

УДК 621.315.592

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

ЧАН БИНЬ ТХАН, И.В. БОДНАРЬ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 16 июля 2018

Аннотация. Дилатометрическим методом в интервале температур 80–450 К измерено тепловое расширение монокристаллов твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. Определены коэффициенты теплового расширения и построены их концентрационные зависимости при различных температурах. Установлено, что указанные величины с составом x изменяются линейно. По полученным значениям коэффициентов теплового расширения рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов. Показано, что с повышением температуры значения температур Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются.

Ключевые слова: монокристаллы, кристаллическая структура, параметр элементарной ячейки, коэффициент теплового расширения, температура Дебая.

Abstract. The thermal expansion of single crystals of solid solutions $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ was measured by the dilatometric method in the temperature range 80–450 K. The coefficients of thermal expansion are determined and their concentration dependences at different temperatures are constructed. It is established that the indicated quantities with composition x vary linearly. From the obtained values of the coefficients of thermal expansion, the Debye temperatures and the mean-square dynamic displacements of the atoms are calculated. It is shown that as the temperature is raised, the Debye temperature decreases, and the mean square dynamic displacements of the atoms increase.

Keywords: single crystals, crystal structure, unit cell parameter, thermal expansion coefficient, Debye temperature.

Doklady BGUIR. 2019, Vol. 119, No. 1, pp. 32-37

Thermal expansion of $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ solid solutions

Chan Bin Tkhan, I.V. Bodnar

Введение

Тройное соединение MnIn_2S_4 относится к группе магнитных полупроводников $\text{MB}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ ($\text{M} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Al, Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} - \text{S, Se, Te}$) и является перспективным материалом для создания лазеров, модуляторов света и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [1–6]. Тройное соединение AgIn_5S_8 относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке $\sim 25\%$. Указанное соединение имеет n -тип проводимости, обладает высокой радиационной стойкостью и не испытывает влияния со стороны посторонних атомов. Кристаллы указанного типа являются перспективными материалами для создания фотопреобразователей солнечного излучения, электрооптических модуляторов и других устройств [7–9].

В настоящей работе представлены результаты исследования теплового расширения монокристаллов твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ в интервале температур 80–450 К.

Методика эксперимента

Монокристаллы указанных соединений и их твердых растворов выращивались направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена). Поликристаллические слитки, полученные двухтемпературным методом, перегружались в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивавшим формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривались кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампула помещалась в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводилось выращивание монокристаллов. Температура печи повышалась до $\sim 1380\text{--}1420\text{ K}$. Для гомогенизации расплава он выдерживался при этой температуре в течение 2 ч. После указанного времени выдержки проводилась направленная кристаллизация расплава путем понижения температуры печи со скоростью $\sim 2\text{--}3\text{ K/ч}$. Для гомогенизации полученные слитки отжигались при температуре 1120 K в течение 500 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр $\sim 16\text{ мм}$ и длину $\sim 40\text{--}45\text{ мм}$, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов. Состав полученных монокристаллов определялся, исходя из выполнения в системе $\text{MnIn}_2\text{S}_4\text{--AgIn}_5\text{S}_8$ закона Вегарда [10].

Для измерения теплового расширения использовался кварцевый dilatометр [11]. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образцов. Измерения проводились для образцов со средними размерами $3\times 3\times 10\text{ мм}$. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. В интервале температур $80\text{--}300\text{ K}$ естественный нагрев образца путем испарения жидкого азота происходил со скоростью $\sim 3\text{ K/мин}$, а в интервале температур $293\text{--}450\text{ K}$ – со скоростью $3\text{--}5\text{ K/мин}$. Такие скорости нагрева позволяли получать воспроизводимые результаты.

Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и некоторых твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены на рис. 1.

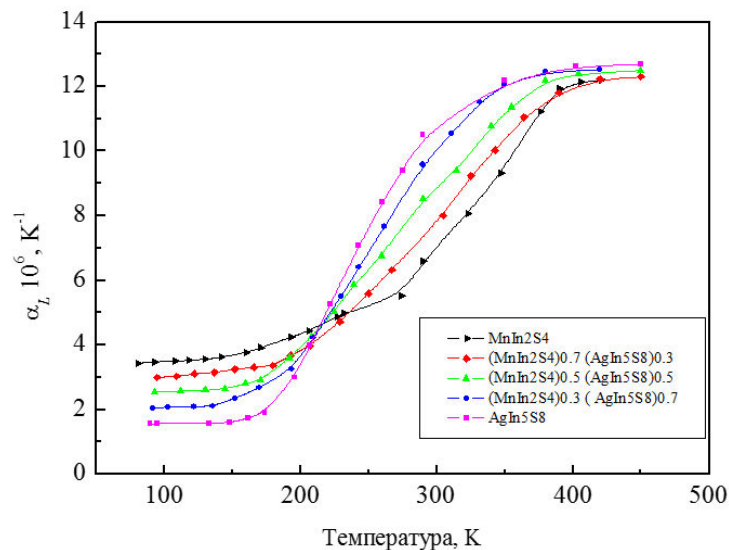


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения монокристаллов тройных соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$.

Из представленного рис. 1 видно, что в интервале температур $80\text{--}250\text{ K}$ α_L очень слабо изменяется с ростом температуры, как для соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 , так и для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}\cdot(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. В интервале температур $250\text{--}400\text{ K}$ наблюдается резкий рост α_L , после чего температура на величину α_L перестает оказывать влияние. Такое поведение коэффициента теплового расширения связано, по-видимому, с изменением степени ангармонизма тепловых колебаний атомов в исследованных кристаллах.

На рис. 2 представлены изотермы концентрационных зависимостей α_L при различных температурах. Видно, что указанные зависимости $\alpha_L(x)$ при различных температурах имеют линейный характер.

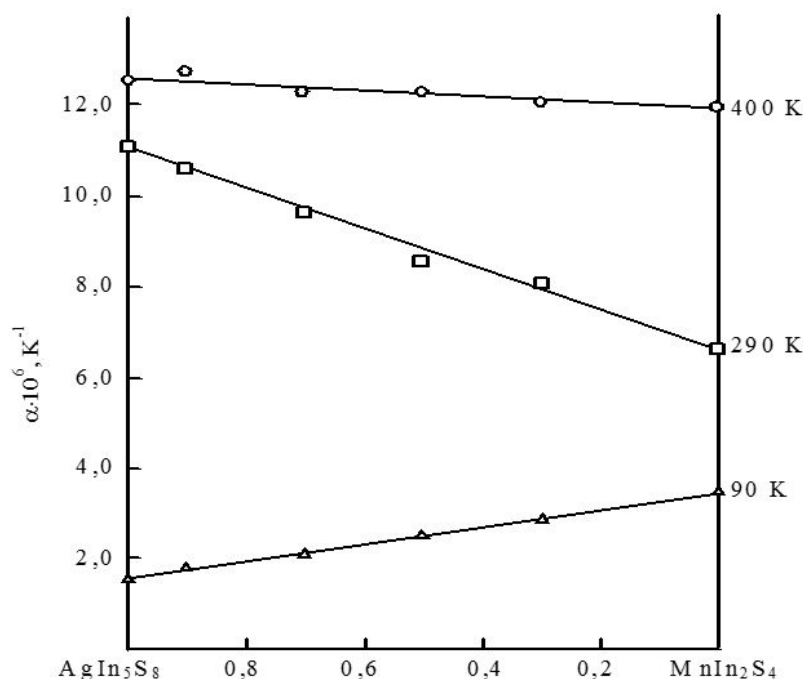


Рис. 2. Изотермы концентрационных зависимостей α_L для твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$

Полученные значения коэффициентов теплового расширения были использованы для расчета температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов по следующим формулам:

$$\Theta_D^\alpha = \frac{14,3}{\alpha_L^{1/2} A^{1/2} V^{1/3}}, \quad (1)$$

$$\sqrt{u^2} = \frac{4,3 \cdot 10^{-14} \left[\frac{D(\Theta_D/T)}{\Theta_D/T} + \frac{1}{4} \right]}{A \Theta_D}, \quad (2)$$

где α_L – коэффициент теплового расширения, K^{-1} ; A – средняя атомная масса, г; V – средний атомный объем, см^3 , $D(\Theta_D/T)$ – функция Дебая.

Результаты расчетов температуры Дебая и среднеквадратичных динамических смещений атомов для тройных соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$ представлены в табл. 1–5.

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для MnIn_2S_4

| T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{u^2}, \text{Å}$ | T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{u^2}, \text{Å}$ |
|------|---|----------------------|------------------------|------|---|----------------------|------------------------|
| 81 | 3,44 | 279 | 0,103 | 227 | 4,88 | 234 | 0,183 |
| 93 | 3,48 | 278 | 0,104 | 232 | 4,98 | 232 | 0,187 |
| 108 | 3,50 | 277 | 0,113 | 274 | 6,08 | 210 | 0,220 |
| 118 | 3,52 | 276 | 0,119 | 290 | 6,60 | 202 | 0,235 |
| 130 | 3,56 | 274 | 0,124 | 323 | 8,08 | 182 | 0,272 |
| 142 | 3,62 | 272 | 0,131 | 347 | 9,30 | 170 | 0,296 |
| 160 | 3,76 | 267 | 0,140 | 376 | 11,22 | 155 | 0,341 |
| 171 | 3,92 | 262 | 0,147 | 390 | 11,93 | 150 | 0,358 |
| 193 | 4,24 | 251 | 0,160 | 406 | 12,14 | 147 | 0,373 |
| 206 | 4,44 | 246 | 0,168 | 421 | 12,20 | 146 | 0,380 |

Таблица 2. Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0,7}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$

| T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ | T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ |
|------|---|----------------------|------------------------------|------|---|----------------------|------------------------------|
| 95 | 3,00 | 289 | 0,101 | 250 | 5,60 | 212 | 0,203 |
| 109 | 3,03 | 287 | 0,102 | 267 | 6,32 | 199 | 0,221 |
| 122 | 3,11 | 284 | 0,111 | 305 | 8,00 | 177 | 0,263 |
| 137 | 3,15 | 282 | 0,120 | 325 | 9,24 | 165 | 0,290 |
| 152 | 3,25 | 278 | 0,128 | 343 | 10,03 | 158 | 0,306 |
| 166 | 3,31 | 275 | 0,134 | 364 | 11,05 | 151 | 334 |
| 180 | 3,36 | 273 | 0,140 | 390 | 11,80 | 146 | 0,357 |
| 193 | 3,67 | 261 | 0,150 | 420 | 12,22 | 143 | 0,376 |
| 207 | 3,98 | 251 | 0,161 | 450 | 12,30 | 142 | 0,391 |
| 229 | 4,72 | 230 | 0,181 | – | – | – | – |

Таблица 3. Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0,5}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,5}$

| T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ | T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ |
|------|---|----------------------|------------------------------|------|---|----------------------|------------------------------|
| 93 | 254 | 311 | 0,092 | 239 | 5,86 | 205 | 0,202 |
| 112 | 2,57 | 309 | 0,101 | 260 | 6,76 | 191 | 0,225 |
| 130 | 2,60 | 307 | 0,109 | 290 | 8,53 | 170 | 0,264 |
| 145 | 2,65 | 305 | 0,116 | 322 | 9,04 | 165 | 0,285 |
| 160 | 2,80 | 296 | 0,123 | 340 | 10,77 | 151 | 0,314 |
| 171 | 2,91 | 291 | 0,130 | 355 | 11,36 | 147 | 0,334 |
| 192 | 3,60 | 261 | 0,148 | 380 | 12,20 | 142 | 0,357 |
| 208 | 4,25 | 240 | 0,165 | 404 | 12,38 | 141 | 0,371 |
| 225 | 5,04 | 221 | 0,184 | 450 | 12,50 | 140 | 0,393 |

Таблица 4. Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0,3}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{0,7}$

| T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ | T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ |
|------|---|----------------------|------------------------------|------|---|----------------------|------------------------------|
| 92 | 2,05 | 342 | 0,087 | 243 | 6,41 | 193 | 0,210 |
| 103 | 2,08 | 340 | 0,088 | 262 | 7,67 | 177 | 0,237 |
| 122 | 2,09 | 338 | 0,095 | 290 | 9,58 | 1580 | 0,275 |
| 136 | 2,11 | 337 | 0,101 | 311 | 10,55 | 151 | 0,299 |
| 152 | 2,35 | 320 | 0,109 | 332 | 11,52 | 144 | 0,323 |
| 170 | 2,67 | 300 | 0,122 | 350 | 12,07 | 141 | 0,340 |
| 194 | 3,25 | 272 | 0,149 | 380 | 12,45 | 139 | 0,354 |
| 210 | 4,23 | 238 | 0,163 | 420 | 12,52 | 150 | 0,358 |
| 230 | 5,51 | 209 | 0,191 | – | – | – | – |

Таблица 5. Коэффициенты теплового расширения, температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для AgIn_5S_8

| T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ | T, K | $\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$ | Θ_D, K | $\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$ |
|------|---|----------------------|------------------------------|------|---|----------------------|------------------------------|
| 90 | 1,56 | 385 | 0,077 | 222 | 5,26 | 210 | 0,180 |
| 95 | 1,57 | 384 | 0,079 | 243 | 7,07 | 181 | 0,181 |
| 133 | 1,58 | 383 | 0,088 | 260 | 8,42 | 166 | 0,248 |
| 148 | 1,60 | 381 | 0,093 | 290 | 11,05 | 145 | 0,296 |
| 162 | 1,73 | 366 | 0,099 | 350 | 12,61 | 136 | 0,344 |
| 174 | 1,92 | 347 | 0,108 | 402 | 12,63 | 135 | 0,370 |
| 196 | 3,00 | 278 | 0,136 | 508 | 12,68 | 135 | 0,416 |
| 207 | 3,99 | 241 | 0,159 | – | – | – | – |

Из представленных табл. 1–5 видно, что с повышением температуры значения температуры Дебая уменьшаются, а среднеквадратичные динамические смещения атомов увеличиваются. Такое поведение указанных величин свидетельствует о том, что с ростом температуры химические связи между атомами в указанных монокристаллах значительно ослабевают.

Заклучение

Дилатометрическим методом в интервале температур 80–450 К исследовано тепловое расширение монокристаллов соединений MnIn_2S_4 , AgIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_x$. Рассчитаны коэффициенты теплового расширения (α_L) для указанных монокристаллов. Показано, что α_L как для соединений, так и для твердых растворов слабо изменяется в интервале температур 80–250 К. Выше 250 К наблюдается резкий рост α_L вплоть до 400 К, после чего температура мало влияет на рост коэффициента теплового расширения. По полученным значениям α_L рассчитаны температуры Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов.

Список литературы

30. Metfessel' Z., Mattis D. Магнитные полупроводники. М., Мир, 1972 . 405 с.
31. Magnetic properties of FeIn_2S_4 and MnIn_2S_4 ternary compound crystals / I.V. Bodnar [et al.] // J. Spintronics and Magnetic Nanomater. 2012. Vol. 1, № 1. P. 75–81.
32. Determination of the dielectric function of MnIn_2S_4 single crystals by spectroscopic ellipsometry / Leon M. [et al.] // J. Phys. Chem. Sol. 2012. Vol. 73, № 6. P. 720–723.
33. Боднар И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фоточувствительные структуры на монокристаллах MnIn_2S_4 : создание и свойства // ФТП. 2009, Т. 43, № 11. С. 1549–1552.
5. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б. Вольт-амперные характеристики монокристаллов MnIn_2S_4 и MnGa_2S_4 // ФТП. 2004. Т. 38, № 2. С. 164–165.
6. High-pressure effects in the optical-absorption edge of CdIn_2S_4 , MnIn_2S_4 and MnIn_2S_4 thiospinels / J. Ruiz-Fuertes [et al.] // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103, № 6. P.063710.
7. Lattice constants of vacancy-defects type silver and copper sulfide spinel compounds by Bridgman technique / O. Yoko [et al.] // Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. 1993. Vol. 34, № 2. P. 135–142.
8. Физические свойства монокристаллов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ и поверхностно-барьерных структур на их основе / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 1998. Т. 32, № 9. С. 1043–1046.
9. Получение и исследование гетеропереходов $\text{AgIn}_5\text{S}_8/(\text{InSe},\text{GaSe})$ / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 1999. Т. 33, № 7. С. 805–809.
10. Боднар И.В., Чан Бинь Тхан. Исследование системы $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-MnIn}_2\text{S}_4$ // Докл. БГУИР. 2018. № 1 (111). С. 57–64.
11. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М. : Наука, 1974. 294 с.

References

1. Metfessel' Z., Mattis D. Magnitnye poluprovodniki. M., Mir, 1972 . 405 s.
2. Magnetic properties of FeIn_2S_4 and MnIn_2S_4 ternary compound crystals / I.V. Bodnar [et al.] // J. Spintronics and Magnetic Nanomater. 2012. Vol. 1, № 1. P. 75–81.
3. Determination of the dielectric function of MnIn_2S_4 single crystals by spectroscopic ellipsometry / Leon M. [et al.] // J. Phys. Chem. Sol. 2012. Vol. 73, № 6. P. 720–723.
4. Bodnar' I.V., Rud' V.Ju., Rud' Ju.V. Fotochuvstvitel'nye struktury na monokristallah MnIn_2S_4 : sozdanie i svojstva // FTP. 2009, T. 43, № 11. S. 1549–1552.
5. Niftiev N.N., Tagiev O.B. Vol't-ampernye harakteristiki monokristallov MnIn_2S_4 i MnGa_2S_4 // FTP. 2004. T. 38, № 2. S. 164–165.
6. High-pressure effects in the optical-absorption edge of CdIn_2S_4 , MnIn_2S_4 and MnIn_2S_4 thiospinels / J. RuizFuertes [et al.] // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103, № 6. P.063710.
7. Lattice constants of vacancydefects type silver and copper sulfide spinel compounds by Bridgman technique / O. Yoko [et al.] // Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ. 1993. Vol. 34, № 2. P. 135–142.
8. Fizicheskie svojstva monokristallov $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ i poverhnostno-bar'ernyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1998. T. 32, № 9. S. 1043–1046.
9. Poluchenie i issledovanie geteroperehodov $\text{AgIn}_5\text{S}_8/(\text{InSe},\text{GaSe})$ / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1999. T. 33, № 7. S. 805–809.
10. Bodnar' I.V., Chan Bin' Than. Issledovanie sistemy $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-MnIn}_2\text{S}_4$ // Dokl. BGUIR. 2018. № 1 (111). S. 57–64.
11. Novikova S.I. Teplovoe rasshirenie tverdyh tel. M. : Nauka, 1974. 294 s.

Сведения об авторах

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

Чан Бинь Тхан, аспирант кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

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

Information about the authors

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

Tran Binh Than, PG student of information security department of Belarussian state university of informatics and radioelectronics.

Address for correspondence

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