

УДК 621. 315. 592

Г. Є. Давидюк – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Г. Л. Мирончук – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

С. П. Данильчук – аспірант кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. В. Божко – кандидат фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Оптичні властивості кристалів системи $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$)

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла та інформаційно-вимірювальних технологій ВНУ ім. Лесі Українки

Досліджували спектри оптичного поглинання шаруватих напівпровідників системи $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$). За спектрами пропускання в області краю власного поглинання розраховано коефіцієнт поглинання α . Описано механізм зменшення ширини забороненої зони E_g твердого розчину при збільшенні вмісту $SnSe_2$.

Ключові слова: коефіцієнт поглинання, ширина зароненої зони, іонний радіус.

Давидюк Г. Е., Мирончук Г. Л., Парасюк О. В., Данильчук С. П., Божко В. В. Оптические свойства кристаллов системы $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$). Исследовались спектры оптического поглощения слоистых полупроводников системы $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$). По спектрам пропускания в области края собственного поглощения рассчитан коэффициент поглощения α . Описан механизм уменьшения ширины запрещенной зоны твердого раствора при увеличении содержания $SnSe_2$.

Ключевые слова: коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны, ионный радиус.

Davudyuk G. E., Myronchuk G. L., Parasyuk O. V., Danylchuk S. P., Wojko V. V. Optical Properties of Crystals of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$). Investigated optical absorption spectra of layered semiconductor system $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$). For the transmission spectra in the region of intrinsic absorption calculated absorption coefficient α . We describe the mechanism of reduction of band gap of the solid solution with increased content $SnSe_2$.

Key words: absorption coefficient, bandgap, ionic radius.

Постановка наукової проблеми та її значення. У сучасних умовах виникає потреба в синтезі високорадіаційностійких, фотоактивних, анізотропних матеріалах. Таку перспективу мають напівпровідники із шаруватою кристалічною структурою. Інтерес до матеріалів такого типу і з наукової, і з практичної точки зору зростає також у зв'язку з можливістю прогнозу їхніх фізичних властивостей залежно від кількісного складу сполуки [1; 3; 7].

Типовим представником великої групи потрійних напівпровідникових сполук типу $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, з яскраво вираженою шаруватою структурою є селеноіндат талію, який належить до сполук із високою фоточутливістю та стабільністю робочих характеристик [15; 16]. Тверді розчини на основі

з'єднань типу $A^{III} B^{III} C_2^{VI}$ дають широку можливість змінювати фізичні параметри матеріалів, що робить їх перспективними у використанні як детекторів, оптичних аналізаторів, фото- та рентгеноперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ області спектра для застосувань у нелінійній оптиці та лазерній техніці [2; 4–5; 11–13; 18]. Тому пошук нових матеріалів на основі потрійних фаз типу $A^{III} B^{III} C_2^{VI}$ та дослідження їхніх фізичних властивостей є актуальним і практично значущим завданням.

Формулювання мети та завдання статті. Мета – експериментально дослідити оптичні властивості кристалів системи $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$). Завдання – використовуючи експериментально отримані дані, визначити коефіцієнт поглинання (α), дослідити залежність ширини забороненої зони твердого розчину від температури і кількісного складу (x) в сполучі.

Методика та техніка фізичного експерименту. Для вимірювання спектрів оптичного поглинання кристалів системи $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0; 0,1; 0,20; 0,25$) зразки сколювались від середньої частини монокристалічного злитку і мали форму тонких пластинок товщиною 0,1–0,08 мм. Слід відзначити, що всі одержані таким способом сколи мали шарувату структуру, були однорідними і близькими за параметрами.

Для оптичного збудження використовували галогенну лампу з відповідними фільтрами. Неполаризоване світло направлялося на кристали паралельно кристалографічній осі c , тобто перпендикулярно шарам. Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання проводилось у кріостаті з можливістю стабілізації температури в інтервалі 77–300 К. Температура задавалася терморегулятором Utrecs K 41-3, точність задання якої становить $\pm 0,1$ К. Як спектрограф використовувався монохроматор МДР – 208 із кремнієвим фотоприймачем.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для сполук типу $A^{III} B^{III} C_2^{VI}$ та твердих розчинів на їхній основі з яскраво вираженою шаруватою структурою характерною є наявність структурних дефектів, серед яких домінують вакансії та дислокації. Існування таких дефектів приводить до високої густини локалізованих дефектних станів в області рівня Фермі, які (згідно з моделлю Мотта) відповідальні за електронні процеси, що протікають у напівпровіднику [6]. Висока дефектність цих сполук і мале значення питомої електропровідності свідчить, що в компенсованих досліджуваних зразках, які є хорошою моделлю неупорядкованої системи [10], рівень Фермі розміщується поблизу середини забороненої зони в області локалізованих дефектних станів із високою густиною, що його закріплюють у достатньо широкому температурному інтервалі [6]. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу [20], основну частину дефектів у монокристалах $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ складають вакансії талію (V_{Tl}), концентрація яких збільшується зі збільшенням значення параметра x . Усі кристали згідно зі знаком коефіцієнта термо-ЕРС належать до напівпровідників p -типу провідності, що може бути зумовлено акцепторним характером стехіометричних вакансій талію.

Одним з основних методів дослідження дефектного стану напівпровідника є вивчення енергетичної залежності коефіцієнта поглинання світла. Нами за спектрами пропускання (рис. 1) в області краю власного поглинання (КП) розраховано коефіцієнт поглинання (α) за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку [17]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2\tilde{T}} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2\tilde{T}} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

де d – товщина зразка; $T = I/I_0$ – коефіцієнт пропускання; R – коефіцієнт відбивання ($R=0,04-0,045$ залежно від складу твердого розчину).

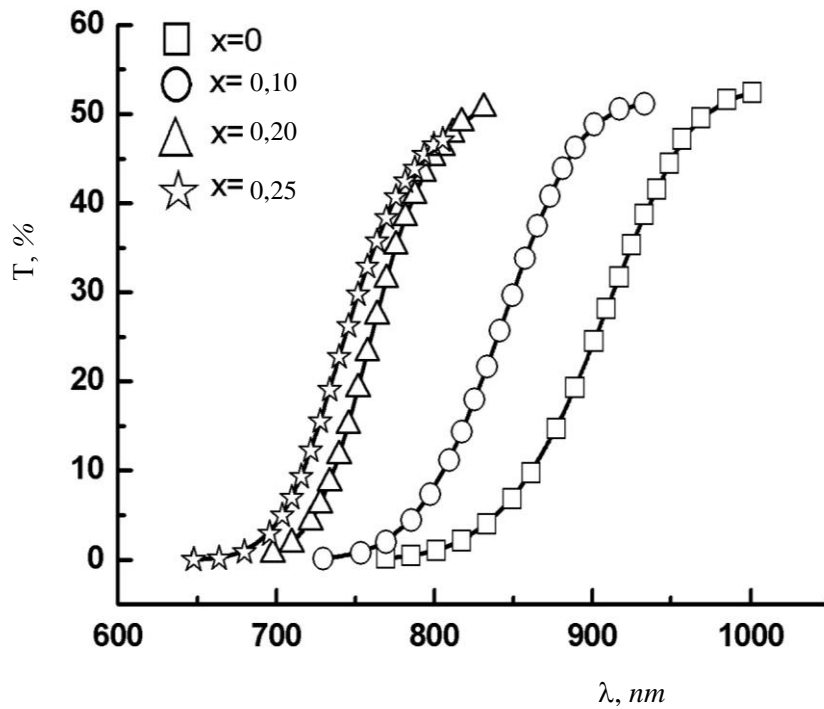


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання світла в кристалах $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0-0,25$) при $T=300$ K

За значенням енергії кванта світла в області КП при $\alpha=300$ cm^{-1} проведено оцінку ширини забороненої зони від температури і кількісного складу (x) сполуки. Результати таких розрахунків представлено на рис. 2. Слід відзначити, що наші результати узгоджуються з даними роботи [17], у якій досліджувалися подібні речовини.

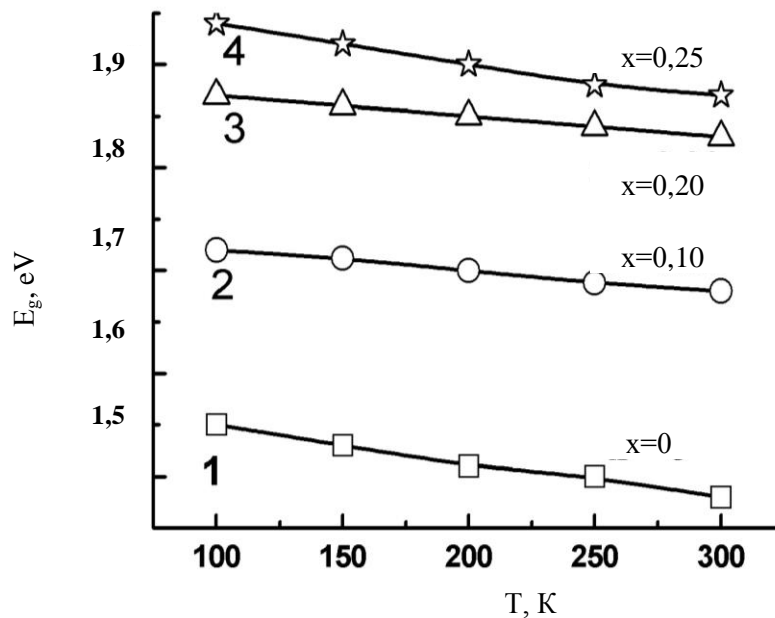


Рис. 2. Зміна ширини забороненої зони з температурою монокристалів твердого розчину $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ 1- $x=0$; 2- $x=0,10$; 3- $x=0,20$; 4- $x=0,25$

Як слідує з рис. 2, зі збільшенням вмісту SnSe₂ у твердому розчині зростає його ширина забороненої зони, досягаючи максимального значення для зразків 75 mol %TlInSe₂–0,25 mol %SnSe₂ (x=0,25).

Збільшення ширини забороненої зони можна пояснити таким чином. У досліджуваній системі, згідно з рентгеноструктурним аналізом [20], зі збільшенням x відбувається два процеси: статистичне заміщення атомів In атомами Sn та збільшення концентрацій вакансій талію (V_{Tl}), отже, можна припустити, що саме ці процеси є домінуючими у зміні ширини забороненої зони.

У твердому розчині $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ (x=0,1–0,25) зі збільшенням x відбувається ізовалентне заміщення атомів In (III групи) атомами Sn (IV групи), що веде до утворення донорних центрів, електрони яких компенсують вакансії Tl (концентрація V_{Tl} також збільшується під час зростання x). Утворення позитивно заряджених іонів (атомів Sn, які замінили атоми In) і негативно заряджених іонів – вакансій Tl (акцепторів), що захопили електрони донорів, веде до зростання енергії іонного зв'язку між ними (притягання). Збільшення енергії зв'язку між атомами кристала веде до зростання E_g і зменшення міжатомної відстані. Запропонована модель добре узгоджується з рентгеноструктурними даними [20], згідно з якими зі збільшенням x зменшується об'єм елементарної комірки сплавів $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$.

Крім того, додатковий внесок у зміну E_g можуть робити вакансії кристалографічної ґратки, які створюють деформаційний потенціал, що відповідає розтягу ґратки [8]. Більшість експериментальних результатів різних авторів свідчить, що зменшення параметрів кристалічної ґратки веде до зростання E_g , це добре проявляється в експериментах по гідростатичному стиску кристалів [8].

Велика концентрація V_{Tl} , спричинена неповним заповненням атомами Tl кристалографічної позиції 4a, а також статистичний характер заміни атомів In (з іонним радіусом $r(In^{+3})=0,76 \text{ \AA}$ [22]) атомами Sn ($r(Sn^{+4})=0,69 \text{ \AA}$ [22]) у позиціях 4b та наявність інших дефектів, які характерні для шаруватих структур, є основною причиною порушення далекого порядку в розміщенні атомів кристалічної ґратки [14]. Флуктуація концентрації заряджених домішок та інших дефектів порушує періодичний характер потенціальної енергії електрона й веде до виникнення дефектних енергетичних станів і зон, зокрема хвостів густини станів, які примикають до країв зон [6].

З аналізу залежності коефіцієнта поглинання світла досліджуваних нами твердих розчинів у діапазоні температур 77–300 К в області КП видно, що коефіцієнт поглинання α добре описується експоненційною функцією від енергії фотона, яка є характерною для неупорядкованих систем і свідчить про участь хвостів щільності станів, зумовлених структурними дефектами у формуванні власних оптичних переходів [6, 14]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g(0)}{\Delta_0}\right), \quad (2)$$

де α_0 – коефіцієнт, який зумовлений якістю зразка; $E_g(0)$ – константа близька до ширини забороненої зони при 0 К; Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає ступінь розмиття краю поглинання і залежить від дефектності кристала.

Уперше залежність (2) експериментально встановили Урбах [23] і Мартіенсен [19]. Графічно рівняння (2) в системі координат $\ln \alpha$ від $h\nu$ біля краю поглинання при різних температурах представлено у вигляді прямих ліній.

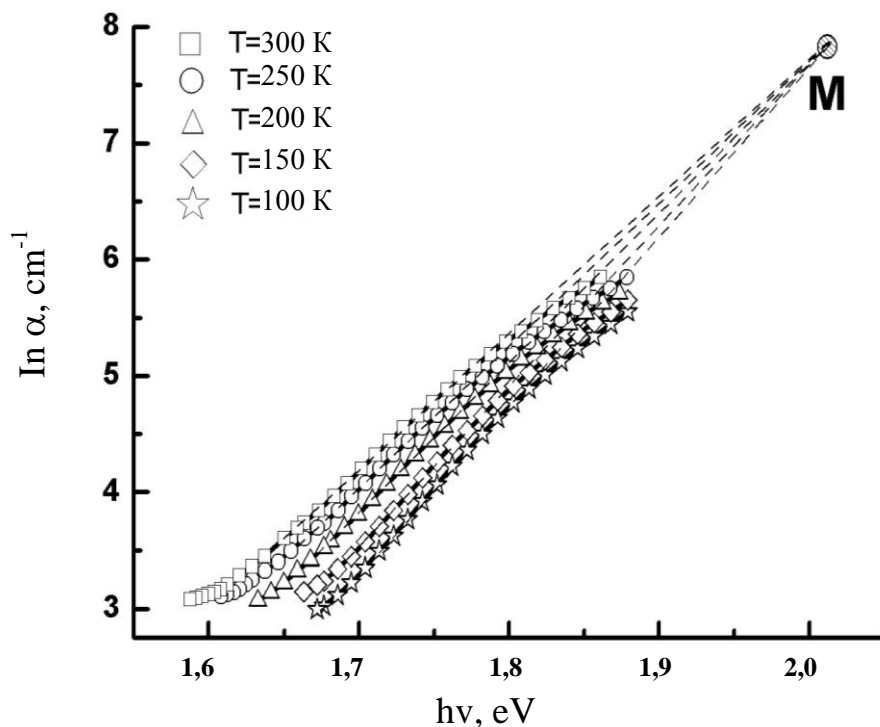


Рис. 3. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла кристала складу $75 \text{ mol \% TlInSe}_2$ – 25 mol \% SnSe_2

На рис. 3. показано експериментальну залежність $\ln \alpha - hv$ в області КП для кристала із вмістом $75 \text{ mol \% TlInSe}_2$ та 25 mol \% SnSe_2 при різних температурах з інтервалу температур 100–300 К. Після екстраполяції всі криві сходяться в точці M , якій відповідає $\alpha_0 = 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, визначене при цьому значення $E_g(0)$ виявилось рівним $\sim 2,02 \text{ eV}$. Аналогічно визначені $E_g(0)$ і α_0 для зразків TlInSe_2 , $90 \text{ mol \% TlInSe}_2$ – 10 mol \% SnSe_2 та $80 \text{ mol \% TlInSe}_2$ – 20 mol \% SnSe_2 становили $1,64 \text{ eV}$, $1,75 \text{ eV}$, $1,91 \text{ eV}$, відповідно. Для подібних систем було зроблено аналогічні висновки [21].

Як видно з рис. 2, температурна залежність оптичної ширини забороненої зони кристалів різного складу в температурному інтервалі 77–300 К практично носить лінійний характер і зменшується зі зростанням T (що зумовлює зсув КП сполук у низькоенергетичну область (рис. 3)). Використовуючи визначене за коефіцієнтом поглинання на краю області фундаментальних переходів значення E_g за формулою (3), можна визначити температурний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони:

$$\beta = \frac{E_g(77) - E_g(300)}{300 - 77}. \quad (3)$$

Отримане числове значення $\beta \approx (3,5-5) \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ є характерним для багатьох напівпровідників [6]. Незначне зменшення β в більш дефектних сплавах із більшим значенням x (рис. 2), на нашу думку, зв'язане з розупорядкуванням кристалічної ґратки структурними дефектами.

Визначене з експериментальної залежності (2) значення характеристичної енергії (Δ_0), що зумовлює ступінь розмиття й нахилу краю поглинання, виявилось рівним $\sim 0,08$ – $0,10 \text{ eV}$ при $T=300 \text{ K}$ для кристалів при $x=0,1$ та $x=0,25$. Великі значення параметрів Δ_0 , які наближаються до таких, що й в аморфних сплавах, свідчать про основний внесок у розупорядкування структури статичного безладу. Очевидно, у досліджуваній системі параметр Δ_0 визначається флуктуаціями концентрації заряджених дефектів, які модулюють випадковим чином електричне поле і, відповідно, спотворюють періодичну залежність потенціалу електрона в кристалі. На відміну від аморфних систем, у яких Δ_0 , крім великого значення, не залежить від температури, у досліджуваних мате-

ріалах Δ_0 зменшується до $\sim 0,06-0,07$ eV при зниженні температури до 100 К. Ми вважаємо, що це зв'язано з перезарядкою дефектних центрів при зниженні температури, яка веде до нейтралізації частини заряджених центрів і зменшення їхнього впливу на випадкову модуляцію електричного поля в зразку.

Список використаної літератури

1. Алексеев И. В. Гетеропереход на полупроводниках с цепочечной структурой TlSe–TlInSe₂ / И. В. Алексеев // Физика и техника полупроводников. – 1998. – № 32. – Т. 5. – С. 588–591.
2. Ашуров Ж. Д. Влияние температуры и примесей элементов I и IV групп на тензорезистивные свойства монокристаллов TlInSe₂ / Ж. Д. Ашуров, И. Нурутдинов, С. Х. Умаров // Перспективные материалы – 2011. – № 1. – С. 11–14.
3. Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические характеристики монокристаллов TlInSe₂ и TlGaTe₂ / А. У. Шелег, В. Г. Гуртовой, С. Н. Мустафаева, Э. М. Керимова // Физика твердого тела. – 2011. – № 3. – Т. 53. – С. 443–446.
4. Годжаев Э. М. Фотоэлектрические свойства монокристаллов TlIn_{1-x}Pr_xSe₂ (0 ≤ x ≤ 0,03) / Э. М. Годжаев, Г. С. Джафарова // Неорганические материалы. – 2009. – № 11. – Т. 45. – С. 1317–1319.
5. Исследование края оптического поглощения твердых растворов двойного замещения Tl(GaS₂)_{1-x}(InSe₂)_x (x=0–0,1) / Э. М. Керимова, Н. З. Гасанов, Д. И. Исмаилов [и др.] // Fizika SILD XII. – 2007. – № 4. – P. 109–110.
6. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Е. Девис. – М. : Мир, 1974.
7. Мустафаева С. Н. Влияние γ -облучения на диэлектрические свойства и проводимость монокристалла TlInS₂ / С. Н. Мустафаева, М. М. Асадов, А. А. Исмаилов // Физика твердого тела. – 2009. – № 11. – Т. 51. – С. 2140–2144.
8. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. : Мир, 1973. – 456 с.
9. Уханов Ю. Ч. Оптические свойства полупроводников / Ю. Ч. Уханов. – М. : Наука, 1977.
10. Шкловский Б. И. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфос // ЖЭТФ. – 1972. – Вып. 3. – Т. 62. – С. 1156–1165.
11. Электрические свойства твердых растворов TlIn_{1-x}Gd_xSe₂ (0 < x < 0,09) / Э. М. Годжаев, Э. А. Аллахяров, С. С. Османова, Х. С. Халилов // Неорганические материалы. – 2009. – № 6. – Т. 45. – С. 668–672.
12. Электрические и оптические свойства монокристаллов TlIn_{1-x}Ce_xSe₂ (0 ≤ x ≤ 0,04) / Э. М. Годжаев, С. И. Сафарова, Н. З. Джалилов, А. А. Абдурагимов // Неорганические материалы. – 2007. – № 6. – Т. 43. – С. 670–672.
13. Электрические свойства кристаллов TlIn_{1-x}Ga_xSe₂ (0 ≤ x ≤ 0,03) / Э. М. Годжаев, Г. С. Оруджаев, Э. М. Мамедов [та ін.] // Неорганические материалы. – 2007. – № 10. – Т. 43. – С. 1179–1183.
14. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер [и др.]. – М. : Наука, 1981. – 672 с.
15. Badr A. M. Spectral photoelectronic features of TlInSe₂ single crystals / A. M. Badr., I. M. Ashraf // Phys. Scr. 86 (2012) 035704.
16. Bakhyshev A. E. Electrical and optical properties of TlInSe₂ single crystals / A. E. Bakhyshev, M. F. Agaeva, A. M. Darvish // Physica status solidi (b). – 1979. – Volume 91. – Issue 1, P. K31–K34.
17. DC-Electrical Properties of TlGaTe₂ Single Crystals under Hydrostatic Pressure / E. Kerimova, S. Mustafaeva, D. Guseinova [et al.] // Phys. Stat. Sol. – A179. – 2000. – P. 199–203.
18. Gasanly N. M. Effect of Isomorphic Atom Substitution on the Lattice Parametres and the Optical Absorption Edge of TlGaSe₂–TlInSe₂ Mixed Crystals / N. M. Gasanly // Journal of the Korean Physical Society. – 2006. – Vol. 48. – No. 5. – P. 914–918.
19. Martienssen H.W. Über die excitonenbanden der alkalihalogenidkristalle / H. W. Martienssen // J. Phys. Chem. Solids. – V. 2. – 1957. – P. 257–267.
20. Phase diagram of the quasi-binary system TlInSe₂–SnSe₂ / M. Yu. Mozolyuk, L. V. Piskach, A. O. Fedorchuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – 509. – P. 2693–2696.
21. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach-Martienssen's tail in the absorption spectra of the layered semiconductor Tl₂GaInSe₄ / B. Abay, H. S. Güder, H. Efeoğlu [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2001. – 62. – P. 747–752.
22. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / N. Wiberg // Walter de Gruyter. – Berlin, 1995.
23. 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.

Стаття надійшла до редколегії
08.10.2012 р.