

УДК 538.958  
PACS 78.55.Fv, 61.90.+d, 29.40.Wk

## КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

А.І. Кашуба

*вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com*

Наведено результати дослідження спектрів поглинання кристалів ТІ та твердих розчинів заміщення (ТРЗ)  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  в області концентрацій  $0,4 < x < 0,9$  при температурі 78 К. Встановлено залежність зміни ширини забороненої зони із зміною концентрації ТІ складової у ТРЗ. За спектрами фотопровідності (ФП) оцінено величину  $E_g$ , вважаючи, що за максимумами спектрального розподілу ФП відповідають власні фото-переходи.

**Ключові слова:** заборонена зона, поглинання, спектри фотопровідності, концентрація, екситон

### Вступ

Практичний інтерес до твердих розчинів заміщення (ТРЗ)  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  в першу чергу пов'язують з можливістю створення на їх основі вузькосмугових оптичних фільтрів широкого спектрального діапазону. В зв'язку з цим дуже важливим є детальне вивчення фізичних механізмів, що формують фундаментальні оптичні властивості цього матеріалу в широкому діапазоні зміни його компонентного складу, температури, інтенсивності й частоти збудження. В даній роботі приведено досліджень спектрів поглинання, які охоплюють більший діапазон концентрацій ТІ складової [1, 2] та показана концентраційна зміна ширини забороненої зони ТРЗ встановлена із спектрів поглинання та ФП.

ТРЗ характеризуються неперервною зміною параметрів ґратки при відсутності структурних фазових переходів. Крім того, якщо в ТРЗ з аніонним заміщенням вузлів ґратки (наприклад,  $\text{InI}_x\text{Vr}_{1-x}$  та  $\text{TlI}_x\text{Vr}_{1-x}$ ) ширина забороненої зони  $E_g(x)$  змінюється в діапазоні 0,05 - 0,1 еВ, то для новосинтезованих ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  передбачалося, що ця область повинна бути на порядок більшою. Зокрема, положення краю фундаментального поглинання змінюється від  $E_g=2,01$  еВ для чистого бінарного  $\text{InI}$  до  $E_g=2,84$  еВ для ТІ [1-3]. У зв'язку з цим дослідження оптичних властивостей поблизу фундаментального краю поглинання ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  з метою встановлення природи фізичних механізмів за участю екситонних резонансів не позбавлені актуальності.

В даній роботі приведено результати досліджень спектрів поглинання, які охоплюють більший діапазон концентрацій ТІ складової ніж у попередніх роботах [1,2] та показана концентраційна зміна ширини забороненої зони ТРЗ встановлена із спектрів поглинання та ФП.

## 1 Методика експерименту

Синтезовано вихідні речовини для вирощування кристалів  $In_xTl_{1-x}I$  із бінарних монокристалічних сполук ТІ та  $InI$ , узятих в еквімолярних співвідношеннях. Сполуки, які попередньою очисткою було доведено до високого ступеня чистоти, поміщали до кварцової ампули з діаметром 12-18 мм і відкачували її за допомогою форвакуумної помпи до тисків  $10^{-3}$  мм. рт. ст. Після синтезу ми проводили очистку отриманих сполук на установці зонної очистки та перекристалізації з метою отримання вищої чистоти та гомогенності сировини.

Кристали вирощували за методом Бріджмена-Стокбаргера з ампули у вертикальній печі з градієнтом температури  $1^{\circ}C/mm$ . У процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації зі швидкістю 3 мм/год., в кварцових ампулах, при температурі росту  $450^{\circ}C$  у випадку  $In_{0,4}Tl_{0,6}I$ , яка по мірі зростання вмісту  $InI$  зменшувалась до температури  $430^{\circ}C$  -  $In_{0,9}Tl_{0,1}I$ . Ріст відбувався протягом 48 годин. Після чого, ще протягом доби в тій же печі при температурі від  $T=190^{\circ}C$  ( $In_{0,4}Tl_{0,6}I$ ) до  $T=130^{\circ}C$  ( $In_{0,9}Tl_{0,1}I$ ) здійснювався відпал вирощених кристалів [4].

Необхідними умовами цього методу вирощування є стабільність температури і швидкості переміщення ампули, а також плоский фронт кристалізації [5]. Останній є важливою умовою вирощування досконалих кристалів, бо саме радіальні температурні градієнти призводять до появи напружень, високої густини дислокації і полікристалічності. Оптимальний режим кристалізації відповідає умовам, коли швидкість вирощування строго відповідає швидкості переміщення ампули в зоні кристалізації. Тому необхідні значення температурного градієнта та швидкості переміщення ампули підбиралось експериментально. Температуру нагрівників підтримували постійною в зоні росту кристала в межах  $\pm 1K$ .

З використанням оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) досліджено оптичні спектри поглинання  $A(\lambda)$  кристалів в діапазоні довжин хвиль від 400 до 700 нм з кроком 0,5 нм за температури 78 К. Порівняльний промінь проходив через пластинку чорного кольору, після чого на її поверхню встановлювали зразок товщиною не більше 0,5 мм.

## 2 Результати та обговорення

Отримані зразки в діапазоні концентрацій  $0,4 < x < 0,9$ . Вирощування ТРЗ із концентрацією ТІ компоненти більше за 0,6 є неможливим, що пов'язано із діаграмою стану [6]. ТРЗ  $In_xTl_{1-x}I$  кристалізуються у шаруватій орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії  $D_{2h}^{17}$ . На рис. 1 представлено фотографії зразків вирощених кристалів  $In_{0,5}Tl_{0,5}I$  та поверхні в площині ас під оптичним мікроскопом (500x).

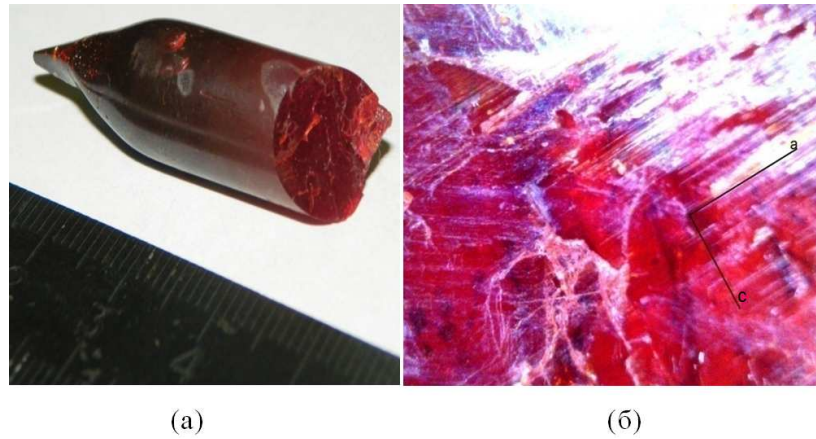


Рис. 1: Фотографії кристалу  $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$  (а) та зображення під мікроскопом із збільшенням 500x (б).

Результати досліджень спектрів поглинання світла в області фундаментального краю приведені на рис. 2. Усі виміри відповідають поляризації  $E||c$ , для якої переходи в  $1s$  екситонний стан дипольно дозволені внаслідок гібридизації хвильових функцій катіона. Аналіз спектрів схиляє до думки про те, що край фундаментального поглинання формується непрямими зона-зонними фотопереходами для  $x < 0.6$  (пологіший край поглинання) та для концентрацій  $0.6 \leq x$  - прямими зона-зонними фотопереходами [2]. Результати також підтверджують, що досліджувані кристали належать до класу широкозонних напівпровідників.

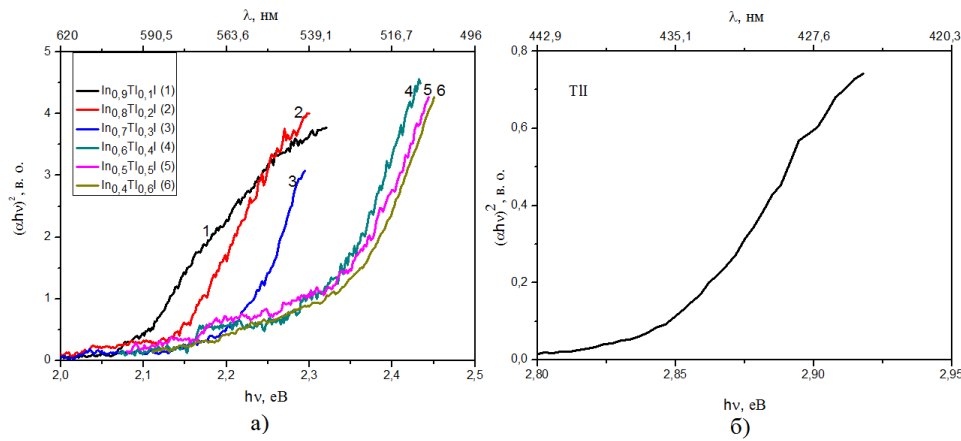


Рис. 2: Графік залежності коефіцієнта поглинання  $(\alpha h\nu)^2$  від  $h\nu$  для ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  (а) та чистої ТІІ- компоненти(б).

Як видно з рис. 2, у всьому діапазоні зміни  $x$  у спектрах поглинання ТРЗ спосте-

рігається смуга поглинання основного 1s стану екситона. Причому, при зростанні ТІ-компоненти ТРЗ спектр зсувається в короткохвильову сторону. У спектрах поглинання також спостерігається незначне зростання коефіцієнта поглинання в максимумі екситонної смуги, що доволі добре узгоджується з результатами для крайніх бінарних сполук ТРЗ [1, 3, 7]. Результати дослідження спектрів поглинання дозволяють встановити вигляд основної характеристики ТРЗ - концентраційної зміни ширини забороненої зони  $E_g$  (рис. 3) [5, 8].

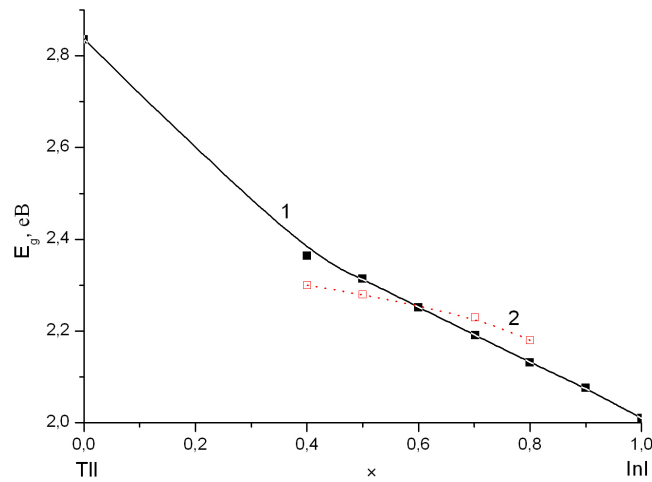


Рис. 3: Концентраційна залежність ширини забороненої зони  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ , визначена із спектрів поглинання (1) та спектрів ФП (2).

Відзначимо такі характерні риси залежності  $E_g(x)$ :

1. Збільшення величини  $E_g$  при заміненні в катіонній підгратці атомів In на атоми Tl.

2. Нелінійність характеристики  $E_g(x)$  з прогином вниз.

Нелінійність експериментальної композиційної залежності  $E_g(x)$  у ТРЗ - явище, яке зустрічається досить часто. Інтегральну величину стріли прогину можна розкласти на компоненти [2, 9]:

1. Прогин внаслідок ефекту об'ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонент InI і TlI у твердому розчині.

2. Прогин, пов'язаний із перерозподілом заряду між різними зв'язками у непорядкованому твердому розчині.

3. Коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів у гратці ТРЗ.

Вважаючи, що за максимумами спектрального розподілу ФП відповідальні власні фото-переходи, можна оцінити ширину забороненої зони ( $E_g$ ) ТРЗ. Отримана залежність  $E_g(x)$  із спектрів ФП слабо відхиляється від результатів отриманих із положення краю власного поглинання (табл.1).

Табл. 1: Залежності  $E_g(x)$  для ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  ( $0,4 < x < 0,9$ ) та чистої компоненти ТІ.

Зразок	$E_g$ , еВ	$E_g$ , еВ
	Спектри поглинання, T= 78 К	Спектри ФП, T=78 К
$\text{In}_{0,9}\text{Tl}_{0,1}\text{I}$	2,08	-
$\text{In}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{I}$	2,14	2,18
$\text{In}_{0,7}\text{Tl}_{0,3}\text{I}$	2,21	2,23
$\text{In}_{0,6}\text{Tl}_{0,4}\text{I}$	2,29	-
$\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$	2,31	2,28
$\text{In}_{0,4}\text{Tl}_{0,6}\text{I}$	2,33	2,3
ТІ	2,84	-

## Висновки

Встановлено, що ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  за кімнатної температури описуються просторовою групою  $D_{2h}^{17}$ . Проведено результати дослідження спектрів поглинання світла новосинтезованого твердого розчину заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  за кімнатної температури  $T=293$  К. На їх основі експериментально встановлено залежності ширини забороненої зони  $E_g$  від концентрації  $x$ .

Спектри ФП ТРЗ отримані при температурі рідкого азоту ( $T=78$  К) показують аналогічну залежність  $E_g(x)$  з невеликим відхиленням. Припущення, що максимумам спектрального розподілу ФП відповідають власні фото-переходи є вірним.

## Подяки

Автор вдячний професорові А. В. Франіву за ідею цього дослідження. Також автор хоче подякувати доценту О. В. Бовгірі за прочитання статті та цінні зауваження щодо її написання.

## Список використаної літератури

1. *Блонский И.В.* Оптические свойства слоистого  $\text{InI}$  в области края фундаментального поглощения //Блонский И.В., Крочук А.С., Стецишин Т.Л., Франив А.В. // ФТТ – 1986. – Т. 28, № 10. – С. 3136-3139.
2. *Франів А. В.* Електронно-фононні спектри твердих розчинів заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  /Франів А. В., Бовгира О. В., Савчин О. В.// Укр. фіз. журн. – 2006. – Т. 51, №3
3. *Ohno N.* Optical properties of orthorhombic thalous iodide / Ohno N., Yoshida M., Nakamura K., Nakay Y.// Jor.Phys.Soc.Jap. – 1986. – Vol. 55. – P. 3659–3663.

4. Франів А. В. Кристалічна структура та оптичні властивості ТРЗ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  / Франів А. В., Франів О. В., Кравчук І. М., Савчук О. М. // Фізичний збірник НТШ. – 2001. – Т. 4. – С. 75–79.
5. Кашуба А. Зонна енергетична структура твердих розчинів заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  / Кашуба А., Бовгира О., Франів А. // Тези доповіді Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Єврика-2015". – 13-15 травня 2015. – С. С10.
6. Коршунова В.Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах / Под ред. В.Г.Коршунова // Успехи физ. наук. – 1979. – С. 156–157.
7. Ohno N. Reflection spectra of orthorhombic indium iodide / Ohno N., Yoshida M., Nakamura K., Nakay Y. // Solid.State Comm. – 1978. – Vol. 28. – P. 137–139.
8. Zhang Wei First-principles study of the native defects in InI crystal / Zhang Wei, Xu Zhao-Peng, Wang Hai-Yan, Chen Fei-Hong, He Chang // ActaPhys. Sin. – 2013. – Vol. 62. № 24. –P. 243101.
9. Bernard J. Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys / Bernard J., Zunger A. // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 36. – P. 3199.

Стаття надійшла до редакції 12.03.2015  
 прийнята до друку 15.09.2015

## CONCENTRATION DEPENDENCES ENERGY BAND OF GAP $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS

A.I. Kashuba

*Ivan Franko National University of Lviv  
 Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
 e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com*

The study of the absorption spectra of crystals TII and substitutional solid solutions (SSS)  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  ( $0.4 < x < 0.9$ ) at temperature 78 K are presented. According the registered spectra the band gap width of solid solutions  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  were determined and their concentration dependence was built up. As it is revealed the band gap width with x-composition changes nonlineary and can be described by the quadratic dependence. From the spectra of photoconductivity (PC)  $E_g$  the was obtained. The maximum of the spectral distribution of PC correspond to the own photo transitions in crystals.

**Key words:** band gap, absorption spectra photoconductivity, concentration, exciton

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ  
ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
ЗАМЕЩЕНИЯ  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}$**

**А.И. Кашуба**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко  
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина  
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com*

Приведены результаты исследования спектров поглощения кристаллов Тл и твердых растворов замещения (ТРЗ)  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  в области концентраций  $0,4 < x < 0,9$  при температуре 78 К. Установлена зависимость изменения ширины запрещенной зоны с изменением концентрации Тл составляющей ТРЗ. По спектрам фотопроводимости (ФП) оценена величина  $E_g$ , считая, что за максимумам спектрального распределения ФП соответствуют собственные фото-переходы.

**Ключевые слова:** запрещенная зона, поглощения, спектры фотопроводимости, концентрация, экситоны