

УДК 621.315.592

О ширине запрещенной зоны AgSbSe_2

© С.С. Рагимов^{1,2}, В.Э. Багиев¹, А.И. Алиева², А.А. Саддинова²

¹ Институт физических проблем Бакинского государственного университета, Az-1148 Баку, Азербайджан

² Институт физики национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: sadiyar.raqimov@bsu.edu.az; sadiyar@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 7 декабря 2020 г.

Принята к публикации 7 декабря 2020 г.

Проведены спектральные эллипсометрические исследования AgSbSe_2 , определены спектры оптических постоянных и диэлектрической проницаемости в области энергий фотонов 0.07–6.5 эВ. Для описания полученных спектров применены модель Тауца–Лорентца, модифицированная модель Фороухи–Блумера и модель Коди–Лорентца. Выяснено, что модель Коди–Лорентца лучше описывает субкрасную область спектра оптических постоянных. Показано, что на оптические свойства, форму края поглощения и структуру запрещенной зоны существенное влияние оказывает пространственная структурная разупорядоченность кристаллов AgSbSe_2 . На основе анализа полученных спектров с применением различных методов определена величина ширины запрещенной зоны AgSbSe_2 , $E_g = 0.32$ эВ.

Ключевые слова: эллипсометрические измерения, оптические постоянные, диэлектрическая проницаемость, запрещенная зона, структурная разупорядоченность.

DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50727.9551

1. Введение

Исследования AgSbSe_2 представляют интерес с точки зрения его термоэлектрических свойств [1,2]. Термоэлектрическая эффективность материала определяется безразмерной величиной $ZT = S^2\sigma T/k$, где S , σ , T , k — коэффициент термоэдс, электропроводность, абсолютная температура и теплопроводность соответственно. Как видно, для оптимальной работы термоэлектрические материалы должны иметь высокие значения электропроводности и коэффициента Зеебека, а также низкую теплопроводность. Термоэдс, электропроводность и электронный вклад теплопроводности зависят от зонных параметров, таких как ширина запрещенной зоны (E_g), эффективная масса (m^*), и механизма рассеяния носителей заряда. Термоэлектрические свойства материалов в значительной мере определяются величиной ширины запрещенной зоны. Поэтому вопрос о выборе материалов с оптимальным значением E_g остается в центре внимания исследователей [3,4].

При параболической модели энергетического спектра данная задача теоретически была рассмотрена в работе [4]. Было установлено, что в случае невырожденной статистики носителей заряда лучшие термоэлектрические характеристики получаются для полупроводников с шириной запрещенной зоны, значительно большей $k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана).

В экспериментальных работах и теоретических расчетах электронной зонной структуры AgSbSe_2 представлены противоречивые сведения относительно типа электронной структуры (полуметалл или полупроводник) и ширины запрещенной зоны [1,5–11]. Для шири-

ны запрещенной зоны AgSbSe_2 получены значения от 0.030 [1] до 1.1 эВ [6,8]. Скудность информации и отсутствие единого мнения делают актуальными дальнейшие экспериментальные исследования ширины запрещенной зоны кристаллов AgSbSe_2 . С этой целью в данной работе представлены результаты эллипсометрических исследований оптических постоянных в AgSbSe_2 .

2. Методика эксперимента

2.1. Синтез AgSbSe_2

Исследованный образец получен методом прямого сплавления исходных компонентов особой чистоты в откачанной (до давления $p = 10^{-2}$ Па) и запаянной кварцевой ампуле в печи с градиентом температуры 3 град/см. Ампулу сначала выдерживали в течение 10 ч при 1000 К (на 100 К выше температуры плавления), далее медленно охлаждали со скоростью ~ 1 град/мин до комнатной температуры.

2.2. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ AgSbSe_2 был проведен с использованием дифрактометра D8-XRDADVANCE фирмы Bruker, расчеты проведены на основе программ EVA и TOPAS. Рентгеноструктурный анализ показал, что исследованный состав имеет гранецентрированную кубическую решетку (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с постоянной решетки $a = 5.79321$ Å. Рентгеновские исследования при различных температурах показали, что в AgSbSe_2 в температурном интервале от 93 до 673 К

никаких структурных изменений нет. Одинаковые результаты, полученные при различных температурах, дают возможность предполагать, что этот состав в данной температурной области не разлагается и структурного фазового перехода не происходит.

2.3. Эллипсометрические измерения

Для определения оптических параметров были проведены спектральные эллипсометрические исследования. Эллипсометрия является довольно чувствительным и точным оптическим методом, основанным на изучении изменения состояния поляризации отраженного света в результате взаимодействия его с поверхностью вещества. Спектроскопическая эллипсометрия позволяет определить оптические параметры, такие как показатели преломления и поглощения, диэлектрическая функция, из измерений эллипсометрических углов Ψ и Δ [12].

Оптические свойства были исследованы на спектроскопическом эллипсометре J.A. WOOLLAM M2000DI и IR-Vase (J.A. WoollamCo, Inc., USA). Спектральная зависимость эллипсометрических параметров снималась в диапазоне энергий фотонов 0.038–6.5 эВ с шагом 2 мэВ. Измерения проведены в углах от 60 до 75° с шагом 5°. Далее в работе представлены и проанализированы результаты, полученные при угле падения луча 75°, близкой к углу Брюстера для AgSbSe_2 , что позволяет получить наиболее достоверные результаты. При анализе экспериментальных данных была использована вычислительная программа WVASE32.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры показателей преломления, $n(E)$, поглощения, $k(E)$, и коэффициента поглощения, $\alpha(E)$, в области энергий фотонов $E = 0.07\text{--}6.4$ эВ. Спектры действительной и мнимой

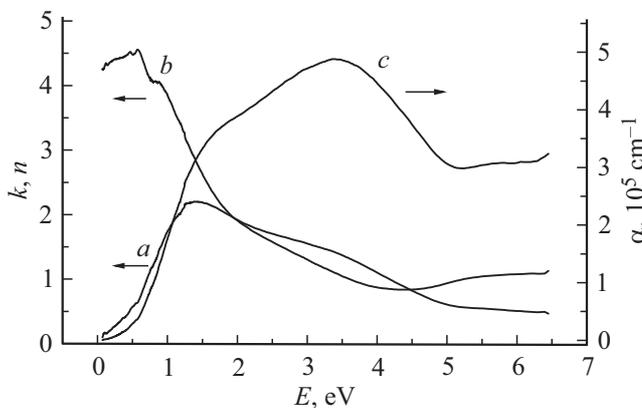


Рис. 1. Спектры показателей поглощения (a), преломления (b) и коэффициента поглощения (c) AgSbSe_2 , полученные из эллипсометрических измерений при 300 К.

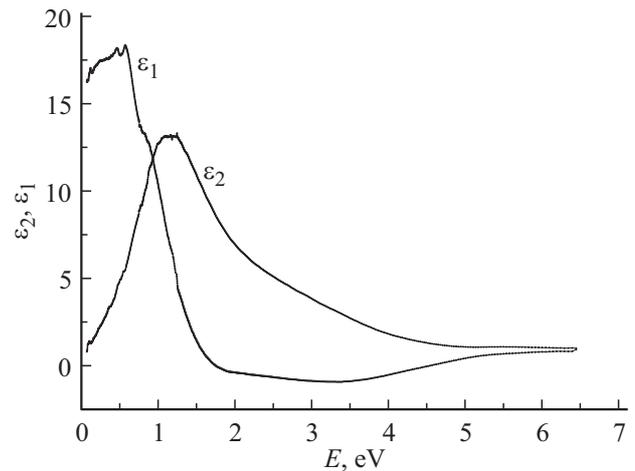


Рис. 2. Спектры мнимой (ϵ_2) и действительной (ϵ_1) частей диэлектрической проницаемости AgSbSe_2 при 300 К.

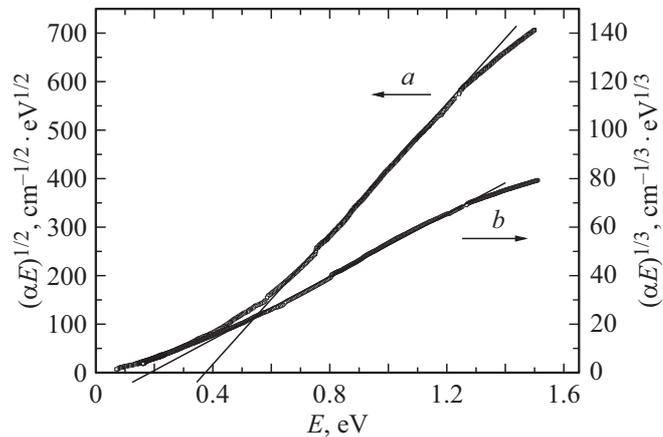


Рис. 3. Экстраполяция спектра коэффициента поглощения AgSbSe_2 в координатах Тауца (a) и в координатах Соколова (b).

частей диэлектрической проницаемости, $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$, представлены на рис. 2.

Как видно, имеет место довольно пологий край поглощения вплоть до значений коэффициента поглощения $\alpha(E) = 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Для того чтобы определить характер оптических переходов, формирующих край поглощения, и ширину запрещенной зоны, мы провели анализ спектральных зависимостей в координатах $(\alpha E)^n$ от энергии E , где значения $n = 1/2, 2, 2/3, 1/3$ должны соответствовать непрямым разрешенным, прямым разрешенным, непрямым запрещенным и прямым запрещенным оптическим переходам. Такого рода зависимости используются при анализе края поглощения в полупроводниковых монокристаллах. Анализ показал, что наиболее протяженный участок края спектра поглощения (0.6–1.3 эВ) соответствует зависимости со степенью 1/2 (рис. 3), характерной для не прямых разрешенных оптических переходов в кристаллических полупроводниках. Пологость

края поглощения и большая протяженность участка спектра с данной зависимостью, вплоть до больших значений коэффициента поглощения $\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, указывают на нарушение закона сохранения импульса при оптических переходах, т.е. имеют место бесфононные непрямые оптические переходы. Такая ситуация в свою очередь возможна при нарушении дальнего порядка и возникновении разупорядочения в кристаллической структуре. Причины, приводящие к разупорядочению в кристаллах AgSbSe_2 , могут быть следующие.

– Топологический беспорядок: кристаллы AgSbSe_2 имеют гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру типа NaCl; случайность взаимного расположения атомов Ag и Sb в узлах решетки приводит к нарушению дальнего порядка.

– Поликристалличность полученных образцов: происходит разрыв связей на границах кристаллитов и возникают межкристаллические электрические поля, которые могут способствовать нарушению дальнего порядка.

– Наличие примесей с высокой концентрацией ($N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$): флуктуации плотности примеси также могут стать причиной разупорядочения кристаллов AgSbSe_2 .

Перечисленные обстоятельства не позволяют применение подходов, предложенных для описания спектра края поглощения и определения ширины запрещенной зоны кристаллических полупроводников. С учетом всего вышесказанного для описания края поглощения и нахождения ширины запрещенной зоны мы решили применять подходы и модели, предложенные и развитые для неупорядоченных и аморфных полупроводников.

Впервые аналитическая формула для описания края поглощения аморфных материалов была дана в работах [13,14]. В этих работах в приближениях параболической энергетической зависимости плотности электронных состояний на границе запрещенной зоны и краев зоны проводимости и валентной зоны, а также независимости от энергии импульсного квадратичного матричного элемента для спектра коэффициента поглощения получено:

$$[\alpha(E)E]^{1/2} = A_T(E - E_g), \quad (1)$$

где E — энергия фотонов, A_T — множитель Тауца, который пропорционален величине квадратичного матричного элемента. Значение ширины запрещенной зоны E_g соответствует энергетическому интервалу между краями зон (валентной и проводимости), размытыми в запрещенную зону. В процедуре Тауца E_g определяется экстраполяцией линейного участка функции $[\alpha(E)E]^{1/2}$ или же $E[\varepsilon_2(E)]^{1/2}$ до пересечения с нулем ординаты. Согласно рис. 3, из экстраполяции линейного участка функции в координатах $[\alpha(E)E]^{1/2}$ от E , охватывающего область энергий фотонов 0.60–1.3 эВ, для ширины запрещенной зоны по Тауцу получено значение $E_g = 0.378$ эВ. Подобная зависимость была получена в

работе Дэвиса и Мотта для случая линейной зависимости плотности электронных состояний на краях валентной зоны и зоны проводимости [15]:

$$[\alpha(E)E]^{1/2} = A_{DM}(E - E_{DM}), \quad (2)$$

где A_{DM} — множитель Дэвиса–Мотта, который определяется из угла наклона линейной экстраполяции экспериментального спектра коэффициента поглощения согласно (2) и имеет вид

$$A_{DM} = \left(\frac{4\pi}{cn_0\Delta E} \sigma_{\min} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где c — скорость света, n_0 — коэффициент преломления света в кристалле, σ_{\min} — минимальная металлическая проводимость по зоне проводимости, ΔE — размытие краев зон.

Как известно, разупорядоченность системы, согласно Дэвису и Мотту, приводит к размытию краев зон и появлению локальных состояний в запрещенной зоне полупроводников [15]. В данной модели оптическая ширина запрещенной зоны есть энергетический зазор между краями валентной зоны и зоны проводимости в запрещенной зоне, где плотность электронных состояний становится равной нулю. Если края локальных состояний в запрещенной зоне обозначить как E_B (валентная зона) и E_A (зона проводимости), ширина запрещенной зоны будет равна $E_g = E_A - E_B$. При этом значение E_{DM} , экспериментально определяемое линейной экстраполяцией согласно выражению (2), есть энергетическое расстояние между краем локальных состояний в запрещенной зоне и границей нелокализованных состояний в зоне проводимости (E_c) или валентной зоне (E_v) соответственно:

$$E_{DM} = E_c - E_B = E_A - E_v = E_g^{DM} + \Delta E,$$

где $\Delta E = E_c - E_A = E_B - E_v$ — размытие краев зон в запрещенную зону (или же ширина области локализованных состояний на краях зон). Для определения ширины запрещенной зоны из спектров поглощения в модели Дэвиса–Мотта необходимо знать размытие краев зон. Его можно найти по экспериментально найденной величине множителя A_{DM} . Из (3) получим выражение для ΔE :

$$\Delta E = \frac{4\pi}{cn_0A_{DM}^2} \sigma_{\min}. \quad (4)$$

Величины, необходимые для нахождения ΔE из (4), — коэффициент преломления $n_0 = 3.9$ и $A_{DM} = 666.4 \text{ эВ}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1/2}$ — нами найдены из экспериментальных спектров (рис. 1 и 3), а для σ_{\min} использовано выражение, предложенное в [16]:

$$\sigma_{\min} = \text{const} \frac{e^2}{\hbar a}, \quad (5)$$

где a — межатомное расстояние, e — заряд электрона, \hbar — приведенная постоянная Планка.

Для гранцентрированной кубической решетки с координационным числом, равным 6, в которой кристаллизуется AgSbSe_2 , $\text{const} = 0.026$ [16]. С учетом значения $a = 2.893 \text{ \AA}$ [8] получено: $\sigma_{\min} = 207 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По найденному значениям σ_{\min} мы можем получить величину размытия краев зон $\Delta E = 0.049 \text{ эВ}$. Учет размытия позволяет определить ширину запрещенной зоны для модели Девиса–Мотта по величине E_{DM} , найденной из экстраполяции края поглощения по формуле (2): $E_g^{\text{DM}} = 0.329 \text{ эВ}$. Эта величина сближает ее с данными, полученными в пределах различных моделей, представленных в табл. 1, 2. Величина размытия, являющаяся показателем степени разупорядоченности кристаллов, свидетельствует в пользу умеренного беспорядка в кристаллах AgSbSe_2 в сравнении с аморфными полупроводниками.

В дальнейшем модель и подходы, предложенные в работах Тауца и Мотта, были развиты и модифицированы в работах [17–20], в результате были предложены аппроксимационные зависимости, отличающиеся от (1). В частности, в работе Коди [18] в предположении, что импульсный матричный элемент имеет линейную зависимость от энергии, а дипольный матричный элемент не зависит от энергии фотонов, была получена следующая дисперсионная зависимость для коэффициента поглощения:

$$[\alpha(E)/E]^{1/2} = A_c(E - E_g). \quad (6)$$

Однако применительно к AgSbSe_2 эта модель Коди с использованием (6) дала отрицательные, т.е. не физические значения для E_g . Авторы работы [20] (Соколов и др.) приняли во внимание, что вследствие сильной разупорядоченности нарушается правило сохранения импульса электронов при межзонных переходах и импульсный матричный элемент остается постоянным, а края зоны проводимости и валентной зоны линейно зависят от энергии. При этом получена следующая дисперсионная зависимость для коэффициента поглощения:

$$[\alpha(E)E]^{1/3} = A_s(E - E_g). \quad (7)$$

В этой модели для ширины запрещенной зоны, найденной экстраполяцией согласно формуле (7) (см. рис. 3), получено значение 0.192 эВ (табл. 2).

В некоторых работах было предложено определять ширину запрещенной зоны по значению энергии фотона, при которой коэффициент поглощения равен 10^4 см^{-1} ($E_g^{(4)}$) [21,22]. Полученное таким образом значение часто согласуется со значением, определяемым по (1). Для описания и нахождения физических параметров веществ из спектров оптических постоянных и диэлектрической проницаемости применяются различные аналитические модели [23–27]. Известно, что при комплексном описании поляризация среды является аддитивной величиной и, следовательно, при вычислении диссипации энергии вклады электронных переходов разной природы могут

Таблица 1. Подгоночные параметры моделей Тауца–Лорентца (TL), модифицированной модели Фороухи–Блумера (mFB) и модели Коди–Лорентца (CL) применительно к оптическим постоянным в AgSbSe_2

	TL	mFB		CL	
A_{TL}	84.9304	A_{mFB}	4.9164	A_{CL}	8.3461
E_0 , эВ	1.2057	$B/2$, эВ	1.2031	E_0 , эВ	1.3054
Γ , эВ	1.6959	C , эВ ²	2.7557	Γ , эВ	1.6368
E_g , эВ	0.3242	E_g , эВ	0.3122	E_{+g} , эВ	0.318
		T , 10^{-16} с	3.235	E_p , эВ	2.8234
				E_t , эВ	0.439
				E_u , эВ	0.169
				A_u	1.788

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны AgSbSe_2 , определенная различными методами

Метод	E_g , эВ
Тауца	0.378
Дэвиса–Мотта	0.329
Соколова	0.192
$\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$	0.304
Тауца–Лорентца	0.324
Модифицированный Фороухи–Блумера	0.312
Коди–Лорентца	0.318
Сигмоидальной функции Больцмана	0.299
Гаусса	0.432

складываться. Это позволяет создавать модели, являющиеся комбинацией различных механизмов поглощения. Одним из них является предложенная в [23] полуклассическая модель Тауца–Лорентца (TL), которая, являясь комбинацией краевого поглощения по Тауцу и модели затухающего осциллятора Лорентца, позволяет учитывать поглощение между зонами (валентной и проводимости). Для одноосцилляторного случая в пределах данной модели формула для мнимой части диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AEC(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} & \text{для } E > E_g, \\ 0 & \text{для } E \leq E_g. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь A — множитель, пропорциональный величине поглощения в спектре $\varepsilon_2(E)$, C — параметр ширины пика межзонного поглощения, E_0 — энергия, соответствующая максимуму межзонных переходов, E_g — ширина запрещенной зоны.

На рис. 4 показаны экспериментальный, а также рассчитанный согласно (8) и подогнанный к эксперименту спектр мнимой части диэлектрической проницаемости AgSbSe_2 . Параметры, полученные с помощью подгонки, представлены в табл. 1. В работах [24,25] Фороухи и Блумером была предложена модель (модель FB) для

исследования края поглощения, учитывающая межзонные переходы в пределах квантово-механической зонной теории твердых тел, применительно к аморфным и кристаллическим полупроводникам. Эта модель, в отличие от предыдущих, позволяет лучше описывать аморфные и узкощелевые кристаллы [28]. Однако часто параметризация спектров оптических постоянных в модели FB дает результаты в очень ограниченной области спектра или же приводит к нефизическим значениям для параметров расчета в пределах данной модели [29–31]. С учетом данных обстоятельств в работах [26,32–33] была предложена модифицированная модель Фороухи–Блумера (модель mFB). В отличие от модели FB, где считалось, что квадратичный матричный элемент дипольного момента R_{VC} не зависит от энергии, в данной модели предполагается следующая зависимость: $|R_{VC}(E)|^2 \propto E^{-2}$. Для случая, когда преобладающим является один тип межзонных электронных переходов, формула mFB для показателя поглощения вещества имеет вид

$$k(E) = \begin{cases} \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - B \cdot E + C} & \text{для } E > E_g, \\ 0 & \text{для } E \leq E_g. \end{cases} \quad (9)$$

Параметрами подгонки здесь являются: A — параметр, соответствующий величине поглощения в максимуме и пропорциональный квадратичному матричному элементу; B — соответствует положению максимума в спектре межзонного поглощения, он равен удвоенному значению энергетического интервала между максимумами плотности электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне, $0.5B = E_{\max} = 0.5 [E_c(g_{\max}) - E_v(g_{\max})]$; C — характеризует ширину зон в области максимума плотности состояний, $\Gamma = 0.5(4C - B^2)^{1/2}$; E_g — представляет собой энергетический зазор между краями валентной зоны и зоны проводимости, в которых плотность электронных состояний превращается в нуль.

Помимо этого, с помощью указанных подгоночных параметров в пределах данной модели можно определить время жизни электронного перехода с помощью следующего соотношения: $T = [h^2/16\pi^2(C - E_g^2)]^{1/2}$, h — постоянная Планка. Эта модель позволила нам более удовлетворительно рассчитать и описать экспериментальную кривую спектра показателя поглощения в $AgSbSe_2$. Рассчитанный с помощью (9) и подогнанный к эксперименту спектр показателя поглощения представлен на рис. 4. Подгоночные параметры приведены в табл. 1. Ширина запрещенной зоны в пределах данной модели равна: $E_g^{mFB} = 0.312$ эВ. Необходимо отметить, что применение моделей TL и mFB было ограничено энергиями фотонов $E \geq 0.60$ эВ. Расширение области подгонки в сторону малых энергий фотонов приводило к ухудшению сходимости при подгонке как в модели TL, так и в модели mFB. Это мы связываем с влиянием субкраевого поглощения на форму спектра, которое не учитывалось в указанных моделях. В работе [27] предложена модель Коди–Лорентца (CL), являющаяся

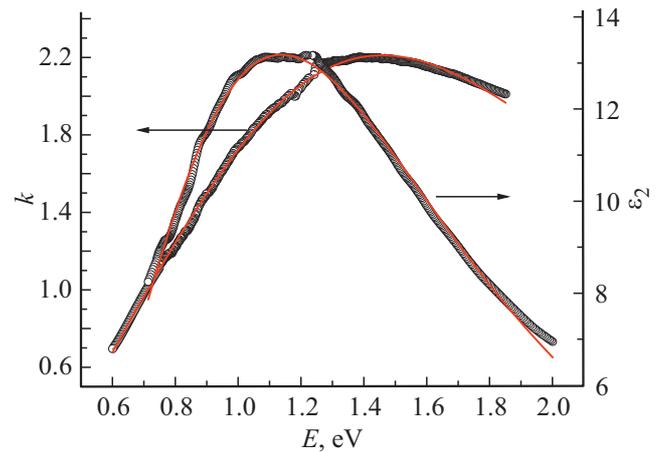


Рис. 4. Спектральная зависимость показателя поглощения — эксперимент и расчет в модифицированной модели Фороухи–Блумера, и спектр мнимой части диэлектрической проницаемости — ε_2 — эксперимент и расчет в модели Тауца–Лорентца для $AgSbSe_2$. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

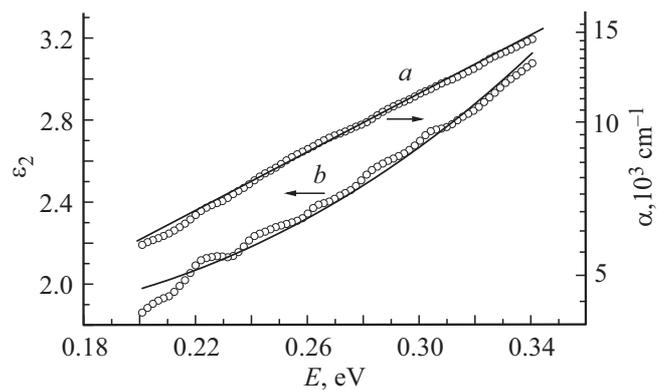


Рис. 5. Область края поглощения, подчиняющаяся зависимости Урбаха (a) и мнимая часть диэлектрической проницаемости (b), рассчитанная по формуле (10) в данной области спектра $AgSbSe_2$ (сплошные линии — расчет).

модифицированной версией модели TL, учитывающей субкраевое поглощение урбаховского типа, характерное для сильно разупорядоченных и аморфных веществ [34]. Выражение для дисперсии спектра мнимой части диэлектрической проницаемости в пределах модели CL выглядит следующим образом:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E} \frac{AE_0CE}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} & \text{для } E > E_t, \\ \frac{E_t}{E} \exp\left(\frac{E - E_t}{E_u}\right) & \text{для } E \leq E_t. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь параметры A , E_0 и C аналогичны параметрам модели TL, E_g^{CL} есть ширина запрещенной зоны в модели CL, E_t — энергия, показывающая границу, ниже которой доминирующим является урбаховское поглощение, а выше преобладают межзонные переходы, E_u — показатель расширения урбаховского „хвоста“.

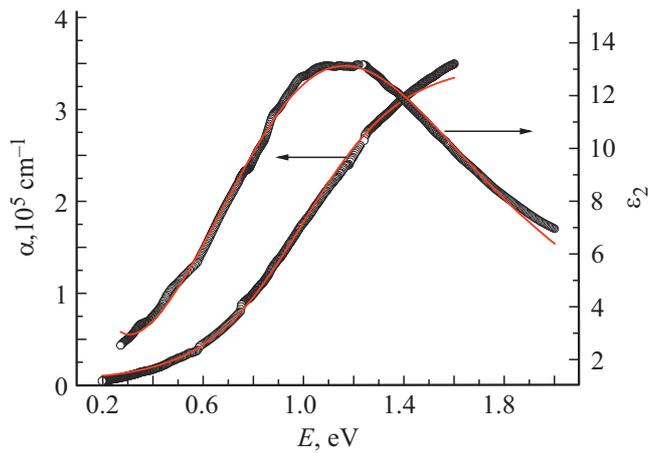


Рис. 6. Спектр края поглощения и его описание по формуле сигмоидальной функции Больцмана, а также и спектр мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 , и расчет в модели Коуди–Лорентца, учитывающей предкраевое поглощение Урбаха для AgSbSe_2 . Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

Подгонка к спектру мнимой части диэлектрической проницаемости, по выражению определяющей поглощение Урбаха из формулы (10), (рис. 5), дали следующие значения: $E_t = 0.445$ эВ, $E_u = 0.171$ эВ, $E_1 = 1.857$ эВ. Необходимо отметить, что при энергиях фотона < 0.22 эВ экспериментальный спектр $\epsilon_2(E)$ сильнее отклоняется от урбаховской зависимости. Повидимому, сказывается вклад переходов с участием примесных уровней в запрещенной зоне в субкрасную область [35]. Спектр $\epsilon_2(E)$ для энергий выше E_t достаточно хорошо описывается зависимостью CL по формуле (10) (рис. 6). Найденные при этом подгоночные параметры представлены в табл. 1 и 2. Видно, что имеется значительный разброс для значений ширины запрещенной зоны AgSbSe_2 , полученных различными способами. Эти различия связаны с выбором значений и зависимостей от энергии поля квадратичных матричных элементов и формы краев валентной зоны и зоны проводимости при построении моделей для описания дисперсии оптических постоянных в области края оптического поглощения.

Для получения дополнительных аргументов при выборе предпочтительного значения E_g нами применены предложенные в работе [36] эмпирические методы описания края поглощения полупроводников, которые основаны на статистике по изучению значительного количества спектров поглощения полупроводников различной модификации. Первый подход основан на описании с помощью сигмоидальной функции Больцмана:

$$\alpha(E) = \alpha_{\max} + (\alpha_{\min} - \alpha_{\max}) / [1 + \exp(E - E_0^{\text{Boltz}} / \delta E)], \quad (11)$$

где α_{\min} и α_{\max} — минимальные и максимальные значения коэффициента поглощения в рассматриваемой обла-

сти спектра, E_0^{Boltz} — энергия фотона, при которой коэффициент поглощения имеет значение, равное половине $\alpha_{\min} + \alpha_{\max}$, δE — показатель наклона сигмоидальной функции Больцмана. С помощью статистического анализа экспериментальных данных получена связь между шириной запрещенной зоны и параметрами подгонки к экспериментальным кривым края поглощения по формуле (11)

$$E_g^{\text{Boltz}} = E_0^{\text{Boltz}} - n^{\text{Boltz}} \delta E. \quad (12)$$

Получены усредненные значения n^{Boltz} : для прямых разрешенных переходов на краю поглощения $n_{\text{dir}}^{\text{Boltz}} \approx 0.3$, для непрямых разрешенных переходов $n_{\text{idir}}^{\text{Boltz}} \approx 4.3$. Для аморфных и поликристаллических полупроводников $n_{\text{am}}^{\text{Boltz}} \approx 3.6$. Второй подход, предложенный в [36], — это описание экспериментальных спектров края поглощения с помощью функций Гаусса:

$$\alpha(E) = A \exp\left\{-[(E - E_0)/\sigma\sqrt{2}]^2\right\}, \quad (13)$$

где $A = \alpha_{\max} - \alpha_{\min}$ — амплитуда, E_0 — энергия Гаусса, σ — отклонение. В случае описания экспериментальной кривой с помощью функции Гаусса получено следующее эмпирическое выражение для нахождения ширины запрещенной зоны из экспериментальных спектров в области поглощения:

$$E_g^{\text{Gauss}} = E_0^{\text{Gauss}} - n^{\text{Gauss}} \sigma. \quad (14)$$

Для нахождения ширины запрещенной зоны с помощью подгоночных параметров E_0 и σ предложены следующие значения коэффициента n^{Gauss} : в случае монокристаллов для прямых разрешенных переходов $n_{\text{dir}}^{\text{Gauss}} \approx 0.2$, для непрямых разрешенных переходов $n_{\text{idir}}^{\text{Gauss}} \approx 2.7$ и для аморфных кристаллов $n_{\text{am}}^{\text{Gauss}} \approx 2.3$.

На рис. 6 представлен спектр поглощения кристаллов AgSbSe_2 , описанный с помощью сигмоидальной функции Больцмана. Найденные при этом подгоночные параметры есть $E_0^{\text{Boltz}} = 1.002$ эВ, $\delta E = 0.1949$ эВ и вычисленное согласно (12) для аморфных веществ значение равно $E_g^{\text{Gauss}} = 0.299$ эВ. Для случая описания спектра коэффициента поглощения с помощью функции Гаусса согласно (13) ширина запрещенной зоны, найденная с помощью (14), с применением определенных нами подгоночных параметров $E_0^{\text{Gauss}} = 1.6043$ эВ, $\sigma = 0.7194$ и с учетом коэффициента $n_{\text{am}}^{\text{Gauss}} \approx 2.3$ для аморфных полупроводников, имеет значение $E_g^{\text{Gauss}} = 0.432$ эВ.

Результаты для ширины запрещенной зоны и величин параметров моделей, определенных различными методами, представлены в табл. 1 и 2. На основе анализа полученных данных для ширины запрещенной зоны AgSbSe_2 предлагаем значение $E_g \approx 0.32$ эВ.

Теоретически электронная зонная структура AgSbSe_2 была исследована в работах [9,11]. Расчет электронной зонной структуры, проведенный из первых принципов в работе [9], дает результаты, в целом согласующиеся с нашими экспериментальными данными. Получен непрямой оптический зазор $E_g = 0.1$ эВ. Для зависимости от

энергии плотности электронных состояний (DOS) получены максимумы, лежащие близко к уровню Ферми: в валентной зоне при 0.10 эВ ниже уровня Ферми и в зоне проводимости на 1.05 эВ выше уровня Ферми. Электронные переходы между этими максимумами плотности состояний (энергетическое расстояние 1.15 эВ) соответствуют максимуму в спектрах мнимой части диэлектрической проницаемости (при 1.15–1.20 эВ) и показателя поглощения. Относительно формирования валентной зоны и зоны проводимости в указанной области показано, что валентная зона в основном формируется $Se-p$ -орбиталями и их гибридизацией с $Ag-d$ - и $Sb-p$ -орбиталями, а зона проводимости формируется преимущественно $Sb-p$ -орбиталями, в которую вносят вклад $Ag-s$ - и $Se-p$ -орбитали.

4. Заключение

В заключение можно сказать, что монокристаллы $AgSbSe_2$ являются узкозонными полупроводниками, с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.32$ эВ. На оптические свойства, форму края поглощения и структуру запрещенной зоны существенное влияние оказывает пространственная структурная разупорядоченность кристаллов. Это сказывается также в размытии в спектре оптических постоянных структур, связанных с особенностями Ван-Хова. С другой стороны, при достаточно большом поглощении мы наблюдаем поведение, связанное с нарушением правила сохранения импульса. Край поглощения приемлемо описывается в моделях, предложенных для неупорядоченных кристаллов. Показано, что модели Тауца–Лорентца и модифицированная модель Фороухи–Блумера достаточно хорошо описывают спектры оптических постоянных в области края поглощения и межзонных оптических переходов, модель Коди–Лорентца лучше описывает также субкраевую область спектра оптических постоянных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2748 (2008).
- [2] С.С. Рагимов, А.А. Саддинова, А.И. Алиева, Р.И. Селимзаде. *Неорг. матер.*, **56** (8), 823 (2020) [*Inorg Mater.*, **56**, 779 (2020)]. <https://doi.org/10.1134/S0020168520080130>
- [3] G.D. Mahan. *J. Appl. Phys.*, **65**, 1578 (1989). doi: 10.1063/1.342976
- [4] J.O. Sofo, G.D. Mahan. *Phys. Rev. B*, **49** (7), 4565 (1994).
- [5] K. Bindu, Jose Campos, M.T.S. Nair, A. Sanchez, P.K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 496 (2005). doi: 10.1088/0268-1242/20/6/004
- [6] H. Soliman, D. Abdel-Hady, E. Ibrahim. *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, 847 (1998).
- [7] T.N. Asokan, K. Urmila, R. Jacob, R.R. Philip, G. Okram, V. Ganesan, B. Pradeep. *J. Semicond.*, **35** (5), 052001 (2014). doi: 10.1088/1674-4926/35/5/052001
- [8] M. Hamam, Y.A. El-Gendy, M.S. Selim, N.H. Teleb, A.M. Salem. *Phys. Status Solidi C*, **7** (3–4), 861 (2010). doi: 10.1002/pssc.200982801
- [9] K. Hoang, S.D. Mahanti, J.R. Salvador, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 156403 (2007). doi: 10.1103/PhysRevLett.99.156403
- [10] L.-H. Ye, K. Hoang, A.J. Freeman, S.D. Mahanti, J. He, T.M. Tritt, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, **77**, 245203 (2008). doi: 10.1103/PhysRevB.77.245203
- [11] S. Berri, D. Maouche, Y. Medkour. *Physica B*, **407**, 3320 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.011>
- [12] А.Ю. Гамзаева, Э.Г. Ализаде, Н.Т. Мамедов, Н.А. Абдуллаев, И.Р. Амирасланов, Е.Н. Алиева, Х.Н. Ахмедова, Г.Х. Аждаров, К.Ш. Кахраманов, С.А. Немов. *ФТП*, **53** (2), 235 (2019).
- [13] J. Tauc., R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [14] J. Tauc. *Mater. Res. Bull.*, **3**, 37 (1968).
- [15] E.A. Davis, N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **22** (179), 0903 (1970). <http://dx.doi.org/10.1080/14786437008221061>
- [16] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные явления в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) гл. 6.4, с. 664.
- [17] A. Ibrahim, S.K.J. Al-Ani. *Czechoslovak J. Phys.*, **44**(8), 785 (1994).
- [18] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Golstein. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1480 (1981).
- [19] W.B. Jackson, S.M. Kelso, C.C. Tsai, J.W. Allen, S.J. Oh. *Phys. Rev. B*, **315**, 187 (1985).
- [20] A.P. Sokolov, A.P. Shebanin, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina. *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, 9887 (1991).
- [21] E.C. Freeman, E. Paul. *Phys. Rev. B*, **20** (2), 716 (1979).
- [22] P.D. Persans, A.F. Ruppert, S.S. Chan, G.D. Cody. *Sol. St. Commun.*, **51**, 203 (1984).
- [23] G.E. Jellison, F.A. Modine. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (3), 37 (1996). doi: 10.1063/1.118064
- [24] A.R. Forouhi, I. Bloomer. *Phys. Rev. B*, **34** (10), 7018 (1986).
- [25] A.R. Forouhi, I. Bloomer. *Phys. Rev. B*, **38**, 1865 (1988).
- [26] W.A. McGahan, T. Makovicka, J. Hale, J.A. Woollam. *Thin Sol. Films*, **253**, 57 (1994).
- [27] A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, J.M. Pearce, C.R. Wronski, R.W. Collins, X. Feng, G. Galanguly. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2424 (2002). doi: 10.1063/1.1497462
- [28] D. Davazoglou, D.N. Kouvatso. *J. Appl. Phys.*, **92**, 4470 (2002).
- [29] D.V. Likhachev. *Thin Sol. Films*, **562**, 90 (2014).
- [30] Y.F. Chen, C.M. Kwei, C.J. Tung. *Phys. Rev. B*, **48**, 4373 (1993).
- [31] S. Lee, J. Hong. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 241 (2000).
- [32] Y. Liu, G. Xu, C. Song, W. Weng, P. Du, G. Han. *Thin Sol. Films*, **515**, 3910 (2007).
- [33] N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, P. Cheyssac. *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 015216 (2008).
- [34] I. Studenyak, M. Kranjčec, M. Kurik. *Int. J. Optics Appl.*, **4** (3), 76 (2014). doi: 10.5923/j.optics.20140403.02
- [35] D.V. Likhachev, N. Malkova, L. Poslavsky. *Thin Sol. Films*, **589**, 844 (2015).
- [36] A.R. Zanatta. *Sci. Rep.*, **9**, 11225 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>

Редактор Л.В. Шаронова

About the band gap of the AgSbSe_2

S.S. Ragimov^{1,2}, V.E. Bagiev¹, A.I. Alieva²,
A.A. Saddinova²

¹ Institute for Physical Problems
Baku State University,
Az-1148 Baku, Azerbaijan

² Institute of Physics, Azerbaijan
National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Spectral ellipsometric studies of AgSbSe_2 have been carried out, and the spectra of optical constants and permittivity have been determined in the photon energy range of 0.07–6.5 eV. To describe the obtained spectra, the Tauc–Laurents, modified Forouhi–Bloomer and Cody–Laurents models were used. It was found that the Cody–Laurents model better describes the sub-edge region of the spectrum of optical constants. It is shown that the spatial structural disordering of AgSbSe_2 crystals has a significant effect on the optical properties, the shape of the absorption edge, and the structure of the band gap. Based on the analysis of the obtained spectra and using various methods, the band gap of AgSbSe_2 , $E_g = 0.32$ eV, was determined.