

PHYSICAL SCIENCES

OPTICAL ABSORPTION EDGE OF $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ SINGLE CRYSTALS AND THE EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THEIR BANDGAP

Gasanov N.,

phd in physics, associate professor, leading researcher at the Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan

Khallokov F.,

phd in physics, Head of the Department of Biophysics and Information Technology in Medicine, Bukhara Medical Institute named after Abu Ali ibn Sino, Bukhara, Uzbekistan

Ismailova P.,

phd in physics, associate professor, head of laboratory at the Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan

Umarov S.,

doctor of physical sciences, professor of the Department of Biophysics and information technology in medicine, Bukhara Medical Institute named after Abu Ali ibn Sino, Bukhara, Uzbekistan

Hadjiyeva A.,

researcher at the Institute of Physics of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan

Huseynova K.,

phd in physics, teacher of the department "Physics and its Teaching Methodology", Sumgayit State University, Sumgayit, Azerbaijan

КРАЙ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ШИРИНУ ИХ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Гасанов Н.З.

кандидат физических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института Физики Министерства науки и образования, Баку, Азербайджан

Халлоков Ф.К.

кандидат физических наук, заведующий кафедрой Биофизики и информационных технологий в медицине Бухарского медицинского института имени Абу Али ибн Сино, Бухара, Узбекистан

Исмаилова П.Г.

кандидат физических наук, доцент, руководитель лаборатории Института Физики Министерства науки и образования, Баку, Азербайджан

Умаров С.Х.

доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры Биофизики и информационных технологий в медицине Бухарского медицинского института имени Абу Али ибн Сино, Бухара, Узбекистан

Гаджиева А.А.

научный сотрудник Института Физики Министерства науки и образования, Баку, Азербайджан

Гусейнова К.М.

кандидат физических наук, преподаватель кафедры «Физика и методика ее преподавания» Сумгаитского Государственного Университета, Сумгаит, Азербайджан
<https://doi.org/10.5281/zenodo.10515000>

Abstract

The effect of partial substitution of indium atoms by ytterbium atoms (0.5 and 1 mol%) on the band gap of TlInS_2 single crystals irradiated with electrons with an energy of 2 MeV and a fluence of up to $1 \cdot 10^{16}$ el/cm² has been studied. The band gap from the measured absorption spectra at room temperature was determined using the Tauc method. It was found that electron irradiation leads to a decrease in the band gap in all $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ crystals studied. In the range of 77–200 K, the temperature dependence of the exciton absorption band in TlInS_2 and $\text{TlIn}_{0.995}\text{Yb}_{0.005}\text{S}_2$ single crystals was studied.

Аннотация

Исследовано влияние частичного замещения атомов индия атомами иттербия (0,5 и 1 мол%) на ширину запрещенной зоны монокристаллов TlInS_2 , облученных электронами с энергией 2 МэВ и флюенсом до $1 \cdot 10^{16}$ эл/см². Ширина запрещенной зоны из измеренных спектров поглощения при комнатной температуре определена по методике Тауца. Установлено, что электронное облучение приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны во всех исследованных кристаллах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$. В диапазоне 77–200 К изучена температурная зависимость экситонной полосы поглощения в монокристаллах TlInS_2 и $\text{TlIn}_{0.995}\text{Yb}_{0.005}\text{S}_2$.

Keywords: semiconductor, rare earth element, exciton, band gap, electron irradiation.

Ключевые слова: полупроводник, редкоземельный элемент, экситон, ширина запрещенной зоны, электронное облучение.

Введение

Последнее время проводится интенсивный поиск новых сложных полупроводниковых материалов, в составе которых частичная замена одного или нескольких элементов позволили бы модифицировать и управлять их характеристиками и свойствами [1]. Монокристалл TlInS_2 является одним из таких многокомпонентных широкозонных полупроводников, в которых можно заменить часть атомов индия другими атомами (например, иттербием) [2]. Возможность изменения состава полупроводника TlInS_2 позволяет регулировать его электрофизические, фотоэлектрические, оптические и другие свойства. Одной из важных характеристик полупроводника является ширина запрещенной зоны E_g , которая может меняться из-за наличия примесей и дефектов структуры, а также из-за внешних воздействий (температура, давление, облучение, деформация).

Край оптического поглощения TlInS_2 исследован, например, в [3] и при комнатной температуре установлено сосуществование непрямых E_{gi} и прямых E_{gd} переходов ($E_{gi} = 2,29$ эВ, $E_{gd} = 2,32$ эВ), а также их изменение после гамма-облучения дозой $D = 25$ Мрад ($E_{gi} = 2,32$ эВ, $E_{gd} = 2,38$ эВ). В [4] исследованы спектральные и оптические параметры монокристаллов TlInS_2 с помощью спектрофотометрических измерений коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне длин волн 200–2500 нм и для прямой и непрямой запрещенной зоны получены, соответственно, значения 2,340 и 2,258 эВ.

В [5] показано, что в TlInS_2 и твердых растворах $\text{TlIn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$ E_g уменьшается с увеличением температуры от 77 до 290 К, а замещение части атомов индия атомами хрома в пределах его растворимости также приводит к уменьшению E_g .

При изготовлении приборов, использующих светочувствительность TlInS_2 , имеются трудности в связи с наличием большого количества примесей и неконтролируемых собственных дефектов различного типа. Поэтому изучение влияния таких дефектов, в том числе полученных в результате радиационного облучения, на физические свойства TlInS_2 имеет большой практический интерес. На примере этого материала возможно также изучить зависимость влияния электронного облучения на свойства полупроводниковых твердых растворов со сложным составом.

На основе изучения фазовых диаграмм и структурных данных [6–9] для исследования влияния облучения на свойства кристаллов нами выбраны наряду с TlInS_2 также однофазные соединения $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ [2]. Анализ публикаций [3,4,10] позволил принять решение облучать образцы электронами с энергией 2 МэВ.

Цель настоящей работы – исследование влияния электронного облучения на ширину запрещенной зоны E_g кристаллов TlInS_2 и $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$, и изучение температурной зависимости края оптического поглощения в них.

Экспериментальные методы

Исследованные монокристаллы полупроводниковых соединений TlInS_2 и $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ синтезировали путем прямого сплавления компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, затем выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера. Образцы скалывали от монокристаллического слитка, их примерные размеры были $8 \times 5 \times 1$ мм³.

Для определения E_g были исследованы спектры оптического поглощения выращенных монокристаллов до и после облучения быстрыми электронами. Облучение образцов осуществлялось на ускорителе “Электроника У-003” электронами с энергией 2 МэВ и плотностью тока пучка 0,375 мкА/см². Энергия электронов была выбрана исходя из плотности и толщины образца и определялась с использованием стандартного измерительного клина (P4701) Riso 2 Piece Aluminum (Бельгия) из алюминия. Образец устанавливали перпендикулярно направлению пучка электронов на расстоянии 0,4 м от развертки ускорителя и проводили облучение до флюенса электронов 1×10^{16} эл/см². Относительная погрешность определения плотности потока ускоренных электронов составляла не более 10%. Для предотвращения повышения температуры образца под действием радиации использовался вентилятор.

Спектры оптического поглощения при комнатной температуре снимались на спектрофотометре «Лямбда 35» (Перкин Элмер) в диапазоне длин волн 190–1100 нм, относительная погрешность измерений составляла 1 Å. При этом свет направлялся на образцы перпендикулярно слоям (параллельно кристаллографической оси *c*). E_g определяли по методике Тауца [11], экстраполяцией прямолинейных участков графиков зависимости $(\alpha h\nu)^2$ к оси энергий (α – коэффициент оптического поглощения).

Низкотемпературные исследования спектров оптического поглощения слоистых полупроводниковых кристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ проводились при помощи установки на основе двойного монохроматора МДР-6М и криостата «УТРЕКС» с автоматической стабилизацией температуры (точность стабилизации $\pm 0,01$ К). В качестве приемника излучения служил ФЭУ-100. Разрешение установки было не хуже 2 Å. Образцы для измерений скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок с толщиной от 20 до 80 мкм. Свет направлялся на образцы перпендикулярно слоям.

Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения монокристаллов $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{S}_2$ ($x = 0,005$ и $0,01$), из которых были найдены значения E_g при различных значениях флюенсов предварительного электронного облучения, представлены на рис. 1–4.

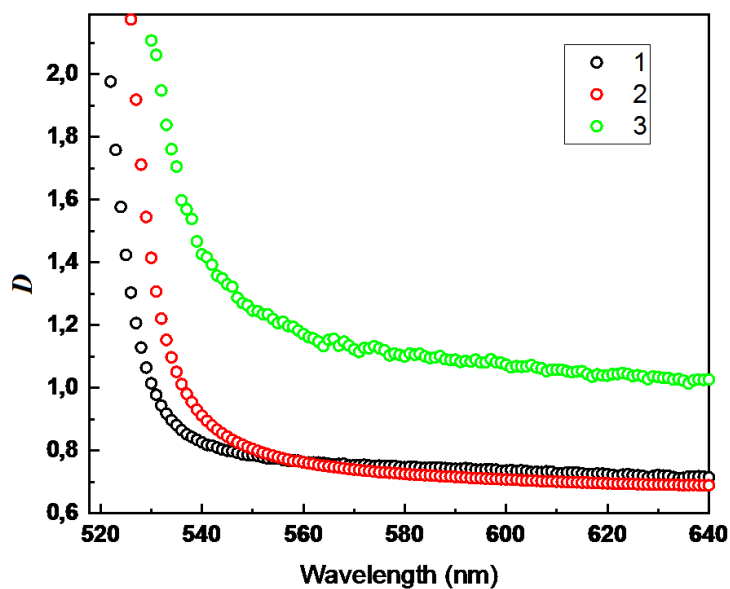


Рис. 1. Спектр поглощения монокристалла $TlIn_{0.995}Yb_{0.005}S_2$ при различных флюенсах, электрон/см²: 1) исходный, 2) $5 \cdot 10^{15}$, 3) $1 \cdot 10^{16}$.

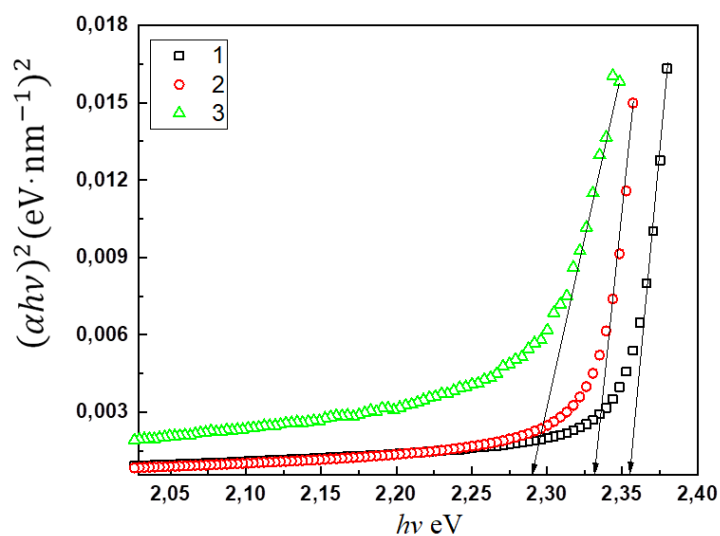


Рис. 2. Оптическая ширина запрещенной зоны монокристалла $TlIn_{0.995}Yb_{0.005}S_2$ в зависимости от энергии фотонов при различных флюенсах, электрон/см²: 1) исходный, 2) $5 \cdot 10^{15}$, 3) $1 \cdot 10^{16}$. $E_{g1}=2,358$ эВ, $E_{g2}=2,33$ эВ, $E_{g3}=2,29$ эВ.

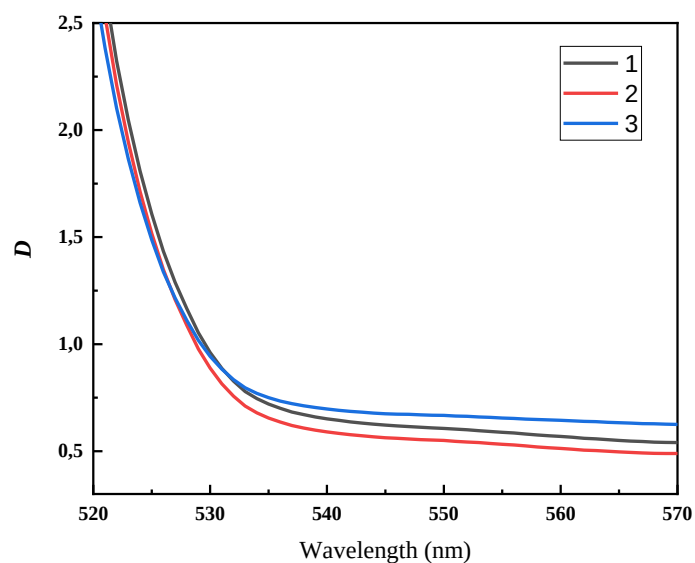


Рис. 3. Спектр поглощения монокристалла $TlIn_{0.99}Yb_{0.01}S_2$ при различных флюенсах, электрон/см²: 1) исходный, 2) $5 \cdot 10^{15}$, 3) $1 \cdot 10^{16}$.

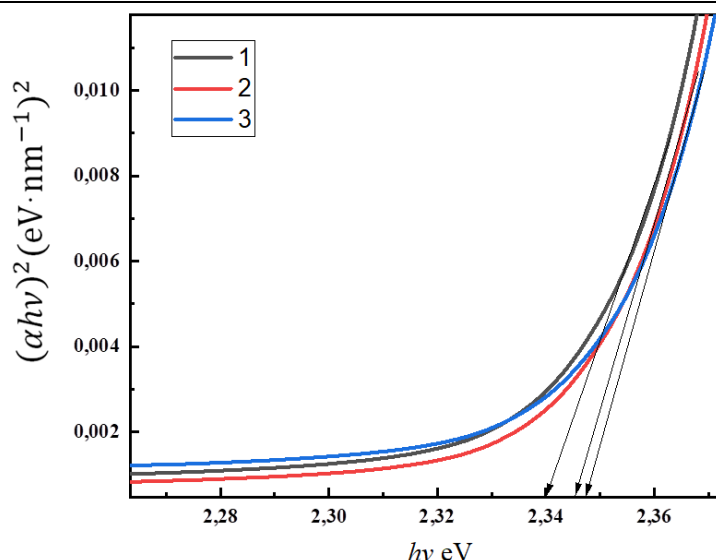


Рис. 4. Оптическая ширина запрещенной зоны монокристалла $TlIn_{0.99}Yb_{0.01}S_2$ в зависимости от энергии фотонов при различных флюенсах, электрон/см²: 1) исходный, 2) 5×10^{15} , 3) 1×10^{16} . $E_{g1}=2.340$ эВ, $E_{g2}=2.345$ эВ, $E_{g3}=2.347$ эВ.

В твердом растворе $TlIn_{1-x}Yb_xS_2$ часть атомов индия с ионным радиусом $r_u = 0,81 \text{ \AA}$ в кристалле $TlInS_2$ замещена атомами иттербия ($r_u = 0,92 \text{ \AA}$) [12], в результате чего параметр решетки должен увеличиваться.

Согласно расчетам зонной структуры, уменьшение расстояния между слоями должно вести к уменьшению E_g из-за расщепления потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, а сжатие отдельных слоев ведет к росту E_g . Когда матричный кристаллообразующий атом в кристалле замещается атомом, имеющим больший атомный размер, межатомное расстояние увеличивается, и E_g кристалла уменьшается. Поэтому увеличение расстояния между атомами внутри слоя в нашем случае должно приводить к уменьшению E_g , что мы и наблюдаем на эксперименте, от 2,363 эВ (в $TlInS_2$) до 2,340 эВ (в $TlIn_{0.99}Yb_{0.01}S_2$). Облучение быстрыми электронами вызывает уменьшение E_g , например, в $TlIn_{0.995}Yb_{0.005}S_2$ от 2,358 эВ до 2,290 эВ (рис. 2).

Уменьшение E_g в результате электронного облучения объясняется увеличением размера приповерхностных кристаллитов, то есть при воздействии быстрых электронов постоянная решетки изменяется, вызывая релаксацию остаточного напряжения. Напряжения возникают из-за наличия

вакансий и межузельных атомов [13]. Известно, что вакансии нарушают баланс притяжения и отталкивания между соседними плоскостями кристалла, что приводит к возникновению растягивающих напряжений. Поскольку постоянная решетки связана с однородной деформацией и напряжением вдоль определенной оси, преобладающая деформация растяжения увеличивает размер зерна с увеличением флюенса быстрых электронов.

В кристаллах $p-TlInS_2$ при облучении быстрыми электронами происходят процессы увеличения степени компенсации, а с ростом флюенса - упорядочение исходных неоднородных кристаллов вследствие «радиационного легирования».

В диапазоне температур 77–300 К исследован край оптического поглощения монокристаллов $TlIn_{0.995}Yb_{0.005}S_2$. Эксперимент показал, что с уменьшением температуры край поглощения сдвигается в сторону высоких энергий, а вблизи края собственного поглощения в температурном интервале 77–200 К наблюдается полоса поглощения, связанная с электронными переходами в прямое экситонное состояние. Определены энергии экситонных пиков при разных температурах, на основании чего рассчитан температурный коэффициент сдвига экситона в интервале 77–200 К. Он имеет отрицательный знак, как и для $TlInS_2$.

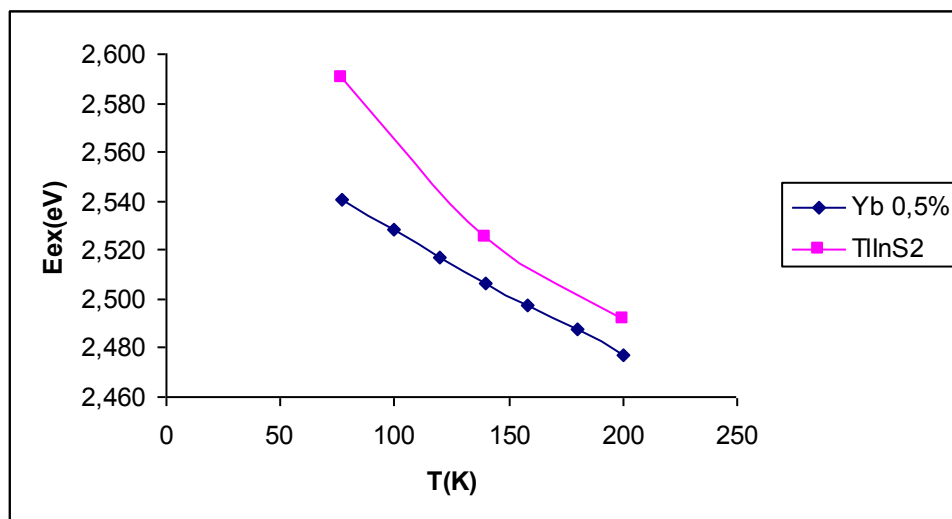


Рис. 5. Температурная зависимость энергетического положения максимума экситонной полосы поглощения в монокристаллах $TlInS_2$ и $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$.

На рис. 5 приведена температурная зависимость максимума экситонной полосы поглощения в спектре монокристалла $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$. Для сравнения здесь же приведена зависимость $E^{эк}(T)$ для $TlInS_2$. В результате частичного замещения ионов индия в $TlInS_2$ ионами иттербия коэффициент температурного сдвига этого экситонного пика меняется, например, в интервале 77–200 К для $TlInS_2$ $dE^{эк}/dT = -5,1 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, а для состава $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$ $dE^{эк}/dT = -2,0 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, т. е. существенно меньше.

Уменьшение ширины запрещенной зоны у соединения $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$ по отношению к $TlInS_2$ при температуре 77 К составляет 50 мэВ, для $TlInS_2$ $E^{эк} = 2,590$ эВ, а для $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$ – 2,540 эВ, т. е. если считать, что энергия связи экситона с температурой меняется незначительно, то замещение 0,5% атомов индия атомами редкоземельного элемента иттербия заметно уменьшает ширину запрещенной зоны монокристалла $TlInS_2$. Надо отметить также, что величина коэффициента поглощения в $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$ выше, чем в $TlInS_2$.

Заключение

Проведенные эксперименты позволили сделать вывод, что замещение части атомов индия атомами редкоземельного элемента иттербия способствует уменьшению ширины прямой запрещенной зоны в $TlInS_2$. При этом температурный коэффициент экситонного пика для состава $TlIn_{0,995}Yb_{0,005}S_2$ в диапазоне температур 77–200 К существенно уменьшается по сравнению с исходным $TlInS_2$.

Установлено, что облучение электронами энергией 2 МэВ и флюенсом до $1 \cdot 10^{16}$ эл/см² приводит к уменьшению E_g кристаллов $TlInS_2$ и $TlIn_{1-x}Yb_xS_2$.

Список литературы:

1. Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов. Кристаллофизика сложных полупроводников на основе соединений типа $TlB^{III}C_2^{VI}$, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы. АМЕА Хəбərлəri, Fizika və Astronomiya seriyası, 2017, №2, с.12-26.

2. Ф.М.Сеидов, Э.М.Керимова, Н.З.Гасанов. Фазовые равновесия в системе $TlInS_2$ – $TlYbS_2$ и электрические свойства кристаллов Tl_2InYbS_4 . Неорг. Матер., 2011, т.47, №12, с.1429–1432.

3. Сардарлы Р.М., Салманов Ф.Т., Алиева Н.А. Оптика и спектроскопия. 2019, т. 127, Вып. 3, с.420-424. 10.21883/OS.2019.09.48194.324-18

4. El-Nahassa M.M., Sallamb M.M., AbdAl-Wahab A.H.S. Optical and photoelectric properties of $TlInS_2$ layered single crystals. Current Applied Physics, 2009, vol. 9, p. 311–316.

5. Керимова Э.М., Гасанов А.И., Заманова А.К., Искендерова П.М. Материалы межд. конф. «Оптика полупроводников-2006». Ульяновск. 2006. С. 21.

6. Gasanly N.M. and Guler I. Int. J. Mod. Phys. B. World Scien. (Singapore). 2008. V. 2. P. 3931. 10.1142/s021797920804867x

7. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Алиев В.А. Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 231. 10.7868/S0023476114020234

8. Adamenko D., Say A., Martynyuk-Lototska I., Mys O., et. al. Phase Transit. 2020. V. 93, No. 9. P. 935.

9. Гасанов Н.З., Керимова Э.М., Сеидов Ф.М. и др. Известия НАН Азербайджана, сер. физ.-техн. и мат. наук. 2015, т.35, № 2, с.77.

10. Omar A., Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Temperature effects on the structural and optical properties of the $TlInSe_{2x}S_{2(1-x)}$ mixed crystals ($x=0.3$). J. Alloys and Comp. Elsevier. 2017, V. 724, P. 98-102. 10.1016/j.jallcom.2017.06.337

11. J.Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. Materials Research Bulletin, 1968, v.3, p.37–46. doi:10.1016/0025-5408(68)90023-8

12. Л.Т.Бугаенко, С.М.Рябых, А.Л.Бугаенко. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. Вестник МГУ, сер.2, Химия, 2008, т.49, №6, с.363-384.

13. Mathew JP., Varghese G., Mathew J. SOP Trans. Nano-Technol., 2014, v.1, №3, p.1.