

UOT. 621.315.592

**Cu₃In₅S₉ MONOKRİSTALINDA OPTİK UDMANIN
XÜSUSİYYƏTLƏRİ****L.H.HƏSƏNOVA, Ə.Z.MƏHƏMMƏDOV,
S.Ə.CAHANGİROVA, M.A.ASLANOV, R.S.CƏFƏRLİ**
Bakı Dövlət Universiteti
physics@bsu.az

Geniş temperatur və enerji intervalında udma əmsalı öyrənilmişdir. Udma əmsalının spektral asılılıqları çıxarılmışdır, bu asılılıqlardan Cu₃In₅S₉ monokristalının qadağan olunmuş zolağının eni təyin olunmuşdur, müəyyən edilmişdir ki, udma sərhədi Brilliyüen zonasının mərkəzində lokallaşmış, valent zolağının təpəsi və keçirici zonanın dibi dipol yaxınlaşmada $(\Gamma_3+\Gamma_4)^V$, $(\Gamma_2)^V$ və $(\Gamma_1)^C$ halları ilə formalaşır. Valent zolağının təpəsi kristallik sahə ilə cırılır.

Açar sözlər: Brilliyüen zonası, fononlar, izoelektron sıra, düz keçid, çəp keçid.

Geniş optik və temperatur intervalında optik udmanın tədqiqi yarımkeçiricilərin zona quruluşu və bir çox fiziki xassələri haqqında mühüm məlumat almağa imkan verir. Ona görə baxılan işdə yeni mürəkkəb yarımkeçirici birləşmə olan Cu₃In₅S₉ monokristalının udma spektri araşdırılmışdır. Cu₃In₅S₉ yarımkeçirici birləşməsi In₂S₃-CuInS₂ sisteminin əsasında alınan defekt struktura malik mürəkkəb yarımkeçirici birləşmələrdən biridir. Ərimə temperaturu 1350 °C-ə uyğundur.

Yavaş soyutma üsulu ilə Cu₃In₅S₉ birləşməsinin təkmil monokristalları göyərdilmişdir. Alınan kristallar layvari quruluşa malik olub, monoklin struktura kristallaşır, parametrləri $a=6.60$; $b=6.90$; $c=8.12$ Å; $\beta=89$; $z=1$. Lakin elektron mikroskopu onun səthində tetraedrləri aydın göstərmişdir [1]. Cu₃In₅S₉ monokristalının öyrənilməsi onun fotoelektrik və optik xassələrinə görə maraqlı kəsb etdiyini göstərmişdir [2].

İşdə 100-300 K intervalında müxtəlif temperaturalarda udma spektrləri təhlil olunmuşdur. Ölçmələr qalınlığı 70-100 mkm olan nümunələrdə aparılmışdır. Cu₃In₅S₉ monokristal layvarı quruluşa malik olduğundan istənilən qalınlıqlı nümunə ülgüclə kəsilir. Onların səthi təbii halda güzgü parıltısına malik olur, ona görə mexaniki yolla cilalanma və pardaxlanmaya ehtiyac qalmır. Udma spektrini çıxarmaq üçün müxtəlif nümunələrdə şəffaflıqlar ölçülmüş və onlara əsasən udma əmsalı hesablanaraq onun düşən işığın enerjisindən asılılığı çıxarılmışdır.

Müxtəlif temperaturalarda çıxarılmış udma spektrlərindən görünür ki, 300 K-də düşən işığın enerjisi artdıqca udma əmsalı müntəzəm artır və 1.34 eV və 1.45 eV enerjilərdə astanalar müşahidə olunur. Temperatur 100 K-ə qədər azaldıqda astanaların yerində maksimumlar alınır. Enerjinin böyük qiymətlərində udma əmsalı 10^3 sm^{-1} -ə qədər artır (şəkil 1). Şəkildən görüldüyü kimi 300 K temperaturda böyük enerjide müşahidə olunan astana temperatur 100 K-ə düşdükdə maksimuma çevrilir və bu maksimum 1.50 eV enerjiyə təvafüq edir.

$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalının fiziki xassələrinin yaxşı öyrənilməsinə baxmayaraq zona quruluşunun nəzəri hesablamaları yoxdur. Lakin udma sərhədi oblastında zona quruluşu haqqında müəyyən nəticələrə S_4^2 fəza qrupunda kristallaşan maddələr üçün aparılmış nəzəri-qrup tədqiqatlarının nəticələrindən istifadə etməklə gəlmək olar [3].

S_4^2 fəza qrupunda kristallaşan birləşmələr üçün kation alt qəfəsdə iki növ atomun, nizamlı kation vakansiyaların olması və C oxu boyunca qəfəsin tetraqonal sıxılması xarakterikdir. Göstərilən işdə nəzəri-qrup üsulu ilə S_4^2 fəza qrupuna daxil olan bir neçə birləşmənin elektron hallarının simmetriyası öyrənilmiş, valent zolağının təpəsini və keçirici zonanın dibini müəyyənləşdirən Brilliyen zonasının yüksək simmetriya nöqtələrində optik keçidlər üçün seçmə qaydası alınmışdır. Təcrübi nəticələrin və nəzəri qrup tədqiqatlarının birgə analizi, həmçinin bu nəticələrin baxılan maddənin izoelektron analogları ($A^{\text{III}} B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}} B^{\text{VI}}$) müqayisəsindən belə nəticə alınmışdır ki, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalında optik keçidlər Brilliyen zonasının mərkəzində baş verir, valent zolağının təpəsi keçirici zonanın dibini ($\Gamma_3+\Gamma_4$)^V və (Γ_2)^V və Γ_1^{C} halları ilə formalaşır. Valent zolağının təpəsi kristallik sahə ilə parçalanır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalının kation qəfəsalında iki növ atom var və tetraqonal ox boyunca sıxılma var ki, bu da həyəcanlanma yaradır.

Beləliklə, kristallik parçalanmaya iki amil təsir edir: kation qəfəsalında atomların psevdopotensialının fərqli olması və tetraqonal sıxılma.

Deyənlərə görə Brilliyen zonasının mərkəzində $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalında optik keçidlərin sxemini vermək olar (şəkil 1, b). $\Gamma_3+\Gamma_4=\Gamma_1$ optik keçidləri $E \perp C$ polyarizasiyasında, $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma_1$ keçidi isə $E \parallel C$ polyarizasiyasında reallaşır.

Yüksək temperatur oblastında məxsusi udma sərhədinin temperatur əmsalı $dE/dT=6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$ olmuşdur.

Məlumdur ki, ümumi halda yarımkeçiricilərdə qadağan olunmuş zonanın eninin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi qızma zamanı qəfəsin deformasiyası və yükdaşıyıcıların qəfəsin rəqsləri ilə (elektron-fonon, eksiton-fonon) qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir.

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_{e-f} \quad (1).$$

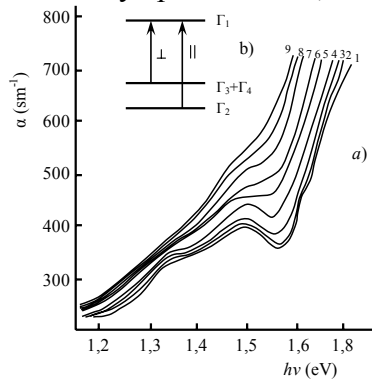
Birinci toplanan qəfəsin deformasiyası ilə əlaqədar olub, zonanın quruluşundan asılı olaraq həm müsbət, həm də mənfi ola bilər. $(dE/dT)_p$ əmsalı

qəfəsin genişlənməsi hesabına yaranıb, udma sərhədinin sürüşməsinə təyin edir, valent zolağının və keçirici zonanın deformasiya potensiallarının fərqi bərabərdir, dE/dT əmsalı ilə ciddi əlaqədar olub, udma sərhədinə təzyiğin təsirini təyin edir. Ona görə qəfəsin genişlənməsi ilə əlaqədar olan temperatur əmsalını $\frac{dE_g}{dT} = -\frac{\beta}{k} \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_p$ şəklində yazmaq olar. β -termik genişlənmə əmsalı, k -sıxılma əmsalıdır.

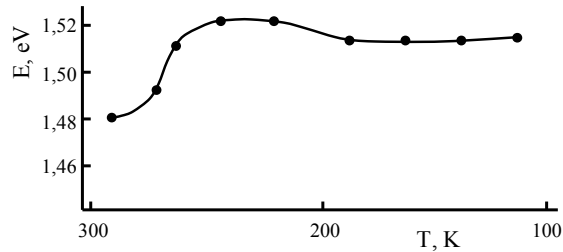
(1) tənliyində ikinci toplanan həmişə mənfiyədir.

Göstərilənləri təhlil edərək belə nəticəyə $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalının udma sərhədinin xətti dəyişdiyi və dE_g/dT əmsalının mənfi qiymət aldığı 100-300 K temperatur intervalında udma sərhədinin sürüşməsində elektron-fonon qarşılıqlı təsiri həlledici rol oynayır.

$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalında udma sərhədi 300 K-də 1.45 eV-a bərabərdir. 300-100 K intervalında məxsusi udma sərhədi xətti dəyişir (şəkil 1). 1.35 eV və 1.45 eV-da müşahidə olunan strukturlar isə temperaturdan zəif asılıdır. Şəkil 2-də ikinci maksimuma uyğun enerjinin temperaturdan asılılığı verilmişdir. Şəkildən görünür ki, 1.45 eV-a uyğun maksimumun vəziyyəti temperaturdan zəif asılıdır, bəzi temperatur oblastında isə dəyişir. Bir-birinə yaxın yerləşmiş iki strukturun əsas xəttin kristal sahənin təsiri ilə cırlaşması hesabına yaranır və enerji fərqi 100 K-də 0.14 eV-dur. Tetroqonal ox boyunca sıxılma hesabına yaranan kristallik cırlaşmanı $\Delta_{kr} = -\frac{3}{2}b \left(2 - \frac{c}{a} \right)$ düsturu ilə qiymətləndirmək olar [4]. Bu vaxt $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalının A^3B^5 izoelektron analoqunun tetro-qonal sıxılmasından istifadə olunur. Baxılan düsturda a və c qəfəsin parametrləri, $b-A^3B^5$ izo-elektron analoqunun valent zolağının təpəsinin deformasiya potensialıdır, $b=-1.7$ eV [5].



Şək. 1. Müxtəlif temperaturalarda $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalın udma əmsalının düşən şüanın enerjisindən asılılığı T , K. a) 1-100, 2-130, 3-160, 4-185, 5-220, 6-240, 7-260, 8-280, 9-300, b) $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalında Brillüen zonasının $\Gamma(000)$ nöqtəsində optik keçidlər.



Şək. 2. 1.45 eV-da müşahidə olunan maksimumun temperaturdan asılılığı.

Hesablanmış qiymət $\Delta_{kr} = 0,25 \text{ eV}$ olmuşdur. Fərq onunla izah olunur ki, üçqat birləşmələrdə kristallik cırılşmaya iki amil təsir edir: C oxu istiqamətində qəfəsin sıxılması və kation alt qəfəsin psevdopotensiallar fərqi. $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalında nizamlı kation vakansiyaları var ki, o kifayət qədər psevdopotensial fərqi yaradır. Tetroqonal ox boyunca qəfəsin sıxılması və kation alt qəfəsdəki psevdopotensiallar fərqi qiymətcə bərabər, işarəcə cırılşma yaradır. Deməli, təcrübi və nəzəri qiymətlərin fərqi kation alt qəfəsin atomlarının psevdopotensialının tetroqonal sıxılmaya təsiri ilə izah etmək olar.

Udma əmsalının böyük qiymətlərində $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ monokristalından hazırlanmış nümunələrin udma sərhədində iki meyl müşahidə olunur və udma

əmsalının enerjiden asılılığı $\alpha^2 \sim h\nu$ asılılığı ilə xarakterizə olunur. Deməli, bu oblast birfononlu çəp keçidlərlə interpretasiya olunur. Məlumdur ki çəp optik keçid oblastında udma əmsalının enerjiden asılılığı aşağıdakı düsturla xarakterizə olunur [4]:

$$\alpha = \frac{C}{h\nu} \left\{ \frac{(h\nu - E'_g - h\nu_f)^2}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_f}{kT}\right)} + \frac{(h\nu - E'_g + h\nu_f)^2}{\exp\left(-\frac{h\nu_f}{kT}\right) - 1} \right\} \quad (2)$$

Burada C -sabit, E_g^1 çəp optik keçidlərə uyğun qadağan olunmuş zolağın eni, $h\nu_f$ – fononun enerjisidir. Bir qayda olaraq bu parametrləri qiymətləndirmək üçün ölçmələr geniş temperatur intervalında aparılır. Alınmış təcrübi nəticələrin analizi göstərmişdir ki, müəyyən enerji oblastında nəticələr (1) tənliyi ilə xarakterizə oluna bilər. C sabiti 77 K-də uyğun əyrinin meyindən hesablanabilir, belə ki, bu temperaturda (1) tənliyi 2-ci toplananının qiyməti nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir. Meyldən tapılan qiymət $6.5 \times 10^4 \text{ sm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ olmuşdur. Temperatur 77 K-ə çatdıqda fononların enerjisi 0-a çevrilir. Yuxarı temperaturalarda udma əyrisində iki meyl müşahidə olunur.

Müxtəlif meyilli 2 xəttin absis oxu ilə kəsişməsinə uyğun enerji intervalının yarıməni fononların enerjisini verir. $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ üçün fononun enerjisi $h\nu_f = 0.014 \pm 0.002 \text{ eV}$ olmuşdur və enerjinin alınmış qiyməti kombinasiyon səpilmə spektrlərindən alınmış qiymətlə uyğunlaşır (110 sm^{-1}). Adətən, fononların enerjisi θ xarakterik temperaturu ilə ifadə edilir və o $h\nu_f = k\theta$ bərabərliyindən təyin olunur və $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9$ kristalı üçün 162 K olmuşdur. Qadağan olunmuş zolağın eni E_g isə düzxətli hissələrin absis oxu ilə kəsişmə nöqtələrinə uyğun enerjilərin cəminin yarısı kimi təyin edilir ($E_g = 1.46 \text{ eV}$). 77–300 K intervalında çəp keçid üçün təyin edilmiş qadağan olunmuş zolağın eninin temperatur əmsalı isə $dE_g/dT = -3.5 \times 10^{-4} \text{ eV/dər}$ olmuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Тагиров В.И., Гахраманов Н.Ф., Гусейнов А.Г. Новый класс тройных полупроводниковых соединений типа $A_3^I B_5^{III} C_9^{VI}$. Баку, 2001, с. 303.
2. Казым-заде А.Г., Гасанова Л.Г., Магомедов А.З., Джахангирова С.Э. Фотоэлектрические свойства структуры типа $CuIn_5S_8-CdSe$. АМЕА Хəбərləri, fiz.tiy. və texn. elm. ser., 2008, s. 266-268.
3. Гусейнова Д.А., Керимова Т.Г., Нани Р.Х. Оптические спектры и зонная структура монокристаллов $CdGa_2Se_4$ и $CdGa_2S_4$. ФТП, 1977, 11, № 6, с. 1135-1142.
4. Pollak F., Cardona M. Piezo-Electroreflectance in Ge, GaAs and Si// Phys.Rev., 1968, v.172, №3, p.816-837.
5. Willey I. Valence-band deformation potentials for the III V compounds// Sol.St.Comm 1970, v.8, №22, p.1865-1868.

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛАЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА $Cu_3In_5S_9$

Л.Г.ГАСАНОВА, А.З.МАГОММЕДОВ, С.А.ДЖАХАНГИРОВА,
М.А.АСЛАНОВ, Р.С.ДЖАФАРЛЫ

РЕЗЮМЕ

Исследован коэффициент поглощения в широком интервале энергии и температуры. Построены спектральные зависимости коэффициента поглощения. Определена ширина запрещенной зоны монокристалла $Cu_3In_5S_9$, установлено, что край собственного поглощения локализован в центре зоны Бриллюэна, вершина валентной зоны и дно зоны проводимости в дипольном приближении формируется состоянием $(\Gamma_3+\Gamma_4)^V$ и $(\Gamma_2)^V$ и Γ_1^C . Вершина валентной зоны расщеплена кристаллическим полем.

Ключевые слова: зона Бриллюэна, фононы, изоэлектронный ряд, прямой переход, непрямой переход.

FEATURES OF THE OPTICAL ABSORPTION IN SINGLE CRYSTALS OF $Cu_3In_5S_9$

L.H.HASANOVA, A.Z.MAHAMMADOV, S.A.JAHANGIROVA,
M.A.ASLANOV, R.S.JAFARLI

SUMMARY

The absorption coefficient is investigated in a wide range of energy and temperature. The spectral dependence of the absorption coefficient is constructed. The band gap of single crystals of $Cu_3In_5S_9$ is determined. It is established that the edge of intrinsic absorption is localized in the center of Brillouin zone, and the top of the valence and conduction band is formed in the dipole approximation condition of $(\Gamma_3+\Gamma_4)^V$, $(\Gamma_2)^V$ and Γ_1^6 . The top of the valence band is split by the crystal field.

Keywords: Brillouin zone, phonon, isoelectronic level, direct transition, indirect transition.

Redaksiyaya daxil oldu: 30.04.2011 z.

Çapa imzalandı: 19.12.2011 z.