

# Оптические свойства твердых растворов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

© И.В. Боднар<sup>†</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 4 апреля 2007 г. Принята к печати 6 июня 2007 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены крупноблочные кристаллы тройных соединений  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и их твердых растворов. На полученных кристаллах исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения. По измеренным спектрам определена ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) и построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что  $E_g$  с составом  $x$  изменяется нелинейно. Используя диэлектрическую модель Ван Вехтена и Бергштрессера, а также модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона проведен теоретический расчет зависимости  $E_g(x)$ .

PACS: 78.20.Ci, 78.30.Er, 71.20.Nr, 81.05.Hd

## 1. Введение

Соединения  $\text{AgGaSe}_2$  и  $\text{AgInSe}_2$  относятся к большому классу тройных соединений типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , которые кристаллизуются в структуре халькопирита (пространственная группа  $D_{2d}^{12}$ ) и являются электронно-химическими аналогами бинарных соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$  [1,2]. Указанные соединения обладают высоким коэффициентом поглощения и прямыми межзонными переходами, что делает их перспективными материалами для изготовления высокоэффективных фотопреобразователей естественного излучения, светодиодов линейно поляризованного излучения, инжекционных лазеров, работающих в широком диапазоне длин волн [3–5]. Наличие двулучепреломления и изотропной точки в таких соединениях позволяет использовать их в качестве узкополосных фильтров [6,7], а также для удвоения частоты и трехчастотного смещения [8–10]. Хотя свойства соединений  $\text{AgGaSe}_2$  и  $\text{AgInSe}_2$  изучены достаточно хорошо, в то же время твердые растворы на их основе изучены слабо [7–9,11].

Цель данной работы — исследование оптических свойств соединений  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы тройных соединений  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный вариант метода Бриджмена) в соответствии с построенной нами ранее диаграммой состояния системы  $\text{AgInSe}_2\text{—AgGaSe}_2$  [12]. Исходными веществами для синтеза служили элементарные компоненты (серебро, галлий, индий и селен чистотой более 99,999%). Металлические компоненты помещали в графитизированные конусообразные кварцевые лодочки, которые располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находился селен, взятый с избытком от стехиометрии, необходимым для создания равновесного

давления его паров над расплавом. Откаченную и запаянную ампулу располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, что лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне, где температуру в течение  $\sim 3$  ч устанавливали на 20 К выше температуры плавления соединения или температуры ликвидуса соответствующего состава твердого раствора. Температуру „холодной“ зоны повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до 850 К. В указанных условиях ампулу выдерживали в печи  $\sim 2$  ч для протекания химической реакции между металлическими компонентами и парами селена. Для полноты протекания этой реакции температуру „холодной“ зоны с той же скоростью повышали до 920 К и снова выдерживали 1 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры в „горячей“ зоне со скоростью  $\sim 2$  К/ч до 950–1000 К и при этой температуре осуществляли гомогенизирующий отжиг образовавшихся кристаллов. Полученные после отжига слитки были крупноблочными с максимальным размером отдельных блоков  $7 \times 4 \times 3$  мм.

Равновесность соединений и гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на автоматический управляемый с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для измерений готовили путем растирания кристаллов и последующей запрессовкой их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений в образцах, возникших при растирании кристаллов, проводили их отжиг при 650 К в течение 3 ч.

Состав выращенных кристаллов определяли по параметрам элементарной ячейки, рассчитанным методом наименьших квадратов, исходя из выполнения для твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  закона Vegarda [12].

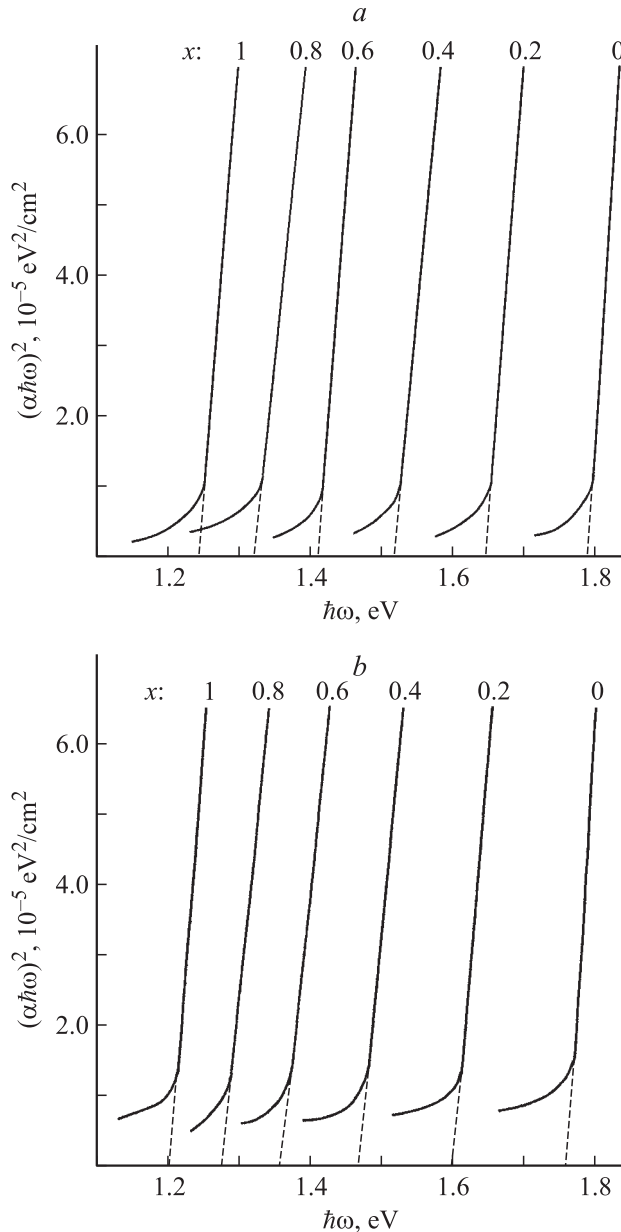
Спектры пропускания в области края собственного поглощения регистрировали на спектрофотометре „Сару-500“ при 800 и 295 К в области длин волн 0.5–2.0 мкм. Для проведения указанных измерений из полученных слитков вырезали монокристаллические

<sup>†</sup> E-mail: chemzav@bsuir.unibel.by

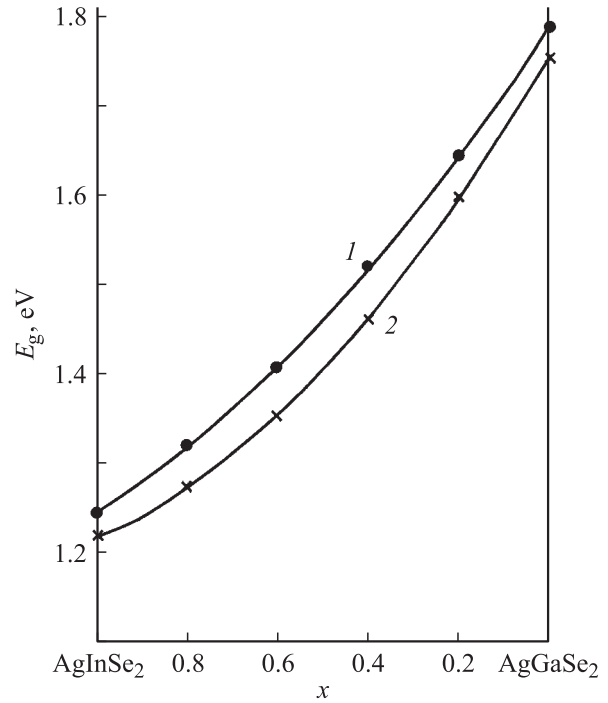
блоки, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин  $\sim 20$  мкм. Непосредственно перед измерениями образцы подвергали обработке в травителе состава  $\text{Br}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:3$  для снятия нарушенного поверхностного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов.

### 3. Результаты и их обсуждение

Данные рентгеновских исследований показали, что тройные соединения  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  и их твердые растворы кристаллизуются в структуре халькопирита.



**Рис. 1.** Спектральные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от  $\hbar\omega$  для кристаллов тройных соединений  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  при температуре, К: *a* — 80, *b* — 295. Значения атомной доли In *x* указаны на рисунках.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  при температуре, К: 1 — 80, 2 — 295. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет (2).

О равновесности соединений и гомогенности твердых растворов судили по разрешению высокоугловых линий ( $2\theta > 60^\circ$ ) на дифрактограммах.

По зарегистрированным спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [13]:

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

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина образца,  $T$  — пропускание,  $R$  — коэффициент отражения, который для разных  $x$  равен 0.25–0.27.

Известно [2], что тройные соединения типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  являются материалами с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны  $E_g$  для них определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона  $\hbar\omega$  до пересечения с осью абсцисс. Указанные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от  $\hbar\omega$  представлены на рис. 1.

Полученные нами значения  $E_g$  для соединения  $\text{AgInSe}_2$  составляют 1.244 (80 К) и 1.220 эВ (295 К), для соединения  $\text{AgGaSe}_2$  — 1.788 (80 К) и 1.756 эВ (295 К), что удовлетворительно согласуется с данными [2,14–16]. Температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны  $(\partial E_g/\partial T)$  равны  $0.9 \cdot 10^{-4}$  и  $1.9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для

$\text{AgInSe}_2$  и  $\text{AgGaSe}_2$  соответственно. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  представлены на рис. 2. Видно, что изменение  $E_g$  с составом  $x$  при 80 и 295 К имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных тройными соединениями типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  [10,17–19].

Для твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  нелинейность в изменении  $E_g(x)$  приближенно может быть описана квадратичной зависимостью следующего вида:

$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2, \quad (2)$$

где  $E_A$  и  $E_B$  — ширина запрещенной зоны тройных соединений  $\text{AgInSe}_2$  и  $\text{AgGaSe}_2$ ;  $c$  — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости  $E_g$  для среднего состава ( $x = 0.5$ ), определяемый соотношением

$$c = 4\Delta E_g(x = 0.5), \quad (3)$$

где

$$\Delta E_g = \frac{E_A + E_B}{2} - E_g(x = 0.5).$$

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  при 80 и 295 К аналитически описываются следующими функциями:

$$E_g^{295}(x) = 1.220 + 0.209x + 0.326x^2,$$

$$E_g^{80}(x) = 1.244 + 0.328x + 0.216x^2. \quad (4)$$

Здесь  $E_g$  — в эВ.

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение  $E_g(x)$  от линейности. Обычно для его объяснения используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштрессера [20] и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [21]. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении  $E_g(x)$  от линейности в твердых растворах играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. Авторы второй модели считают, что это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля.

Обе модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , так и на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ .

Рассчитанные значения  $E_g$  по соотношению (2) на рис. 2 показаны сплошными линиями. Видно, что между расчетными и экспериментальными величинами имеется хорошее согласие.

## 4. Заключение

Направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный вариант) выращены крупноблочные кристаллы  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ . По спектрам пропускания в области края фундаментального поглощения при 80 и 295 К определена ширина запрещенной зоны тройных соединений  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и их твердых растворов. Установлено, что ширина запрещенной зоны для твердых растворов  $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  в зависимости от состава твердого раствора (величины  $x$ ) изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

## Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon Press, N. Y., 1975).
- [3] Т. Коутс, Д. Микин. *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики* (М., Мир, 1988).
- [4] K.W. Mitchell. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **12**, 401 (1982).
- [5] G.D. Boyd, H.M. Kasper, J.Y. McFee, F.D. Storz. *IEEE J. Quant. Electron.*, **8**, 900 (1972).
- [6] N. Yamamoto, H. Takehara, H. Horinaka, T. Miyauchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1397 (1986).
- [7] Yu. Andreev, P. Geiko, V. Voevodin, P. Geiko, A. Gusamov. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39S**, 94 (2000).
- [8] Ю.М. Андреев, И.С. Батулин, П.П. Гейко, А.И. Гусамов. *Квант. электрон.*, **29**, 66 (1999).
- [9] P.G. Schunemann, S.D. Setzler, T.M. Pollak. *J. Cryst. Growth*, **211**, 257 (2000).
- [10] N. Yamamoto, A. Mouri, M. Setoyama, H. Horinaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 2513 (1989).
- [11] S.-R. Hahn, W.-T. Kim. *Phys. Rev. B*, **27**, 5129 (1983).
- [12] И.В. Боднар. *Неорг. матер.*, **40**, 1049 (2004).
- [13] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [14] R. Bacewicz, J.R. Durrant, T.F. Ciczek, S.K. Deb. *Ternary and Multinary Compounds* (Pittsburg, N. Y., 1987).
- [15] J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper, L.M. Shiavone. *Phys. Rev. B*, **7**, 4485 (1973).
- [16] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper. *J. Appl. Phys.*, **43**, 2469 (1972).
- [17] И.В. Боднар. *ЖНХ*, **47**, 1947 (2002).
- [18] M. Sugiyama, N. Mitani, K. Yoshino, T. Ikari, H. Nakanishi, S.F. Chichibu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39S**, 96 (2000).
- [19] И.В. Боднар, В.А. Иванов, В.А. Гайсин, Б.С. Куликин. *Опт. и спектр.*, **82**, 430 (1997).
- [20] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. *Phys. Rev. B*, **1**, 3351 (1970).
- [21] R. Hill. *J. Phys. C*, **7**, 521 (1974).

Редактор Т.А. Полянская

## Optical properties of the $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ solid solutions

*I.V. Bodnar*

Department of Chemistry, Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belorussia

**Abstract** Large-block crystals of  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  ternary compounds and their solid solutions have been grown by directional crystallization of the melt. Transmission spectra of the grown crystals in the intrinsic absorption edge region were investigated. Band gap width ( $E_g$ ) and its concentration dependence have been determined on the measured spectra. It is established, that  $E_g$  changes nonlinearly vs composition  $x$ . Theoretical calculation of  $E_g(x)$  dependence has been carried out using Van Vechten's and Bergshtrasser's dielectric model as well as Hill's and Richardson's pseudopotential one.