

02

## Тип оптических переходов на краю фундаментального поглощения кристаллов $\text{TlGaSe}_2$ и $\text{TlInS}_2$ , подвергнутых $\gamma$ -облучению

© Р.М. Сардарлы, Ф.Т. Салманов, Н.А. Алиева

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
AZ 1143 Баку, Азербайджан

e-mail: raufsardarly@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

В окончательной редакции 07.11.2018 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Изучено влияние  $\gamma$ -облучения на оптические свойства слоистых кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  в диапазоне длин волн 400–1100 нм при 300 К. Из анализа спектров оптического поглощения определены энергии прямых и непрямых оптических межзонных переходов до и после  $\gamma$ -облучения. Показано, что по мере накопления дозы  $\gamma$ -облучения в области 0–25 Mrad монокристаллами  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  наблюдается рост энергий прямых и непрямых разрешенных оптических переходов от значений  $E_{\text{gd}} = 2.06$  eV и  $E_{\text{gi}} = 1.90$  eV при  $D = 0$  Mrad, до  $E_{\text{gd}} = 2.11$  eV и  $E_{\text{gi}} = 1.98$  eV при  $D = 25$  Mrad для кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $E_{\text{gd}} = 2.32$  eV и  $E_{\text{gi}} = 2.27$  eV при  $D = 0$  Mrad до  $E_{\text{gd}} = 2.35$  и  $E_{\text{gi}} = 2.32$  eV при  $D = 25$  Mrad для кристаллов  $\text{TlInS}_2$ . Наблюдается уменьшение коэффициента пропускания при дозах от 0 до 5 Mrad и дальнейший рост коэффициента пропускания при дозе облучения  $D = 25$  Mrad.

**Ключевые слова:** слоистые кристаллы,  $\gamma$ -облучение, оптическое поглощение.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48194.324-18

### Введение

$\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  являются полупроводниковыми кристаллами, имеющими предельно анизотропную слоистую структуру, при низких температурах являются несобственными сегнетоэлектриками, обладают несоизмеримой сверхструктурной фазой. Выше комнатной температуры кристаллы испытывают фазовый переход в суперионное состояние. Эти качества делают соединения  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  перспективными материалами для применения в качестве активных элементов в электронных и оптоэлектронных приборах в качестве источников излучения, модуляторов, элементов памяти и нелинейных оптических переключателей. Благодаря большой плотности, наличию тяжелых атомов таллия эти соединения являются перспективными материалами для детектирования жесткого радиационного излучения [1–8].

Соединения  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  при комнатной температуре являются моноклинными и описываются пространственной группой  $C2c \equiv C_{2h}^6$ . Элементарная ячейка состоит из  $Z = 16$  формульных единиц (два слоя), но в силу базоцентрированности элементарной ячейки примитивная ячейка содержит  $Z = 8$  формульных единиц. Основной структурной единицей является тетраэдрический комплекс  $\text{In}_4\text{S}_{10}$ , в свою очередь состоящий из четырех элементарных  $\text{InS}_4$ -тетраэдров. Комплексы  $\text{In}_4\text{S}_{10}$  связаны между собой общими атомами серы (селена) и объединены в квазидвумерную сеть в плоскости  $ab$ . Ионы таллия занимают тригонально-призматические пустоты, образующиеся между  $\text{InS}_4$ -комплексами. Два слоя элементарной ячейки повернуты

относительно друг друга на  $90^\circ$  и связаны операцией инверсии.

Благодаря близости энергий прямых и непрямых зон эти кристаллы относятся к полупроводникам со смешанными типами краевого поглощения, что является следствием слабости сил осцилляторов, ответственных за эти переходы. Теоретический расчет зонной структуры этих соединений показал, что вершина валентной зоны формируется за счет волновых функций Se:  $4p$  и Tl:  $6s$ , в то время как дно зоны проводимости состоит из Tl:  $6p$ -, Ga:  $4s$ - и Se:  $4s$ -состояний, которые показывают слабое отделение непрямой зоны [9,10]. Максимум валентной зоны лежит в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна, в то время как положение минимума зоны непрямых состояний, спорно. Минимум зоны непрямых состояний был найден теоретически в различных направлениях ( $\Gamma$ -Y) или (L-Z) линий в зависимости от расчетных приближений. Согласно [9,10], прямые и непрямые зоны разделены энергетически всего на 90 meV ( $\Gamma$ -Y); согласно работе [10], это энергетическое различие составляет 100 meV ( $\Gamma$ -Y); в [11] — 50 meV ( $\Gamma$ -Y); согласно [12], 10 meV (L-Z). Авторы [9] в расчетах учли спин-орбитальное взаимодействие и в направлениях ( $\Gamma$ -Y) и (L-Z) было установлено, что минимумы непрямых состояний энергетически перекрываются.

В работах [3–7] из спектров оптического поглощения получены следующие значения для прямых и непрямых оптических переходов:  $E_{\text{gd}} = 2.08$ – $2.23$  eV и  $E_{\text{gi}} = 1.83$ – $2.13$  eV соответственно. Такой разброс данных по энергетическому положению краевого поглощения связан, по всей видимости, с наличием поли-

типных модификаций, характерных для этих кристаллов [8,9].

Целью настоящей работы является изучение особенностей оптических свойств кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ , подвергнутых радиационному воздействию  $\gamma$ -квантами дозами 1–25 Mrad, в области края фундаментального поглощения, а также установить возможность конструкции датчика радиационного излучения с оптической регистрацией накопленной дозы.

## Эксперимент

Монокристаллы  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  были выращены модифицированным методом Бриджмена, исходные компоненты в стехиометрическом составе погружались в кварцевые ампулы, откачанные до  $10^{-5}$  Torr. Ампула вводилась в двузонную печь, которая нагревалась до температуры плавления кристалла. Температурный градиент составлял 25 К/см. Расплав выдерживался в печи не менее 8 h вплоть до полной гомогенизации расплава, затем перемещался со скоростью 2 mm/h. Используемые при измерениях кристаллы были отколоты из центральной части слитка, имели темно-красный и желтый цвета и легко откалывались на тонкие пластинки, перпендикулярные оси *c*. Полученные образцы кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  не имели трещин и пустот на поверхности. Химический состав полученных образцов проверялся при помощи дисперсивного спектроскопического анализатора JSM-600. Толщины образцов, отобранных для измерения спектров пропускания, варьировались в области 10–200  $\mu\text{m}$ .

Спектры оптического поглощения были получены при измерениях прохождения светового пучка перпендикулярно плоскости скола в неполяризованном свете. Измерения спектров отражения и пропускания выполнены в спектральной области 400–1100 nm на одних и тех же образцах до и после  $\gamma$ -облучения при помощи спектрометра UV-1201. Разрешение спектрометра составляло 5 nm.

Образцы подвергались облучению на радиационно химической установке (РХУНД-20000). Источником излучения служил  $^{60}\text{Co}$ , энергия кванта составляла  $\approx 1$  MeV (1.17 и 1.33 MeV), облучение производилось при комнатной температуре. Необходимые дозы облучения накапливались путем последовательной выдержки на одном и том же образце и составляли 1, 2, 5 и 25 Mrad.

## Результаты и обсуждение

В спектральной области 1.8–2.4 eV были измерены спектры пропускания и отражения кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  сначала до облучения, затем после облучения дозами  $D_\gamma = 1, 2, 5$  и 25 Mrad.

Спектры пропускания кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  приводятся на рис. 1. Как видно из рисунка, в области

прозрачности кристаллов (1.8 eV) при дозах облучения 1, 2 и 5 Mrad наблюдается уменьшение коэффициента пропускания в 5 раз (рис. 2). Дальнейший рост

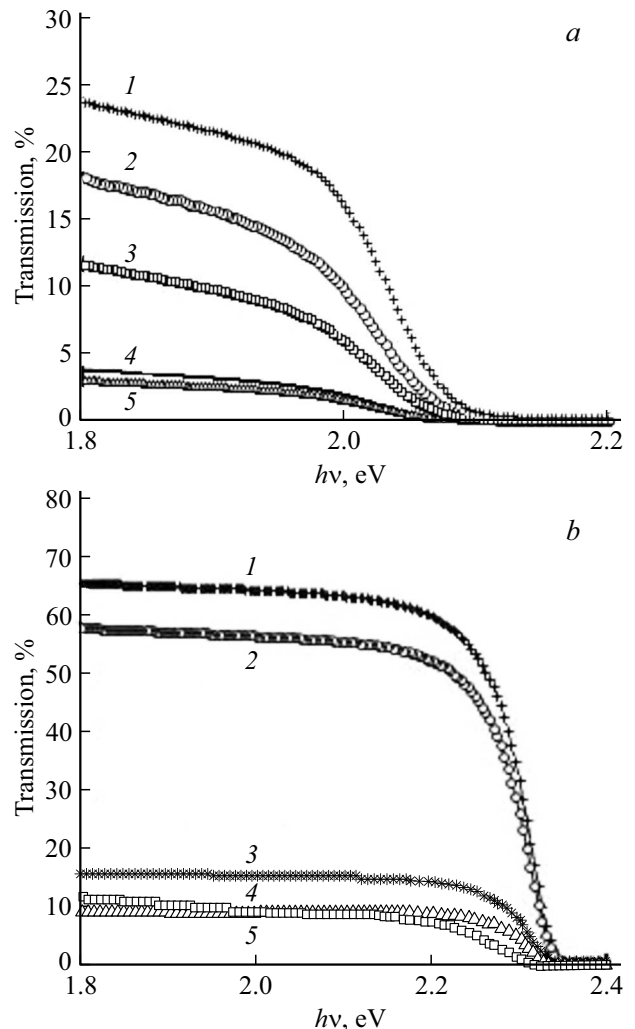


Рис. 1. Спектры пропускания кристаллов  $TlGaSe_2$  (a) и  $TlInS_2$  (b), подвергнутых различным дозам  $\gamma$ -облучения при 300 K, кривые 1 — 25; 2 — 0; 3 — 5; 4 — 1; 5 — 2 Mrad.

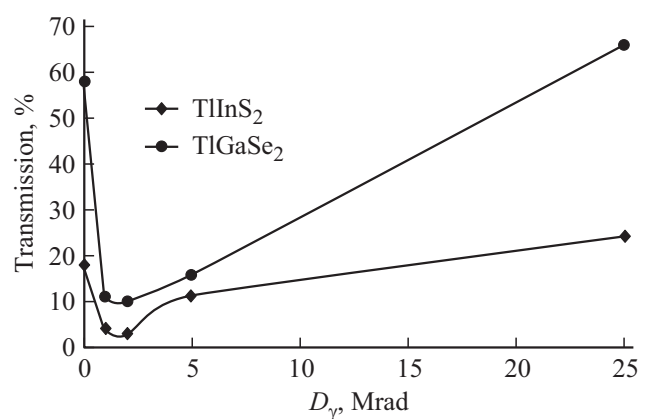
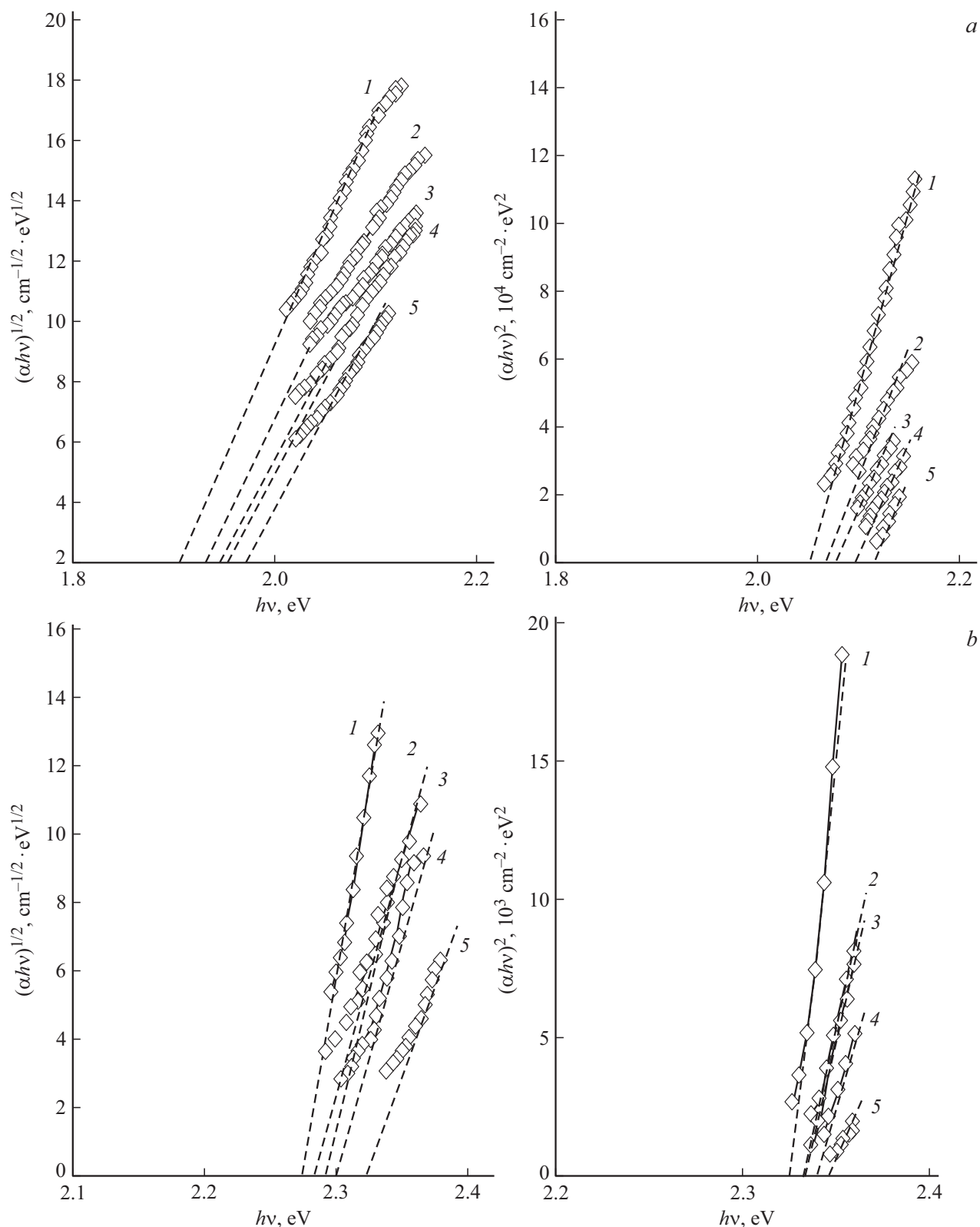


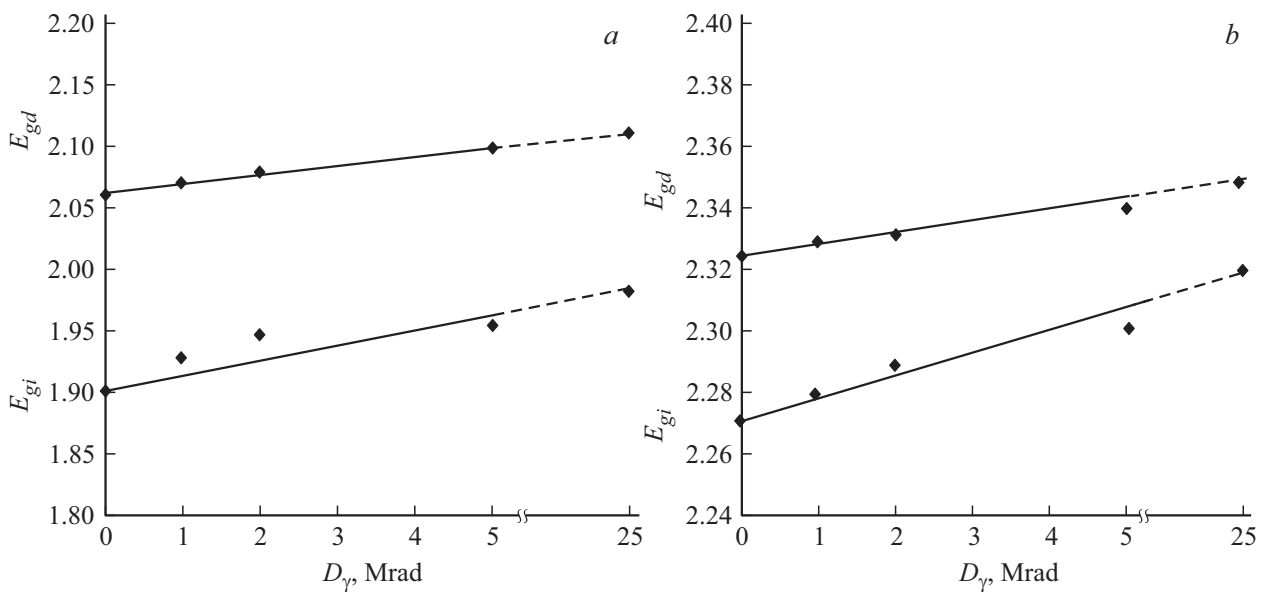
Рис. 2. Дозовая зависимость коэффициента пропускания кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  в области прозрачности (1.8 eV).



**Рис. 3.** Спектры оптического поглощения для прямых  $(\alpha hv)^2$  и непрямых  $(\alpha hv)^{1/2}$  разрешенных переходов для кристаллов  $\text{TiGaSe}_2$  (a) и  $\text{TlInS}_2$  (b) при различных дозах  $\gamma$ -облучения при 300 К, кривые 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 5; 5 — 25 Mrad.

дозы облучения до 25 Mrad приводит к восстановлению прозрачности образцов, т.е. коэффициент пропускания

кристаллов оказывается приблизительно равным коэффициенту пропускания образцов до облучения.



**Рис. 4.** Энергия прямых и непрямых оптических переходов в зависимости от дозы облучения для кристаллов  $TiGaSe_2$  и  $TlInS_2$ .

Коэффициент поглощения был рассчитан при помощи соотношения

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left( \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (1)$$

где  $d$  — толщина образца,  $T$  — коэффициент пропускания,  $R$  — коэффициент отражения.

Спектры отражения были измерены от свежесколотых поверхностей кристаллов при условии  $ad \gg 1$ . Толщина образцов была измерена по интерференционным полосам в области прозрачности кристаллов вдали от края фундаментального поглощения. Были измерены длины волн соседних максимумов интерференционных полос  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , толщина образцов измерялась по формуле

$$D = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)}. \quad (2)$$

Коэффициенты преломления  $n$  кристаллов были определены из спектров отражения в длинноволновой области спектра и имели значения  $n = 2.82$  для  $TiGaSe_2$  и  $n = 2.58$  для  $TlInS_2$ .

Толщины измеряемых образцов  $TiGaSe_2$  и  $TlInS_2$  составляли  $d \sim 300$  мкм. Коэффициент поглощения большинства полупроводников в области фундаментального поглощения определяется из соотношения

$$ahv = B(hv - E_g)^n. \quad (3)$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $n$  — постоянная, и в зависимости от механизма поглощения может принимать следующие значения:  $1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$  и  $3$ . В высокоэнергетической области спектра  $n = 1/2$ , что соответствует непрямому разрешенным переходам,  $n = 3/2$  — запрещенным прямым переходам, в низкоэнергетической области спектра  $n = 2$  соответствует

разрешенным прямым переходам,  $n = 3$  — непрямому запрещенным переходам.

Зависимости  $(ahv)^2$  и  $(ahv)^{1/2}$  от энергии фотонов при различных дозах  $\gamma$ -облучения представлены на рис. 3. Значения энергий прямых и непрямых разрешенных переходов для кристаллов  $TiGaSe_2$  и  $TlInS_2$  найдены из результатов линейной экстраполяции экспериментальных данных к  $(ahv)^2 = 0$  и  $(ahv)^{1/2} = 0$ . На рис. 4 приводятся дозовые зависимости энергии прямых и непрямых оптических переходов. Как видно из рисунков, для обоих кристаллов наблюдается рост рассчитанных значений прямых и непрямых оптических переходов с ростом дозы  $\gamma$ -облучения.

Уменьшение коэффициента пропускания кристаллов  $TiGaSe_2$  и  $TlInS_2$  при сравнительно малых дозах облучения (до 5 Mrad) может быть связано с радиационно-стимулированным старением образцов, вызванным возникновением радиационно-стимулированных дефектов. Рост коэффициента пропускания образцов при росте дозы облучения до 25 Mrad, по всей видимости, связан с процессами, вызванными радиационным стимулированным отжигом образцов, а именно с активацией процесса миграции естественных дефектов, их самокомпенсацией под влиянием  $\gamma$ -облучения, что приводит к стабилизации слоистой структуры кристаллов. И, как следствие, происходит компенсация собственного акцепторного уровня с наведенным радиационным дефектом. По всей видимости, это и является причиной „просветления“ образцов при больших дозах радиации.

Наблюдаемый рост энергий разрешенных межзонных переходов при росте дозы облучения может быть вызван также процессами радиационного отжига. Аналогичные эффекты наблюдались в слоистых кристаллах  $GaSe$  и в кристалле с цепочечной структурой  $TlInSe_2$  [13–15]. Они

характерны для соединений этого класса, что, возможно, связано со слоистой структурой, наличием несоизмеримой сверхструктуры, которая склонна к перестройке при внешних воздействиях [1,8].

## Заключение

В спектральной области 1.8–2.4 eV исследованы спектры оптического пропускания кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  в области края фундаментального поглощения, подвергнутых различным дозам  $\gamma$ -облучения:  $D_\gamma = 1, 2, 5$  и 25 Mrad. Получены спектры оптического поглощения этих кристаллов, рассчитаны энергетические области для прямых и непрямых разрешенных переходов образцов. Показано, что с ростом дозы облучения энергии прямых и непрямых оптических переходов растут.

## Список литературы

- [1] Panich A.M., Sardarly R.M. // Physical Properties of the Low Dimensional  $\text{A}_3\text{B}_6$  and  $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_6^2$  Compounds. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 287.
- [2] Yee K.A., Albright A. // Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6474.
- [3] Haniyas M., Anagnostopoulos A., Kambas K., Spiridelis J. // Mater. Res. Bull. 1992. V. 27. P. 25.
- [4] Kalomiros J.A., Kalkan N., Hania M., Anagnostopoulos A.N., Kambas K. // Solid State Commun. 1995. V. 96. P. 601.
- [5] Görbulak B., Duman S., Ateş A. // Czech. J. Phys. 2005. V. 55. P. 93.
- [6] Gasanly N.M. // J. Korean Phys. Soc. 2010. V. 57. P. 164.
- [7] Johnsen S., Liu Z., Peters J.A., Song S.J.-H., Peter C., Malliakas C.D., Cho N.K., Jin H., Freeman A.J., Wessels B.W., Kanatzidis M.G. // Chem. Mat. 2011. V. 23. P. 3120.
- [8] Sardarly R.M., Samedov O.A., Sadykhov I.S., Mardukhaeva E.I., Gabibov T.A. // Solid State Commun. 1991. V. 77. P. 453.
- [9] Borovoi N.A., Gololobov Y.P., Isaenko G.L., Stepanishchev N.B. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2367.
- [10] Orudzhev G., Shim Y., Wakita K., Mamedov N., Jafarova S., Hashimzade F. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 8182.
- [11] Kashida S., Yanadori Y., Otaki Y., Seki Y., Panich A.M. // Phys. Status Solidi A. 2006. V. 203. P. 2666.
- [12] Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. P. 68.
- [13] Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. // ФТТ. 2012. Т. 54. № 9. P. 1754.
- [14] Мадатов Р.С., Наджафов А.И., Тагиев Т.Б., Газанфаров М.Р., Мехрабова М.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 11. P. 2097.
- [15] Абдуллаев Г.Б., Абасова А.З., Гаршков А.М., Заитов Ф.А., Стафеев В.И., Салаев Э.Ю., Шаляпина Г.М. // ФТТ. 1982. Т. 16. № 6. P. 1136.