

УДК 621.315.592

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА n-Ag<sub>4</sub>SSe В ВИДИМОЙ И ИК ОБЛАСТИ

Ш.М. АЛЕКПЕРОВА, Н.Н. АБДУЛ-ЗАДЕ, И.А. АХМЕДОВ,  
Г.С. ГАДЖИЕВА

*Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г.Джавида 33*

Исследованы спектры поглощения и отражения Ag<sub>4</sub>SSe n-типа, полученного анионным замещением в системе Ag<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>Se в интервале (0,2÷0,9) и (2,5÷25)мкм. Определены энергии прямого и непрямого переходов, влияние ЗР уровней серы на полосы пропускания, рассчитана спектральная зависимость характеристических электронных потерь:  $-J_m \epsilon^{-1}(\omega)$ .

Из плазменной частоты и Холловских измерений концентрации носителей заряда рассчитана эффективная масса электронов  $m_e^* = 0,031m_e$ .

В настоящей работе с целью получения информации о влиянии состава на параметры зонной структуры сплавов кристаллической системы Ag<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>Se, образующих тройное соединение Ag<sub>4</sub>SSe при эквимолярном замещении компонентов, исследованы спектры отражения и поглощения в видимой и ИК области. В [1,2] аналогичные исследования проводились на тройном соединении, полученном катионным замещением в системе (Ag<sub>2</sub>Se)<sub>1-x</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)<sub>x</sub>. В области (0,2÷0,9)мкм исследованы также составы с дефицитом серы.

Тройное соединение Ag<sub>4</sub>SSe получено как сплавлением отдельных компонентов: Ag-99,999; Se-чистоты В-5; S-особой чистоты, а также из эквимолярных составов сульфида и селенида серебра. Гомогенизирующий отжиг при 1000<sup>0</sup>С проводился в течение 100 часов. Массивные образцы готовились прямоугольной формы, обе поверхности отшлифовывались, полировались до зеркального блеска, промывались и высушивались. Толщина образцов 50÷60 мкм. Тонкие пленки получены вакуумным напылением Ag<sub>4</sub>SSe при 10<sup>-5</sup>мм.рт.ст. на свежесколотые поверхности NaCl, KCl и оптическое стекло, подогретых до 120÷150<sup>0</sup>С. Толщина пленок 0,35÷0,50мкм. Рентгеновский и электронографический анализы подтвердили идентичность тонких пленок с исходной шихтой.

В настоящей работе оптические исследования проводились как в области прозрачности, которая позволяет получить информацию о различных несовершенствах решетки (примеси, фононы, носители тока), так и в области более высоких энергий фотонов, чем край поглощения, там где поглощение велико.

Спектры пропускания и отражения снимались на спектрометрах типа: Spekorд-IR-75, ИКС-29 и КСВУ в интервале (0,2÷0,9) и (2,5÷25)мкм при комнатной температуре. Отражательная способность снималась в неполяризованном свете при нормальном падении луча.

Из Холловских измерений известно, что Ag<sub>4</sub>SSe имеет n-тип проводимости,  
 $\sigma = 2,8 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $n = 3,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu = 8,7 \times 10^2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

Спектры поглощения рассчитывались из экспериментальных зависимостей спектров отражения и пропускания по известной номограмме [3].

На Рис.1 представлены спектры пропускания для двух массивных образцов, отличающихся 10% дефицитом серы (верхняя кривая) и стехиометрического состава

в области  $0,2 \div 0,9 \mu\text{м}$  ( $6,2\text{-}1,4 \text{эВ}$ ). Особенности полос пропускания при  $227,7$ ;  $276,2$ ; предполагаются обусловленными ЗР уровнями серы, т.к. несколько смещены к  $230,0$ ;  $291,7 \text{нм}$  в зависимости от содержания серы. Полосы поглощения при  $335,1$  и  $880,0 \text{нм}$  от анионной компоненты не зависят. Можно предположить, что эти полосы вызваны переходом  $4d$  - электронов катиона в зону проводимости.

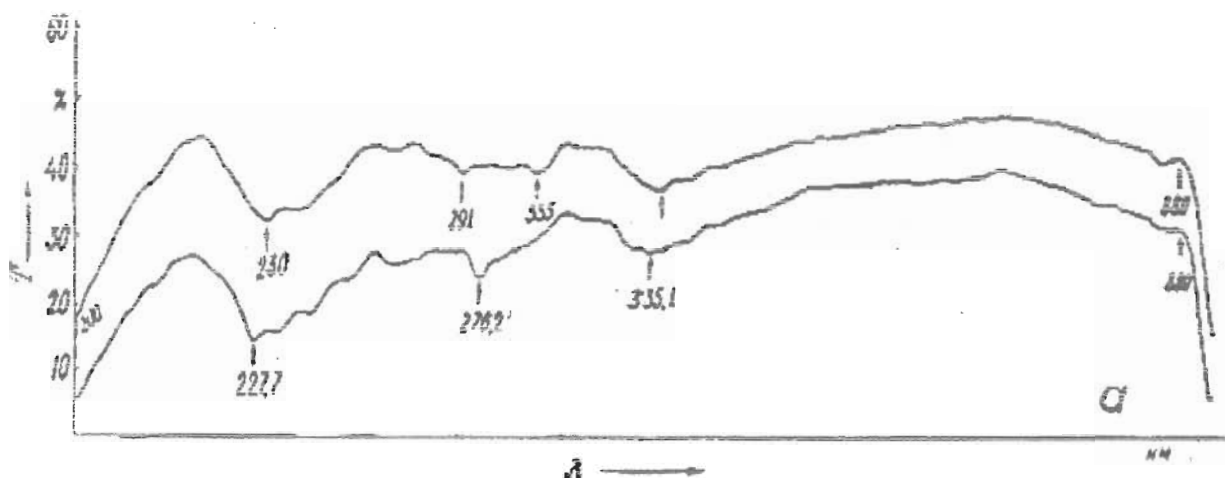


Рис.1.

Спектры пропускания в интервале  $0,2\text{-}0,9 \mu\text{м}$   
Верхняя кривая  $-\text{Ag}_4\text{S}_{1-x}\text{Se}_x (x=0,1)$ ; нижняя кривая  $-\text{Ag}_4\text{SSe}$

ИК спектры пропускания  $T(\lambda)$  и отражения  $R(\lambda)$  тонких пленок в интервале  $2,5 \div 25 \mu\text{м}$  представлены на Рис.2. На спектре пропускания четко выделяются две широкие полосы при  $4,5$  и  $14,0 \mu\text{м}$ . В интервале  $2,5 \div 4,5 \mu\text{м}$  коэффициент пропускания возрастает с  $17\%$  до  $40\%$  и далее в интервале  $6,0 \div 14,0 \mu\text{м}$  изменяется от  $37\%$  до  $63\%$ . Обнаруживается сложный спектр отражения в области собственного поглощения ( $2 \div 4 \mu\text{м}$ ). Спектр отражения состоит из множества полос при  $2,5$ ;  $3,0$ ;  $3,5$ ;  $5,5$ ;  $7,0 \mu\text{м}$ . Специфика спектра отражения в области  $2,0 \div 4,0 \mu\text{м}$  связана с оптическими переходами на краю области собственного поглощения. Особенности в более длинноволновой области ( $7 \div 8 \mu\text{м}$ ) связаны с оптическими переходами между подуровнями в зоне проводимости и свидетельствуют о неселективном характере внутризонного поглощения свободными носителями.

Вклад свободных носителей заряда приводит к поглощению света, не зависящему от механизма рассеяния свободных носителей и проявляется в падении коэффициента отражения до минимума вблизи резонансной частоты.

На Рис.3 представлен спектр поглощения  $\text{Ag}_4\text{SSe}$ . Край собственного поглощения имеет растянутую длинноволновую ветвь, обусловленную поглощением на примесях и свободных носителях заряда. Наблюдаются четкие полосы поглощения при  $0,09$ ;  $0,11$ ;  $0,72 \text{эВ}$ , возможно вызванные подуровнями в зоне проводимости, на которые при поглощении фотона переходят электроны с примесных уровней, составляющих хвосты состояний зоны проводимости. В спектре наблюдается узкая полоса поглощения ( $0,18 \text{эВ}$ ) с полушириной  $0,016 \text{эВ}$ .

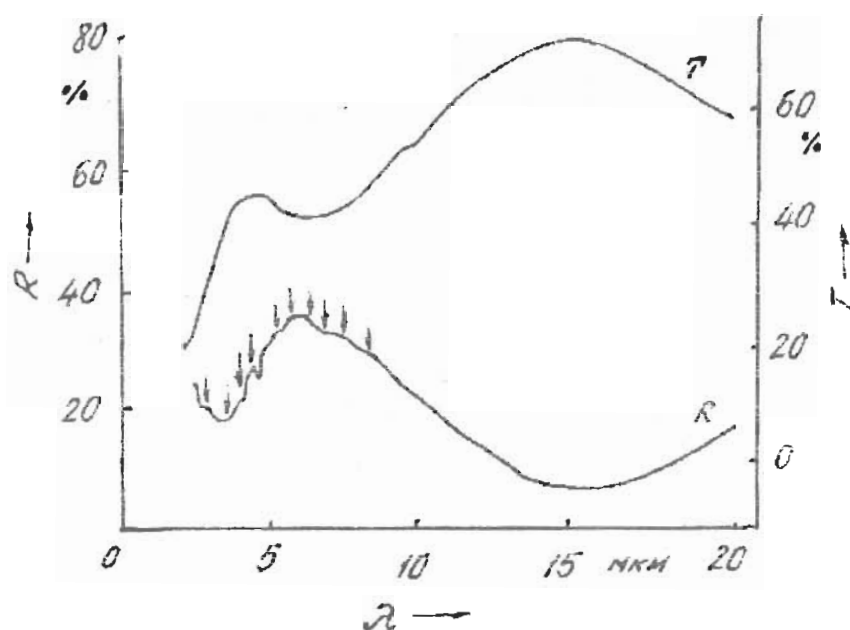


Рис.2.

Спектры пропускания и отражения  $\text{Ag}_4\text{SSe}$  в интервале 2,5-25 мкм

Коэффициент поглощения этой полосы не превышает  $4700\text{см}^{-1}$ . Ее можно связать с примесным поглощением. Спектральный диапазон поглощения свободными носителями лежит в интервале 0,22-0,18эВ. Критерием сказанного является то, что угловой коэффициент зависимости  $\lg\alpha \sim n \lg\lambda$  в этом интервале энергий равен двум [4]. Построенная в координатах  $\alpha^2 \sim f(h\nu)$  зависимость линейна в области 0,31-0,40эВ, что говорит о том, что переход электронов между зонами в этом интервале энергий прямой. Отсеченная на оси энергий 0,29эВ хорошо согласуется с шириной запрещенной зоны, найденной из электрических измерений – (0,28эВ). В интервале 0,22÷0,29эВ линейной оказывается зависимость  $\alpha^{1/2} \sim f(h\nu)$ , что указывает на непрямые разрешенные переходы электронов. Из спектральных зависимостей оптических постоянных  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  рассчитана спектральная зависимость характеристических электронных потерь:  $-J_m\epsilon^{-1}(\omega)$ , вызванных возбуждением колебаний плазмы [5], по пику которой более корректно можно определить частоту плазменного минимума, сильно размытого на спектральной зависимости коэффициента отражения (Рис.4). Плазменный минимум при  $\lambda=13,5\text{мкм}$ ;  $\omega_{\min} = \frac{2\pi c}{\lambda} = 1,4 \times 10^{14} \text{сек}^{-1}$ ; коэффициент отражения при этом – 0,35, что соответствует действительным частям показателя преломления  $n=4$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 = n^2 = 16 \pm 0,5$ ; отсюда

$$\omega_p = \omega_{\min} \sqrt{\left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 - 1}\right)^2} = 1,31 \times 10^{14} \text{сек}^{-1}.$$

Из соотношения  $\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}$ , где  $n = 3,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , определена эффективная масса электронов на дне зоны проводимости  $m_e^* = 0,031 m_e$ . Время жизни плазменных колебаний рассчитано из общей ширины пиковой области зависимости  $-\text{Im} \epsilon^{-1}(\omega)$  на уровне  $\frac{1}{2}$  максимального значения  $\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{2}{\omega_p \tau}$ . Время релаксации оказалось  $\tau = 3,5 \times 10^{14}$  сек. На спектральной зависимости функций характеристических электронных потерь:  $-\text{Im} \epsilon^{-1}(\omega)$  кроме основного пика при 0,092 эВ имеют место более слабые пики при 0,15; 0,18; 0,35; 0,48 эВ, обусловленные плазмонами валентных состояний.

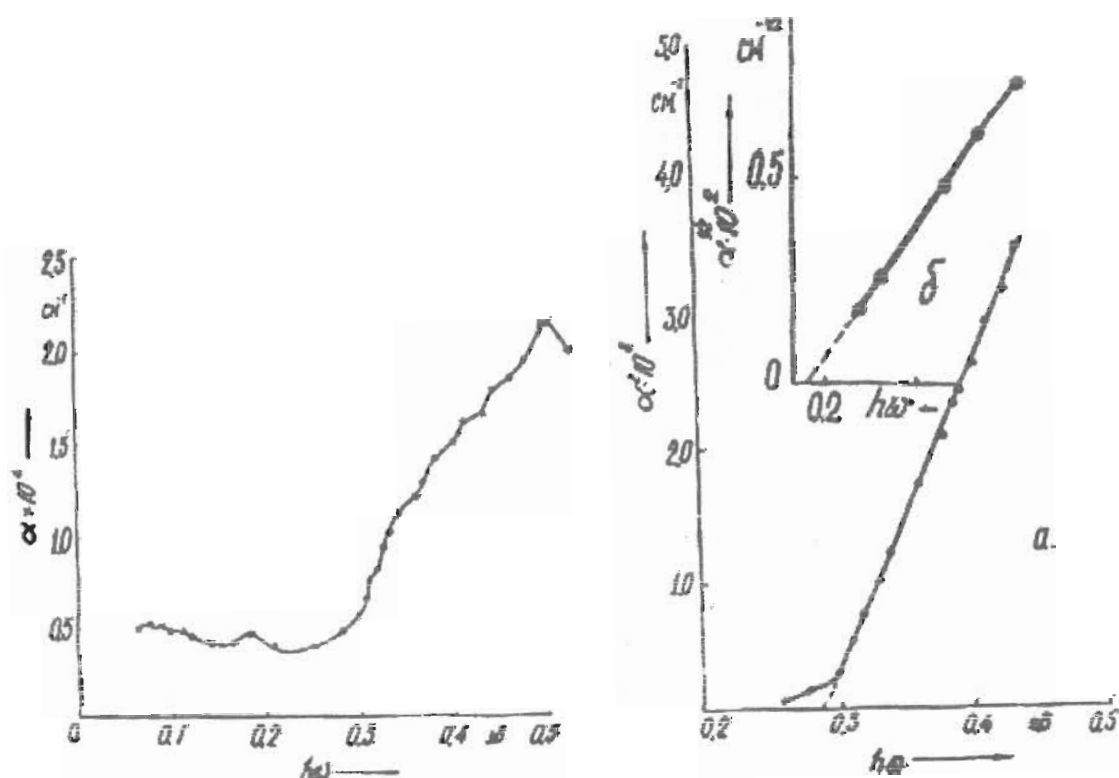


Рис.3.  
Спектры поглощения Ag<sub>4</sub>SSe в интервале 2,5-25мкм.

Таким образом, полный комплекс рассмотренных оптических фундаментальных функций в области 0,2-0,9 и 2,5-25мкм позволило установить, что переход электронов между зонами в интервале энергий 0,31-0,40 эВ прямой, а в интервале энергии 0,22-0,30 эВ имеют место не прямые разрешенные переходы с порогом 0,22 эВ. В отличие от тройных соединений с катионным замещением, в спектре поглощения которых имели место узкие полосы интенсивного поглощения ( $10^4 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленные селективным поглощением свободными носителями, в соединении Ag<sub>4</sub>S Se с анионным замещением длинноволновая ветвь спектра поглощения указывает на наличие примесного и неселективного поглощения свободными носителями.

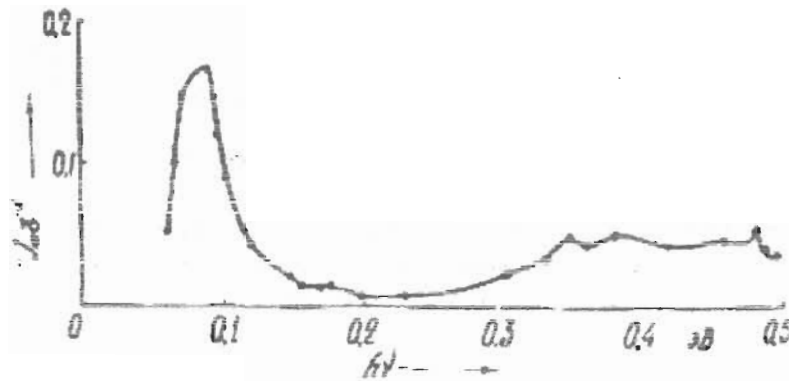


Рис.4.  
Спектральная зависимость характеристических электронных потерь:  
 $-J_m \epsilon^{-1}(\omega)$

1. Ш.М. Алекперова, И.А. Ахмедов, Л.Н.Алиева и др., *Изв. АН СССР, Неорганические материалы*, 28 (1992) 1803.
2. Ш.М.Алекперова, Н.Н.Абдул-заде, И.А.Ахмедов и др., *Материалы Республик. Конфер. "Физико – химический анализ и неорганическое материаловедение" Баку-1998.*, с.92.
3. A.Kahan, H.G. Upson, "Report on Determination of Optical Absorption Coeff". Project 5621 Cambridge Research Labor., office of Aerospace Research,US, (1971)
4. В.В.Горбачев, Л.Г.Спицына, *Физика полупроводников и металлов*, Изд-во "Металлургия" М., 1976.
5. Я.Тауц, *Оптические свойства полупроводников*. Изд-во "Мир", М., 1967.

#### GÖRÜNƏN VƏ INFRA GIRMİZİ İNTERVALDA n-Ag<sub>4</sub>SSe-nin OPTİK XASSƏLƏRİ

Ş.M.ƏLƏKBƏROVA, N.N. ABDULLA-ZADƏ Ş.Ə.ƏHMƏDOV, R.Q.ƏHMƏDZADƏ,  
G.S.HACIYEVA

Ag<sub>2</sub>S-AgSe sistemində anion əvəzetməklə alınmış Ag<sub>4</sub>SSe (n-tip) birləşməsinin nazik təbəqələrinin udma, əksətmə spektrləri 0,2-0,9mkm və 2,5-25mkm intervalında öyrənilib. Plazma rezonansı ilə əlaqədar xarakterik elektron itkisinin:  $-J_m \epsilon^{-1}(\omega)$  spektral asılılığından  $\omega_{\min}$ -dəqiq təyin edilib. Elektronların effektiv kütləsi  $m_e^* = 0,031m_e$  hesablanıb.

0,2-0,9mkm intervalında udma spektrində gözə çarpan xüsusiyyətlərin kükürdün 3p-elektronlarıyla bağlılığı mülahizə edilir. Udma spektrindən  $E_g=0,28eV$  təyin edilib. Uzun dalğalardakı xüsusiyyət sərbəst elektronlar və aşqar səviyyələri ilə əlaqələndirilir.

THE OPTICAL PROPERTIES OF n-Ag<sub>4</sub>S Se IN AN VISIBLE AND INFRARED RANGES  
SH. ALEKPEROVA, N.N. ABDUL-ZADE, I.A. AKHMEDOV, R.G. AKHMEDZADE,  
G.S. GADJIYEVA

The n-type Ag<sub>4</sub>SSe was preparation by equimolar replace in Ag<sub>2</sub>S-AgSe system.

in a wide range of ware 0,2÷0,9mu and 2,5÷25mu, the optical properties of n-Ag<sub>4</sub>SSe has been investigated for the first time.

In the absorption spectrum there is the peak, caused by free carriers and by impurity too. In the reflection spectrum there is the plasma minimum. The lifetime of the plasma oscillations  $\tau=3,5 \cdot 10^{-14}s$  was estimated. At the  $T(\lambda)$  spectrum in range 0,2÷0,9mu there is the peculiarity caused by 3p-electrons of sulphur. The effective electron mass  $m_e^* = 0,031m_e$  was calculated.