

© Махновець Г. В., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В., 2016

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
вул. Потапова, 9, Луцьк, 43000, Україна

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ СИСТЕМИ $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0,05; 0,1$)

Представлені результати досліджень оптичних властивостей кристалів системи $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$, ($x=0,05; 0,1$). Розглянуто закономірності зміни оптичних спектрів поглинання в кристалах твердих розчинів від температури і складу. Оцінено ширину забороненої зони сполук для різних температур при прямих і непрямих переходах. Розраховано енергію Урбаха та параметр крутизни краю оптичного поглинання досліджуваних монокристалів $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,05; 0,1$) при різних температурах.

Ключові слова: коефіцієнт поглинання, енергія Урбаха, параметр крутизни, шарувата структура.

Актуальність нашого дослідження полягає в тому, що кристали групи $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ ($A - Tl; B - In, Ga; C - S, Se, Te$) – перспективні матеріали, які використовуються в різних пристроях сучасної електротехніки. Трьохкомпонентні сполуки даного типу є анізотропними кристалами з шаруватою структурою [1]. Для даних матеріалів у різних площинах формуються різні типи зв'язків: у площині шару ковалентний, а між шарами молекулярний (Ван-дер-Ваальса). Великий підбір необхідних фізичних властивостей робить дані кристали та тверді розчини на їх основі перспективними для широкого застосування в джерелах, приймачах, перетворювачах, підсилювачах різних видів енергії та створення на їх основі різних функціональних елементів оптоелектроніки.

Тому розширення класу саме шаруватих напівпровідників типу $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, у тому числі $TlGaSe_2$, отримання досконалих монокристалів і подальше вивчення комплексу їх фізичних властивостей - актуальні завдання в галузі сучасної фізики твердого тіла.

Метою роботи було дослідження впливу зміни складу сполуки твердих розчинів системи $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe$, ($x=0,05; 0,1$) на їх електричні, фотоелектричні та оптичні властивості, що дає важливу інформацію про природу та спектр енергетичних рівнів, локалізованих у забороненій зоні досліджуваних напівпровідників.

Методика і техніка експерименту

Для вивчення спектрів оптичного поглинання отриманих твердих розчинів зразки сколювалися від монокристалічного злитка і мали форму тонких пластинок товщиною 0,05-0,08 мм. Треба відзначити, що всі зазначені склади мали шарувату структуру, що

дозволяло отримувати якісні однорідні зразки. Світло спрямовувалось на зразки паралельно кристалографічній осі c , тобто перпендикулярно шарам. Дослідження спектрів оптичного пропускання проводилися з використанням азотного кріостата з можливістю стабілізації температури в інтервалі $77 \div 380$ К (точність стабілізації становила $\pm 0,2$ К). Як монохроматор використовувався МДР- 206 (похибка установки довжини хвилі $\lambda = \pm 0,5$ нм).

Експериментальні результати та їх обговорення

Коефіцієнт поглинання кристалів $95\text{mol}\%TlGaSe_2-5\text{mol}\%SnSe_2$, $90\text{mol}\%TlGaSe_2-10\text{mol}\%SnSe_2$ розраховувався зі співвідношення 1 [1]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

де $T = I/I_0$ - коефіцієнт пропускання; d - товщина зразка; R - коефіцієнт відбивання. Коефіцієнт оптичного поглинання α , визначений для всіх температур з використанням значення R при кімнатній температурі, оскільки зміна температури від 10 до 320 К, призводить до незначної зміни в R [2].

Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалів $95\text{mol}\%TlGaSe_2-5\text{mol}\%SnSe_2$, $90\text{mol}\%TlGaSe_2-10\text{mol}\%SnSe_2$ розрахований за формулою (1) наведено на рис.1.

Виконаний аналіз спектрів поглинання показав, що експериментальні залежності у всіх досліджуваних твердих розчинах спрямляються в координатах $(\alpha hv)^{1/2}$ та $(\alpha hv)^2$ в різних енергетичних діапазонах.

Для оцінки ширини забороненої зони при непрямих (E_{gi}) і прямих (E_{gd}) дозволених переходах прямі $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$ та

$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ екстраполювались до $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ та $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (рис 2,3 а, б).

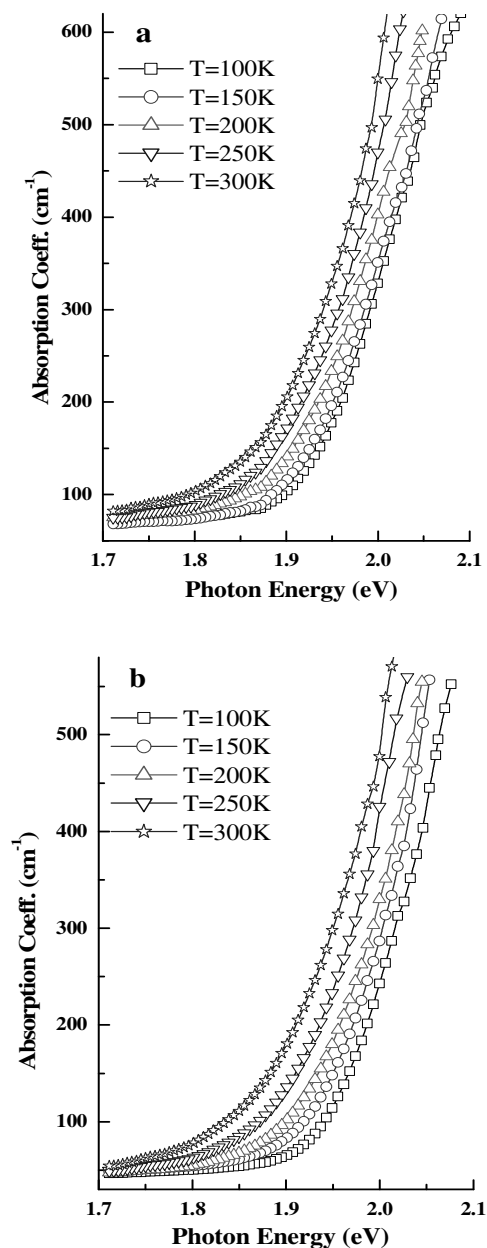


Рис.1. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання при 100 К, 150 К, 200 К, 250 К, 300 К для а) 95mol%TlGaSe₂-5mol%SnSe₂; б) 90mol%TlGaSe₂-10mol%SnSe₂

Зі збільшенням температури ширина енергетичної щілини досліджуваних сполук як при прямих, так і при непрямих дозволивих переходах, зменшується (табл. 1), що може бути зумовлено: а) взаємним відштовхуванням рівнів у зонах при збільшенні електрон-фононної взаємодії; б) тепловим розширенням ґратки (ангармонізм коливань і відповідною залежністю енергетичної щілини від сталої ґратки;

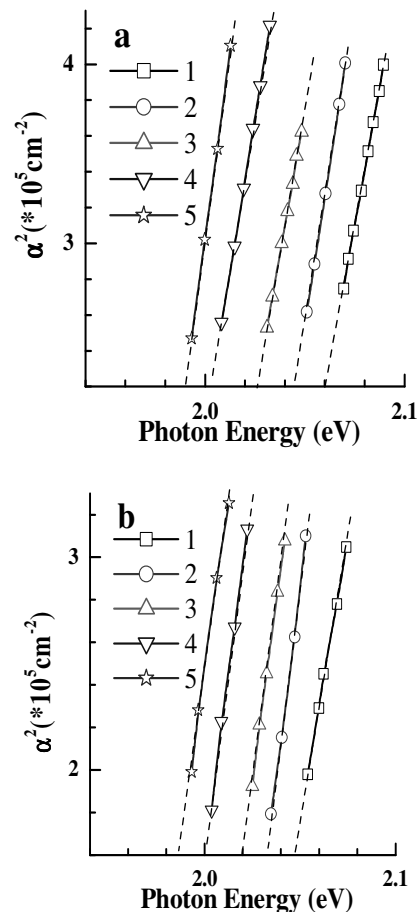


Рис. 2. Спектральна залежність $(\alpha h\nu)^2$ для а) 95mol%TlGaSe₂-5mol%SnSe₂; б) 90mol%TlGaSe₂-10mol%SnSe₂ при 100 К(1), 150 К (2), 200 К (3), 250 К(4), 300 К(5)

в) згладжуванням періодичного потенціалу, що описується фактором Дебая-Уоллера; г) взаємодією міжзонних станів [3-5]. Найбільший внесок у зміну ширини забороненої зони роблять перших два механізми. Як видно (Таблиця 1), всі температурні коефіцієнти мають негативні знаки, що дозволяє припустити, що внесок електрон-фононної взаємодії при збільшенні температури більший, ніж внесок від теплового розширення решітки.

Як впливає із Табл.1, з уведенням SnSe₂ у твердому розчині ширина енергетичної щілини E_g , в порівнянні з TlGaSe₂, як при непрямих, так і при прямих дозволивих переходах, зменшується [6, 7]. Таке зменшення E_g можна пов'язати з механізмом утворення твердого розчину, згідно з яким відбувається статистичне заміщення атомів Ga атомами Sn і збільшенням концентрацій вакансій талію (V_{Tl}).

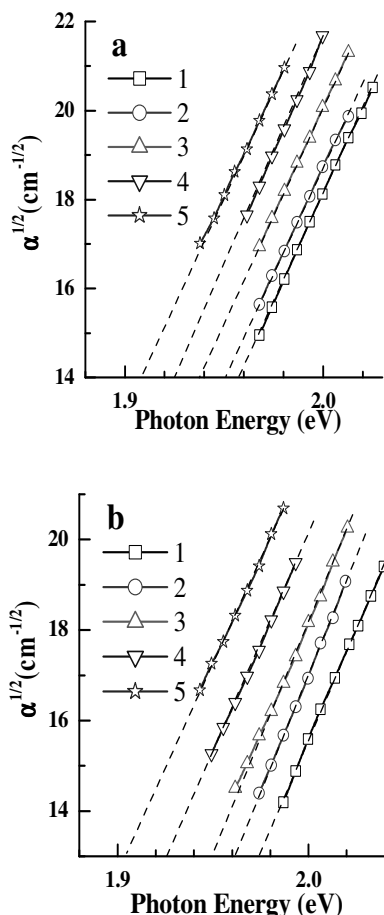


Рис. 3. Спектральна залежність $(\alpha hv)^{1/2}$ для
 а) 95mol%TlGaSe₂-5mol%SnSe₂;
 б) 90mol%TlGaSe₂-10mol%SnSe₂ при 100 К(1),
 150 К(2), 200 К(3), 250 К(4), 300 К(5)

Результати проведеної оцінки ширини забороненої зони при температурах 100 – 300 К наведені в табл.1.

Флуктуація концентрації заряджених домішок порушує періодичний характер потенціальної енергії електрона і веде до виникнення енергетичних станів дефектів і зон. Зокрема, хвостів густини станів, які примикають до країв зон [8].

Як видно із залежності $\alpha(hv)$, нижче області сильного поглинання у всьому діапазоні можливих складів і температур спостерігається експоненційна залежність α від hv (рис. 4). Область експоненційної зміни α зі зростанням hv називають „хвостом Урбаха” [8]. На експоненційній ділянці залежність $\alpha(hv)$ підпорядковується правилу Урбаха [8]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_0}{E_U}\right) \quad (2)$$

Таблиця 1

Ширина забороненої зони при прямих і непрямих дозволивих переходах, параметр крутизни й енергія Урбаха

Sample	Sample temp. (K)	E_{gd} , eV	E_{gp} , eV	Urbach energy, (meV)	Steepness parameter
95mol% TlGaSe ₂ -5mol% SnSe ₂	100	2,03	1,81	83	0,104
	150	2,02	1,80	88	0,147
	200	1,99	1,79	93	0,185
	250	1,97	1,78	99	0,217
	300	1,96	1,76	105	0,246
90mol% TlGaSe ₂ -10mol% SnSe ₂	100	2,02	1,84	66	0,130
	150	2,01	1,83	73	0,177
	200	2,00	1,81	80	0,215
	250	1,98	1,79	89	0,242
	300	1,97	1,77	98	0,264

де E_U – енергія Урбаха ($E_U = k_B T / \sigma(T)$, k_B – стала Больцмана, $\sigma(T)$ – параметр, який характеризує нахил краю поглинання), α_0 і E_0 – сталі, які визначаються з точки перетину прямих $\ln \alpha = f(hv, T)$.

Апроксимація спектрів поглинання за правилом Урбаха дозволила отримати такі значення α_0 і E_0 : 2000 cm^{-1} , $2,16 \text{ eV}$ для 95mol%TlGaSe₂-5mol%SnSe₂ та 2000 cm^{-1} , $2,14 \text{ eV}$ для 90mol%TlGaSe₂-10mol%SnSe₂.

Температурно залежний параметр крутизни розраховували по схилах хвостів $\sigma(T) = kT \Delta(\ln \alpha) / \Delta(hv)$, що представлено на рис. 5 точками.

У всьому досліджуваному діапазоні він апроксимується виразом для краю поглинання, який формується за участю електрон-фононної взаємодії [9]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 (2kT / hv_0) \text{th}(hv_0 / 2kT) \quad (3)$$

де hv_0 – енергія фононів, найбільш ефективно взаємодіючих із зонними електронами; σ_0 – константа, пов’язана з силою електрон-фононної взаємодії g за формулою [10]: $g = 2/3 \sigma_0^{-1}$.

Суцільна лінія на рис. 5 являє максимальну відповідність експериментальних даних з формулою (3).

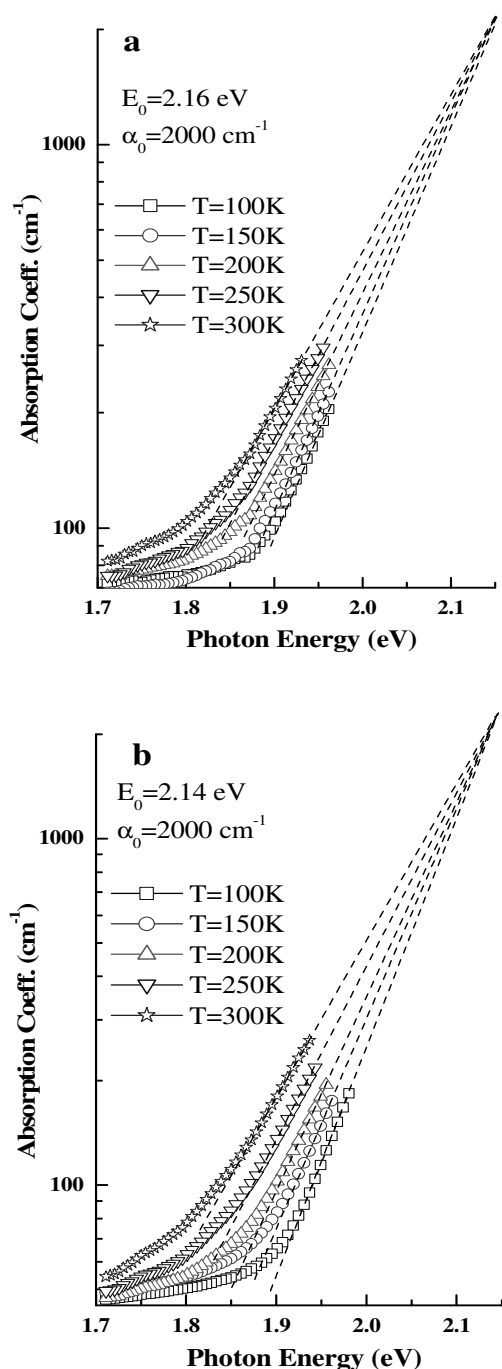


Рис. 4. Апроксимація спектрів поглинання для
 а) 95mol% $TlGaSe_2$ -5mol% $SnSe_2$;
 б) 90mol% $TlGaSe_2$ -10mol% $SnSe_2$

При цьому $\sigma_{01} = 0,35$ і $h\nu_0 = (60 \pm 1,0)$ меВ, $\sigma_0 = 0,32$ і $h\nu_{02} = (43 \pm 1,0)$ меВ для 95mol% $TlGaSe_2$ -5mol% $SnSe_2$ та 90mol% $TlGaSe_2$ -10mol% $SnSe_2$ відповідно.

Отримані значення $h\nu_0$ більші, ніж найвища оптична мода в нелегованих кристалах $TlInSe_2$, які є аналогами досліджуваних сполук, яка становить 202 cm^{-1} (25 meV) [11]. У твердих розчинах на основі потрійних сполук

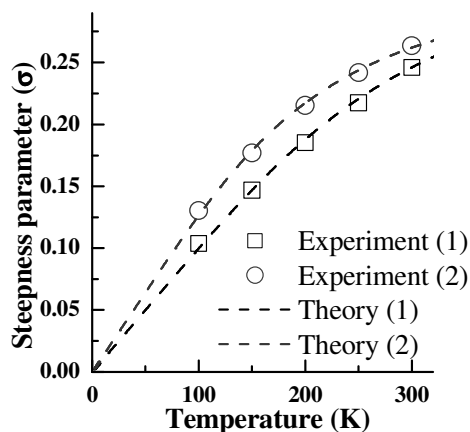


Рис. 5. Залежність параметра крутизни від температури для 1) 95mol% $TlGaSe_2$ -5mol% $SnSe_2$; 2) 90mol% $TlGaSe_2$ -10mol% $SnSe_2$

більші значення $h\nu_0$ були віднесені до структурних розладів викликаних катіон-катіонним заміщенням, катіонними вакансіями і впровадженими атомами, та відхиленнями від ідеальної стехіометрії [12]. Зменшення σ_0 можна пов'язати зі збільшенням концентрації іонів Sn в Ga – вузлах, оскільки вони як заряджена домішка впливають на електрон-фононну взаємодію. Теоретично цей висновок отриманий у [13] з урахуванням взаємодії фотозбуджених носіїв заряду з коливаннями ґратки і з хаотично розміщеними зарядженими домішковими центрами. Отже, зі збільшенням іонності сполуки σ_0 зменшується, тобто електрон-фононна взаємодія зростає. Отримані величини $g=1,91$ та $g=2,08$ для 95mol% $TlGaSe_2$ -5mol% $SnSe_2$ та 90mol% $TlGaSe_2$ -10mol% $SnSe_2$ типові для кристалів, що мають дефекти нестехіометрії в катіонних підґратках [14, 15].

Список літератури

1. Moss T. S. Optical Process in Semiconductors / T. S. Moss – London : Butterworths, 1959. – P. 247.
2. Haniyas M. P. Electrical and optical properties of as-grown $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ and $TlGaS_2$ single crystals / M. P. Haniyas et al. // Materials research bulletin. – 1992. – Т. 27, № 1. – P. 25–38.
3. Fan H.Y. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors / H.Y. Fan // Phys. Rev. - 1951. – 82. – P. 900.
4. Keffer Ch., Hayes T.M., Bienenstock A. $PbTe$ Debye-Waller factors and band-gap

- temperature dependence // Phys. Rev. Lett. – 1968. – 21. – P.1676-1678.
5. Allen Ph. Theory of the temperature dependence of electronic band structures / Ph. Allen, V. Heine, J. Phys // C.: Sol. St. Phys. – 1976. – Vol. 9. – P. 2305.
 6. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир. – 1973. – 456 с.
 7. Gurbulak B. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor $TlGaSe_2$ and $TlGaS_2$ single crystals / B. Gurbulak, S. Duman, A. Ates. // Czechoslovak Journal of Physics. – 2005. - Vol. 55. - No. 1. - P.93-103.
 8. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids / F.Urbach // Physical Review. – 1953. – V. 92. – P. 1324–1325.
 9. Mahr H. Ultraviolet Absorption of KI Diluted in KCl Crystals / H. Mahr // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 125. – P. 1510–1516.
 10. Kurik M. V. Photoemission and optical properties / M. V. Kurik // Phys. St. Sol (a). – 1974. – Vol. 8, № 2. – P. 9–47.
 11. Samaras I. Electrochemical and optical properties of $TlInSe_2$ upon lithium insertion / I. Samaras, K. Kambas // Mat. Res. Bull. – 1990. – Vol. 25. – P. 1–7.
 12. Rincon C. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach's energy of $CuIn_5Se_8$ / C. Rincon, S. M. Wasim, G. Marin [at al.] // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 90. – N. 9. – P. 4423.
 13. Badr A. M. Spectral photoelectronic features of $TlInSe_2$ single crystals / A. M. Badr, I. M. Ashraf // Phys. Scr. – 2012. – Vol. 86. – 035704 (7 pp.).
 14. Панченко Т. В. Краевое поглощение в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ / Т. В. Панченко, С. Ю. Копылова, Ю. Г. Осецкий // Sol. St. Physics. – 1995. – Vol. 37. – N. 9. – P. 2578.
 15. Zamurueva O. V. Structural and Optical Features of Novel $Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$ Chalcogenide Crystals / O. V. Zamurueva, et al // - Opt. Mater. – 2014. – Vol. 37. – P. 614–620.

Summary

Makhnovets G.V., Myronchuk G. L., Parasyuk O. V.

OPTICAL PROPETRIES OF CRYSTALS $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,05; 0,1$)

Results of the studies of optical properties of the $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,05; 0,1$) crystals are reported. Dependences of the optical absorption spectra from temperature and composition are described. Band gap of direct and indirect transitions for different temperatures was estimated. Urbach energy and steepness parameter of the optical absorption edge for the $Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe$ ($x=0,05; 0,1$) single crystals at different temperatures were determined.

Key words: absorption coefficient, the Urbach energy, the steepness parameter, layered structure.