. Magn. Mater. / V. Sagredo, M. C. Moron, L. Betancouri [et al.] // P. 312, 294 (2007).
83. Боднар, И. В. Выращивание монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и свойства фоточувствительных структур на их основе / И. В. Боднар, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь [и др.] // ФТП. – 2010. – Т. 44. – № 1. – С. 39–43.

Научное издание

Боднар Иван Васильевич
Хорошко Виталий Викторович
Фещенко Артем Александрович

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ
СОЕДИНЕНИЙ ГРУППЫ $M^{IV}B_2^{III}C_4^{VI}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

Ответственный за выпуск *С. Л. Бочкарева*
Редактор *Я. Ю. Данилович*

Подписано в печать 28.08.2023. Формат 60x184 1/16.
Гарнитура «Таймс». Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 10,00. Уч.-изд. л. 4,59
Тираж 100 экз. Заказ 206.

Издатель и полиграфическое исполнение
УП «Бестпринт». Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/160 от 27.01.14.
Ул. Кальварийская, д. 25, каб. 16, 220073, г. Минск