

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ В ОБЛАСТИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Т.Г. КЕРИМОВА, Ш.С. МАМЕДОВ, И.А. МАМЕДОВА, Н.А. ГАСАНОВА, Р.А. ГУЛИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, г. Баку, пр. Г. Джавида 33

Исследованы оптические свойства твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ в области края собственного поглощения в поляризованном излучении в температурной области 155–300 К. Показано, что наблюдаемый скачок в области $x \sim 0,5$ связан различной скоростью движения зоны проводимости при замене S на Se в $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$.

Среди соединений $\text{A}^2\text{B}_2\text{C}_4$ наиболее изученными являются CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 [1]. Поскольку в системе CdGa_2S_4 – CdGa_2Se_4 образуется непрерывный ряд твердых растворов [2], то представляло интерес изучение оптических свойств твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ в области края собственного поглощения с целью установления влияния анионного замещения на характер формирования электронных спектров. Результаты исследования оптических спектров $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ в области края собственного поглощения в неполяризованном излучении при 300 К сообщались нами ранее в [3]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования оптических спектров $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ в области края собственного поглощения в интервале температур 155–300 К в поляризованном излучении.

Монокристаллы твердых растворов для проведения оптических измерений выращены методом газотранспортных реакций. В качестве переносчика использован кристаллический йод. Монокристаллы твердых растворов $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ имели вид трехгранных призм с наиболее развитой гранью $[1\bar{1}2]$, с которой тетрагональная ось с составляла угол 37°. Образцы для проведения измерений оптического пропускания полировались параллельно грани $[1\bar{1}2]$. Условие $\tilde{E}\parallel c$ выполнялось точно, а $\tilde{E}\parallel c$ – лишь名义ально. Спектры оптического пропускания регистрировались на установке, собранной на базе SPM-2.

На рис. 1 представлена зависимость энергии красового поглощения от состава в поляризованном излучении при 155 и 300 К. Видно, что скачок в зависимости $E-f(x)$ наблюдается вплоть до $T=155$ К. Скачок в зависимости $E-f(x)$ при $x \sim 0,5$ может быть связан с рядом причин.

1. Поскольку CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 кристаллизуются в пространственной группе S_4^2 [4], а система $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$ является изоморфной, то наличие скачка невозможно объяснить фазовыми переходами.
2. Разрыв в зависимости красового поглощения от состава невозможно объяснить изменением симметрии оптических переходов, поскольку симметрии состояний, формирующие вершину валентной зоны и дно зоны проводимости, в CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 одинаковы [5, 6]. На рис. 2 представлены схемы электронных переходов в центре зоны Бриллюзона ($\vec{k}=0$) в CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 . Видно, что вершины валентной зоны в этих соединениях

формируются состояниями Γ_2^V и $(\Gamma_3+\Gamma_4)^V$, произошедшими из Γ_{15}^V в сфалерите. Однако, происхождение дна зоны проводимости Γ_1^C в CdGa_2S_4 и CdGa_2Se_4 различно. В случае CdGa_2Se_4 дно зоны проводимости Γ_1^C произошло из Γ_1^C состояния в сфалерите, а в случае CdGa_2S_4 дно зоны проводимости Γ_1^C произошло из X_1 состояния в сфалерите [6]. Поэтому прямые оптические переходы $(\Gamma_3+\Gamma_4)^V \rightarrow \Gamma_1^C$ в CdGa_2S_4 являются аналогами не-прямых оптических переходов $\Gamma_{15}^V \rightarrow \Gamma_1^C$ в сфалерите (GaP изомалекционный аналог CdGa_2S_4). В пользу этого свидетельствует пологий ход зависимости $k-f(h\nu)$, сложная структура оптических спектров в области края собственного поглощения CdGa_2S_4 [5, 6].

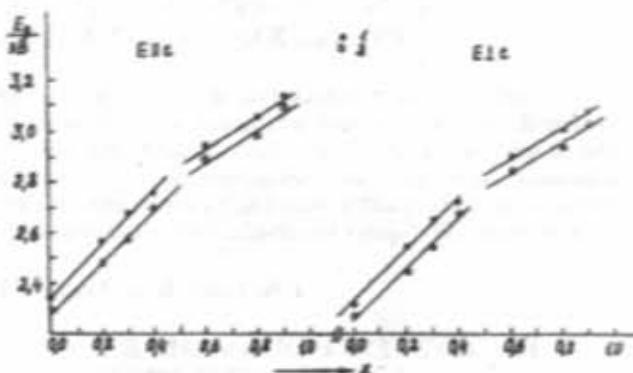


Рис. 1. Зависимость края собственного поглощения от состава в $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$: 1) 155 К, 2) 273 К.

Действительно, значения деформационных потенциалов дна зоны проводимости в CdGa_2S_4 ($D_{\Gamma_1^C} = 12,3$ эВ) и CdGa_2Se_4 ($D_{\Gamma_1^C} = 11,2$ эВ) заметно различаются. Поэтому можно предположить, что разрыв при $x \sim 0,5$ связан с различной скоростью движения дна зоны проводимости при замене S на Se. В пользу такого предположения свидетельствуют и результаты теоретического расчета методом псевдопотенциала положения дна зоны проводимости и вершины валентной зоны в твердых растворах при катионном ($\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$) и анионном ($\text{Cd}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4\text{Se}_{4(1-x)}$)

замещениях [7]. Показано, что при катионном замещении вершина валентной зоны практически не изменяется, а дно зоны проводимости смещается вниз по шкале энергий. В случае анионного замещения (при замене S на Se) изменяются положения как дна зоны проводимости, так и

вершины валентной зоны, причем положение дна зоны проводимости изменяется нелинейно.

Таким образом, нелинейная зависимость смещения дна зоны проводимости CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} от состава [7] и значительное различие в значениях деформационных потенциалов, описывающих состояния дна зоны проводимости в CdGa₂S₄ и CdGa₂Se₄, дают основание полагать, что разрыв в зависимости красового поглощения от состава обусловлен различной скоростью движения дна зоны проводимости в CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} при замене S на Se. Повидимому, при $x \sim 0,5$ две зоны проводимости Γ_1^c и Γ_1^v при замене S на Se в твердых растворах могут поменяться местами.

Вышеизложенное подтверждают результаты расчета [8] о том, что основной вклад в формирование электронных состояний дна зоны проводимости CdGa₂S₄ и CdGa₂Se₄ вносят атомы анионов.

В заключение авторы выражают благодарность проф. Ф.М. Гашимзаде за полезные обсуждения.

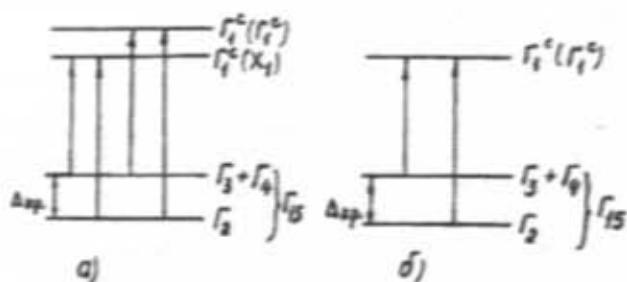


Рис. 2. Схемы электронных переходов в центре зоны Бриллюэна $\Gamma(000)$ к а) CdGa₂S₄ и б) CdGa₂Se₄.

- [1] А.Н. Георгиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиозян. ФТП, 1985, т.12, в.2, с.193-212.
- [2] A. Parisini, P.P. Lottisi. Phys. Stat. Sol. (b), 1985, v. 129, p. 539-548.
- [3] Т.Г. Керимова, Д.Т. Гусейнов, Р.А. Гулиев, И.А. Мамедова, Т.Р. Бабаев. ФТП, 1993, т.27, в.8, с.1388-1389.
- [4] H.Hahn, G.Frank, W.Klinger, A.Störger, G.Störger. Z. anorg. Allg. Chem., 1955, 279, 241-348.
- [5] Т.Г. Керимова, С.Г. Абдуллаева, Ш.С. Мамедов, Э.Ю. Салаев, Р.А. Гулиев. Препринт № 91, ИФАН Азерб. ССР, Баку, 1984, 16 с.
- [6] Т.Г. Керимова. Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 1989, т. 25, в. 11, с. 1874-1879.
- [7] V.L. Paniytin, B.E. Ponedelnikov, A.E. Rosenson, V.J. Tchijikov. J.Physique, 1980, v.41, №9, p.1025-1029.
- [8] Ф.М. Гашимзаде, Д.А. Гусейнов, В.Я. Штейншрайбер. Препринт № 1, ИФАН Азерб. ССР, Баку, 1980, 15 с.

T.G. Kerimova, Sh.S. Mamedov, I.A. Mamedova, N.A. Gasanova, R.A. Guliyev

CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} BƏRK MƏHLULARINDA UDULMA SƏRHƏDDİ OBLASTINDA OPTİK SPEKTRLƏR

CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} bərk məhlularında optik xassələr udulma sərhəddi oblastında poliarlaşmış işığa 155-300 K temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, $x=0,5$ oblastında müşahidə olunan sıçrayış CdGa₂S_xSe_{4(1-x)}-da S-nın Se ilə əvəz olunması ilə keçiricili zonanın sürətinin müxtəlif olması ilə bağlıdır.

T.G. Kerimova, Sh.S. Mamedov, I.A. Mamedova, N.A. Gasanova, R.A. Guliyev

OPTICAL SPECTRA OF CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} SOLID SOLUTIONS IN THE REGION OF THE BOUNDARY-VALUE INTRINSIC ABSORPTION

The optical properties of CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} solid solutions in the region of the boundary-value intrinsic absorption at the polarized radiation are investigated. It is shown, that the jump in $x=0,5$ region is due to different velocity of the conduction band motion in CdGa₂S_xSe_{4(1-x)} in the case of the substitution of S by Se.

Дата поступления: 07.03.97

Редактор: Ф.М. Гашимзаде