

УДК 621. 315. 592

Махновець Г.В., м.н.с., **Мирончук Г.Л.**, док.ф.м.н., доц., **Піскач Л.В.**, к.х.н., доц.
Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ СПЕКТРАЛЬНОГО РОЗПОДІЛУ КОЕФІЦІЄНТА ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ $TlGaSe_2$, ЛЕГОВАНОГО Cd

В даній роботі розроблено технологічні умови росту кристалів, досліджено вплив зміни температури в інтервалі $T=100-300\text{ K}$ на зміну оптичних властивостей, що відбуваються в кристалах $TlGaSe_2$ та $TlGaSe_2-CdSe$, оцінено ширину забороненої зони при прямих та непрямих дозволених переходах, розраховано енергію Урбаха та параметр крутизни.

Ключові слова: коефіцієнт поглинання, ширина забороненої зони, енергія Урбаха, параметр крутизни.

Постановка проблеми. Ефективність прогресу в напівпровідниковій техніці пов'язаний з отриманням нових матеріалів і структур. Можливості їх виявлення істотно розширюються при використанні твердих розчинів. В останні десятиліття доволі активно досліджується вплив легування різними домішками (напр. Ag, V, Nd, Er, Tr, Al) кристалів $TlC^{III}X^{VI}_2$ ($C = Ga, In; X = S, Se, Te$) на специфіку їх фізичних властивостей та особливості фазових переходів [1-5].

$TlGaSe_2$ відноситься до групи шаруватих напівпровідників-сегнетоелектриків типу $TlC^{III}X^{VI}_2$, які є привабливими об'єктами для використання в якості функціональних елементів різних електротехнічних пристроїв в сучасній електроніці [6-9]. Шарувата структура призводить до сильної анізотропії ряду характеристик кристалів цих сполук, що обумовлено специфікою їх кристалічної структури [10, 11]. Кристали цієї групи володіють унікальними властивостями: прозорі у широкому спектральному діапазоні, володіють слабкою чутливістю електричних властивостей до введених домішок, низькою рухливістю та концентрацією вільних носіїв заряду. Ця обставина робить самі тернарні сполуки та тверді розчини на їх основі особливо цікавими як з точки зору з'ясування фундаментальних особливостей кристалічної будови шаруватих напівпровідників по мірі ускладнення складу та зміни об'єму елементарної комірки, так і з точки зору їх технічного застосування.

Тому дослідження нових складних шаруватих матеріалів $TlGaSe_2$ і твердих розчинів на їх основі є одним з актуальних питань напівпровідникового матеріалознавства.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. $TlGaSe_2$ належить до групи шаруватих напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ і характеризуються високою фоточутливістю в видимому діапазоні спектра, великим двопроменезаломленням, широким діапазоном прозорості 0,6-16 мкм. В літературі непряма та пряма ширина забороненої зони кристалів $TlGaSe_2$ змінюються в широких межах від 1,83 до 2,13 eV та від 2,00 до 2,23 eV [3, 4, 12]. В роботі [3] представлені результати дослідження оптичних властивостей шаруватого кристала $TlGaSe_2$ в діапазоні довжин хвиль 200-2000 нм. Показано, що довжина хвилі оптичного поглинання в $TlGaSe_2$ при $30-150\text{ cm}^{-1}$ підпорядковується правилу Урбаха в діапазоні температур 4,2-293 K.

Виділення невирішеної проблеми. Шаруваті сполуки $TlGaSe_2$ здатні захоплювати молекули домішок в процесі росту кристалів, а також при інтеркаляції [10]. Клас даних сполук практично необмежений, так як існує велика кількість легко дифундованих домішок, які можуть бути введені в різноманітні шаруваті кристали. В процесі легування напівпровідників фізичні властивості залежать від того, яке положення займає легуюча домішка [13]. Поєднання на мікроскопічному рівні різних напівпровідникових шарів може привести до отримання кристалів з новими властивостями [11-14]. В потрійних напівпровідниках питання про шляхи заміщення атомами металів катіонних позицій до кінця не вивчені.

Результати дослідження. Монокристали $TlGaSe_2-CdSe$ вирощували горизонтальним варіантом методу Бріджмена-Стокбаргера.

Зразки товщиною 0,08 – 0,1 мм були отримані шляхом відщеплення вздовж площин спайності. Поверхня мала оптичну якість і ніяких додаткових процедур полірування і травлення не проводилось, внаслідок природних дзеркальних граней розщеплення. Спектри поглинання були зняті в напрямку перпендикулярному шарам за допомогою монохроматора MDR-206 (спектральна роздільна здатність 0,2 нм) в діапазоні довжин хвиль 360–1100 нм з використанням неполяризованого світла.

Кристали були встановлені на холодному тримачі всередині азотного кріостату. Температура зразка змінювалась від 100 до 300 К за допомогою терморегулятора UTREX з точністю $\pm 0,2$ К.

Одним із найбільш важливих параметрів, що характеризують напівпровідникові властивості, є ширина забороненої зони E_g . Для отримання інформації про зміну ширини забороненої зони з температурою в роботі проводились оптичні вимірювання в діапазоні температур 100 – 300 К. Коефіцієнти поглинання були отримані з експериментальних даних, використовуючи співвідношення (1) [15]:

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

де T – коефіцієнт пропускання;
 α – коефіцієнт поглинання (см^{-1});
 d – товщина зразка (300 мкм);
 R – коефіцієнт відбивання.

Використовуючи вищезазначене співвідношення коефіцієнт пропускання визначався з вимірювань $T = I/I_0$. Коефіцієнти оптичного поглинання були визначені для всіх температур з використанням значення R ($R = 0,2605$) [16] при кімнатній температурі, вважаючи, що зміна температури від 100 до 300 К приводить до незначної зміни R [16].

Типові спектри поглинання представлені на рис. 1.

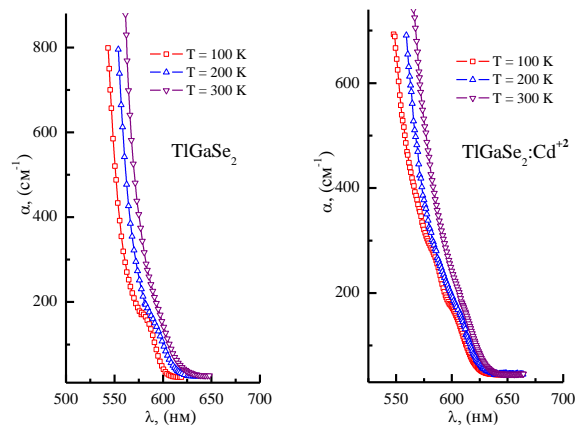


Рис. 1. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалів TlGaSe_2 , $\text{TlGaSe}_2:\text{Cd}^{+2}$

Аналіз експериментальних даних для зразків TlGaSe_2 та $\text{TlGaSe}_2:\text{Cd}^{+2}$ дає коефіцієнти поглинання для TlGaSe_2 і $\text{TlGaSe}_2:\text{Cd}^{+2}$, які становлять від 20 до 850 см^{-1} і 30 і 650 см^{-1} відповідно в температурному діапазоні 100-300 К.

Для отримання детальної інформації про ширину забороненої зони в кристалі, проаналізована залежність коефіцієнта поглинання α від енергії фотона E_g за наступним співвідношенням [17]

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^p, \quad (2)$$

де A – константа, яка залежить від ймовірності переходу;
 p – індекс, що характеризує оптичний процес поглинання і приймає значення $1/2$, $3/2$, 2 і 3 для прямих дозволених (високоенергетична частина спектру), заборонених прямих, непрямих дозволених (низькоенергетична частина спектру) і заборонених непрямих переходів відповідно [17].

Аналіз експериментальних даних проведений за співвідношенням (2) показує, що коефіцієнт поглинання пропорційний $(h\nu - E_g)^p$ з $p = 1/2$ та $p = 2$ (рис. 2). Отримано лінійні залежності для співвідношень $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від $h\nu$ та $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$, що свідчить про реалізацію непрямих та прямих дозволених переходів в досліджуваних кристалах. Оцінка ширини забороненої зони проведена шляхом екстраполяції прямих ліній до $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ і $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (рис. 2).

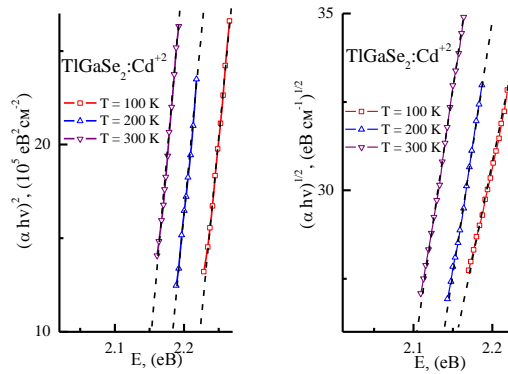


Рис. 2. Спектри поглинання при прямій і непрямій забороненій зоні для TI GaSe_2 , $\text{TI GaSe}_2:\text{Cd}^{+2}$

Температурна зміна величини прямої (E_g^d) та непрямой (E_g^i) енергетичної щілини представлені в табл. 1 та відкритими точками на рис. 3.

Таблиця 1

Пряма (E_g^d) і непрямая (E_g^i) заборонені зони при зміні температури

Зразок	T, K	E_g^d , eV	E_g^i , eV	Зразок	T, K	E_g^d , eV	E_g^i , eV
TI GaSe_2	100	2,24	2,07	$\text{TI GaSe}_2:\text{Cd}^{+2}$	100	2,20	2,01
	200	2,20	2,05		200	2,17	1,98
	300	2,17	2,02		300	2,14	1,95

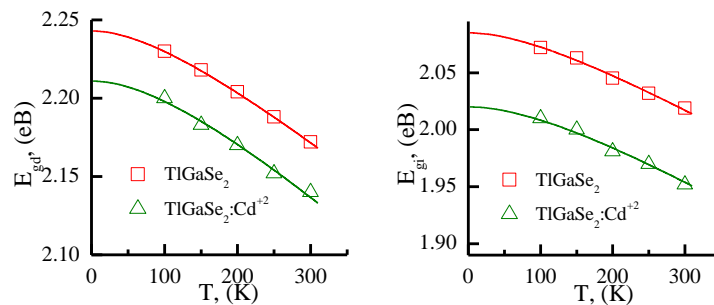


Рис. 3. Температурна залежність для прямої (E_g^d) і непрямой (E_g^i) забороненої зони

Як видно з рис. 3. легування призводить до незначного зменшення значень як прямої так і непрямой ширини забороненої зони в порівнянні з нелегованим кристалом TI GaSe_2 [18, 19].

Коефіцієнт поглинання в області енергій нижче краю смуги виражений як експоненціальна функція енергії фотона і підпорядковується наступному виразу [17]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E - E_0}{E_U}\right), \quad (3)$$

де E , E_0 , E_U – енергія фотона, значення ширини забороненої зони при низьких температурах та енергія Урбаха відповідно. З рівняння (3) слідує, що залежність $\ln(\alpha)$ від енергії поблизу краю поглинання для різних температур може бути представлено прямими, екстраполяції яких сходяться в точці (E_0, α_0) . $E_U = k_B T / \sigma(T)$ визначається як обернений логарифмічний нахил коефіцієнта поглинання, а $\sigma(T)$ називається параметром крутизни.

Лінійна залежність $\ln(\alpha)$ від $h\nu$ спостерігалась при усіх досліджуваних температурах в діапазоні 100-300 cm^{-1} , а всі екстраполяції призводять до кривих збіжності. Точка збіжності кривих відповідає ширині забороненої зони (E_{g0}) при $T = 0$ K.

Для оцінки домінуючих механізмів, які вносять вклад в розмиття краю власного поглинання в роботі проаналізована температурна залежність енергії Урбаха. Результати проведених розрахунків з експериментальних даних за рівнянням 3 представлено в табл. 2 та на

рис. 4 відкритими точками. В температурному діапазоні від 100 до 300 К значення енергії Урбаха змінювалось в межах від 38 до 56 меВ для TlGaSe₂ і від 51 до 67 меВ для TlGaSe₂:Cd⁺² (табл. 2).

Таблиця 3

Енергія Урбаха та параметр крутизни при різних температурах

Темп. (К)	Зразки			
	TlGaSe ₂		TlGaSe ₂ :Cd ⁺²	
	E_U (меВ)	σ	E_U (меВ)	σ
100	38	0,227	51	0,169
200	47	0,369	59	0,295
300	56	0,462	67	0,386

Як видно, з експериментальних результатів зі зменшенням температури енергія Урбаха зменшується (рис. 4). Вважаємо, що це пов'язано з перезарядкою дефектних центрів під час зниження температури, яка веде до нейтралізації частини заряджених дефектів і зменшення їх впливу на випадкову модуляцію електричного поля в зразку [20].

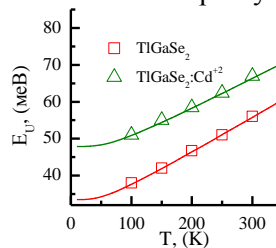


Рис. 4. Залежність енергії Урбаха від температури

Параметр крутизни $\sigma(T)$ в залежності від температури виражається емпірично наступною залежністю [20]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{2k_B T}{h\nu_p} \right) \tanh \left(\frac{h\nu_p}{2k_B T} \right), \quad (4)$$

де $h\nu_p$ відповідає середній енергії фононів, в хвості Урбаха; σ_0 – температурно – незалежний, але залежний від матеріалу параметр, обернено пропорційний силі зв'язку між електронами/екситонами і фононами [20, 21].

Таким чином, вивчаючи температурну залежність хвостів Урбаха можна отримати інформацію про взаємодію електронів і/або екситонів з фононами в напівпровідниках.

За нахилами хвостів Урбаха був розрахований залежний від температури параметр крутизни $\sigma(T)$ (рис. 5 відкриті точки). Щоб отримати оцінку значень енергій фононів, які пов'язані з хвостами Урбаха, експериментальні дані $\sigma(T)$ були приведені до рівняння 4 з значеннями σ_0 і $h\nu_p$ в якості регульованих параметрів.

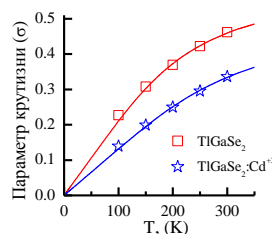


Рис. 5. Залежність параметра крутизни від температури

Суцільна лінія на рис. 5 являє собою кращі результати узгодження експериментальних даних з рівняння 4, при цьому $\sigma_0 = 0,58; 0,53$, $h\nu_p = 47; 59 \pm 1,0$ меВ для TlGaSe₂ та TlGaSe₂:Cd⁺² відповідно. Розрахована з отриманих даних сила електрон фононної взаємодії ($g = 2/3 \sigma_0^{-1}$) [22, 23] становить 1,15; 1,24; для TlGaSe₂ та TlGaSe₂:Cd⁺² відповідно. Це значення є типовими для кристалів, які мають дефекти нестехіометрії в катіонних підрешітках. Збільшення g в

порівнянні з TlGaSe_2 можна пов'язати із введенням атомів Cd в кристал TlGaSe_2 , оскільки вони, як заряджена домішка впливають на електрон/екситон-фононну взаємодію.

Висновки. Проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання в діапазоні температур 100-300 К. Оцінено ширину забороненої зони при прямих та непрямих дозволених переходах. Встановлено, що легування Cd^{+2} призводить до незначного зменшення значень як прямої так і непрямой ширини забороненої зони в порівнянні з нелегованим кристалом TlGaSe_2 . Проведена оцінка домінуючих механізмів, які вносять вклад в розмиття смуги краю власного поглинання. Встановлено, що енергія фононів $h\nu_p$, яка є вищою ніж найвища оптична мода кристалів TlGaSe_2 пов'язана з структурними та композиційними розладами.

Інформаційні джерела

1. Panich A. M., Kashida S. Single-crystal NMR for the layered semiconductor TlGaSe_2 // J. of Physics: Condensed Matter, 2008. Vol. 20. P. 3–31.
2. Senturk E. [et al.]. Incommensurate phase properties of TlGaSe_2 layered crystals // Crystal Research and Technology, 2005. Vol. 40, iss. 3. P. 248–252.
3. B. Abay, H.S. Guder, H. Efeoglu, Y.K. Yogurtcu Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 747-752.
4. Mikailov F. A. [et al.]. Phase Transactions and Metastable States in TlGaSe_2 // Phase Transactions, 2003. Vol. 76. P. 1057–1064.
5. Abdullayev N. A., Mammadov T. G., Suleymanov R. A. Negative thermal expansion in the layered semiconductor TlGaSe_2 // Physica Status Solidi (B), 2005. Vol. 242. P. 983–989.
6. Сеидов Х. Ю., Сулейманов Р. А. Аномалии электрофизических, тепловых и упругих свойств слоистых полупроводников-сегнетоэлектриков TlGaSe_2 : нестабильность электронной подсистемы // Физика твердого тела, 2008. Т. 50. С. 1169–1176.
7. Dawood S. A. [et al.]. Structure and electrical properties of doped TlGaSe_2 and TlInS_2 single crystals // Azerbaijan J. of Physics. Fizika, 2011. Vol. 17. P. 27–30.
8. Dawood S. A. [et al.]. Admittance and permittivity in doped layered TlGaSe_2 single crystals // Acta Physica Polonica (A), 2014. Vol. 125, № 6. P. 1267–1271.
9. Мамедов Т. Г., Сулейманов Р. А. Влияние деформации решетки и фазовых переходов на электронные спектры слоистых полупроводников TlGaS_2 , TlGaSe_2 и TlInS_2 // Физика твердого тела, 2003. 45 (12). С. 2141–2146.
10. Боровой Н. А., Гололобов Ю. П., Исаенко Г. Л., Степанищев Н. Б. Влияние политипии на структурные фазовые превращения в кристаллах TlGaSe_2 // Физика твердого тела, 2009. 51 (11). С. 2229.
11. Мамедов Г. А., Годжаев Э. М., Магеррамов А. М., Зейналов Ш. А. Исследование рельефа поверхности атомно-силовым методом и диэлектрических свойств композиций полиэтилена высокой плотности и добавок TlGaSe_2 . // Электронная обработка материалов, 2011. 47(6). С. 94–98.
12. Годжаев Э. М., Магеррамов А. М., Зейналов Ш. А., Османова С. С., Аллахьяров Э. А. Короноелектреты на основе композитов полиэтилен высокой плотности с полупроводниковым наполнителем TlGaSe_2 . // Электронная обработка материалов, 2010. 46(6). С. 91–96.
13. Godzhaev E. M., Allakhyarov E. A., Khalilova Kh. S., Suleimanova A. M. Transport Properties of TlInSe_2 {Ln} (Ln = Eu, Sm, Yb) // Inorg. Mater, 2003. 39 (7). P. 676–679.
14. Кітик І. В., Мирончук Г. Л., Замуруєва О. В., Парасюк О. В., Свідзинський А. В. Фотоелектричні дослідження твердого розчину $\text{TlInSe}_2\text{-Si(Ge)Se}_2$ ($x=0,1; 0,2$) // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі України. Сер. Фіз. науки., 2015. 10 (311). С. 17–21.
15. Сардарлы Р. М., Самедов О. А., Садыхов И. Ш., Алиев В. А. Релаксорные свойства TlInS_2 , легированного Fe // Физика твердого тела, 2003. 45 (6). С. 1067–1069.
16. Phase diagram and specific band gap features of novel $\text{TlGaSe}_2\text{: Zn}^{+2}(\text{Cd}^{+2}, \text{Hg}^{+2})$ crystals / G. Makhnovets, Ph.D.; Galyna Myronchuk, Ph.D.; L. Piskach, Ph.D.; Oleg Parasyuk, Professor; Iwan Kityk // Journal: Journal of Alloys and Compounds, Volume 768, 2018, Pages 667-675.
17. Кітик І. В., Мирончук Г. Л., Замуруєва О. В., Парасюк О. В., Шаварова Г. П. Температурна залежність питомої електропровідності монокристалів $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$ ($x = 0,1; 0,2$) вдовж та перпендикулярно до шарів // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі України. Сер. Фіз. Науки, 2015. 10 (311). С.13–17.
18. Мустафаева С. Н., Алиев В. А., Асадов М. М. Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TlGaS_2 и TlInS_2 // Физика твердого тела, 1998. 40 (4). С. 612–615.

19. Abdinbekov S. S., Guseinov G. D. Physico-Chemical Investigation of $\text{TlInSe}_2\text{-TiGaTe}_2$ // Bulletin de la Societe Chimique de France, 1986. (3). P. 355–357.
20. Haniyas M, Anagnostopoulos A, Kambas K and Spyridelis J 1989 J. Physica B 160 154.
21. Махновець Г. В., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В. Оптичні властивості кристалів системи $\text{Tl}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ ($x=0,05; 0,1$) // Науковий вісник Чернівецького університету: Зб. наук. праць. – Вип. 781.: Хімія. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. №781. С. 75-80.
22. Study of optical absorption in $\text{TlGaSe}_2\text{:Zn}^{2+}$ single crystals / Makhnovets G.V., Myronchuk G.L., Piskach L.V., Vidrynskyi B. V., Kevshyn A.H. // Ukrainian Journal of Physical Optics. Volume 19, Issue 1, 2018, Pages 49-59.
23. Шелег А. У., Иодковская К. В., Курилович Н. Ф. Влияние гамма-облучения на диэлектрическую проницаемость и электропроводность кристаллов TlGaS_2 // Физика твердого тела, 2003. 45 (1). С. 68–70.

Махновець А.В., м.н.с., **Мирончук Г.Л.**, док.ф.м.н., доц., **Пискач Л.В.**, к.х.н., доц.
Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинский

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ TlGaSe_2 , ЛЕГИРОВАННОГО Cd

В данной работе разработаны технологические условия роста кристаллов, исследовано влияние изменения температуры в интервале $T = 100\text{-}300\text{ K}$ на смену оптических свойств, происходящих в кристаллах TlGaSe_2 и $\text{TlGaSe}_2\text{-CdSe}$, оценено ширину запрещенной зоны при прямых и косвенных разрешенных переходах, рассчитана энергия Урбаха и параметр крутизны.

Ключевые слова: коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны, энергия Урбаха, параметр крутизны.

Makhnovets H.V., Myronchuk G.L., Piskach L.V.
Lesya Ukrainka Eastern European National University

FEATURES OF CHANGE OF THE SPECTRAL DISTRIBUTION OF THE ABSORPTION COEFFICIENT OF TlGaSe_2 CRYSTALS DOPED BY Cd

In this paper, the technological conditions of crystal growth have been developed, the influence of temperature changes in the range $T = 100\text{-}300\text{ K}$ on the change of optical properties occurring in TlGaSe_2 and $\text{TlGaSe}_2\text{-CdSe}$ crystals has been studied, the width of the band gap in the direct and indirect permissible transitions is estimated, Urbach energy is calculated and the steepness parameter.

Keywords: absorption coefficient, width of the band gap, Urbach energy, steepness parameter.