TIGaSe₂<Pr> KRİSTALLARININ OPTİK XASSƏLƏRİ

2023

P.H. İSMAYILOVA, N.Z. HƏSƏNOV, A.A. HACIYEVA, S.S. ABDİNBƏYOV, X.Ş. VƏLİBƏYOV

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutu, Bakı, Azərbaycan e-mail: <u>p.ismayilova@physics.science.az</u>

Nadir torpaq elementi praseodimiumun 0÷2 mol% konsentrasiyası ilə aşqarlanmış keyfiyyətli TlGaSe₂ kristallarının sintezi və yetişdirilməsi texnologiyası işlənmişdir. 77-300 K temperatur intervalında TlGaSe₂<Pr> monokristallarında optik udulma tədqiqatları aparılmışdır. TlGaSe₂<Pr> laylı yarımkeçirici kristalların optik udulma spektrinin analizi optik udulma sərhəddində düz (E_{gi}) və çəp (E_{gi}) keçidlərin enerjilərinin temperaturdan asılılıqlarını təyin etməyə imkan vermişdir. 77 K-də TlGaSe₂ və TlGaSe₂<2%Pr> üçün düz və çəp keçidlərin qiymətləri uyğun olaraq 2,192; 2,13 eV və 2,141; 2,093 eV-dur.

Açar sözlər: xalkogenidlər, optik udma kənarı, nadir torpaq elementi, praseodimium, düz və çəp qadağan zonalar. **PACS:** 61.50.Ks, 77.80.Bh

GİRİŞ

Son illər bir və iki ölçülü sistemlər fizikasına maraq artmışdır. Bu onların müasir mikroelektronikada geniş tətbiq olunan unikal xüsusiyyətlərinin mövcudluğu ilə bağlıdır. Belə sistemlərə $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ qrupuna daxil olan TlGaSe₂, TlInSe₂ və TlInS₂ kristalları daxildir. TlGaSe₂ yarımkeçirici birləşməsinin fiziki xassələri ədəbiyyatda kifayət qədər geniş təqdim edilmişdir [1, 2]. TlGaSe₂ yaxın İQ oblastda optik şəffaflığı, yaddaş effekti, yüksək foto və rentgen həssaslığı kimi maraqlı fiziki xüsusiyyətlərə malikdir [3, 4].

TlGaSe₂ kristalları elementar qəfəs parametrləri a= 10,779(2) Å, b = 10,776(1) Å, c = 15,663(5) Å, $\beta=99,993(6)^{\circ}$, fəza qrupu C2/c, Z = 16 olan monoklin sinqoniyada kristallaşır [5]. Hər bir kristal layın güclü kovalent əlaqəyə malik [GaSe₄] tetraedrik düyünlərdən ibarət olması, laylar arasındakı zəyif van-der-vaals əlaqəsi, kristalın fiziki xassələrinin güclü anizotropluğuna və böyük ehtimalla kristalın strukturunda qüsurların yaranmasına gətirib çıxarır. Elementar qəfəsin [001] istiqaməti boyunca laylar bir–birinə nəzərən 90° burularaq üçbucaqlı prizma boşluqları yaradırlar. Tl¹⁺ kationları bu boşluqlarda yerləşərək müxtəlif layları birləşdirir.

Müasir yarımkeçiricilər fizikasının mühüm vəzifələrindən biri artıq məlum olan maddələrə dopinglər, aşqarlar vurmaqla, onların əsasında yaranan bərk məhlulların faydalı fiziki xassələrinin idarə olunmasıdır. Aşqarlar və dislokasiyalar yarımkeçirici kristalların xüsusiyyətlərinə nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir göstərir və bəzən yeni fiziki effektlərin yaranmasına səbəb olur. Buna görə də, aşqarların daxil edilməsi yarımkeçiricilərin fiziki xassələrini dəyişmək üçün vacib praktiki üsuldur. Xüsusilə, son zamanlarda nadir torpaq elementləri (NTE) ilə A^{III}B^{III}C^{VI}₂ qrupunun kristallarının dopinq edilməsinın perspektivli olduğu göstərilmişdir [6,7].

Ədəbiyyatda 200–2000 nm dalğa uzunluğu diapazonunda optik və fotoelektrik tədqiqatların nəticələri əsasında, TlGaSe₂ kristallarının düz və çəp keçidlər üçün qadağan zonanın eninin qiymətləri alınmışdır [3]. Göstərilmişdir ki, temperaturun 4,2–293 K və fotonun enerjisinın 30–150 sm⁻¹ oblastında optik udulma Urbax qanununa tabə olur.

[8]-də göstərilmişdir ki, 10–320 K temperatur intervalında təmiz və 0,1 mol% Pr-la aşqarlanmış TlGaSe₂ monokristallarının optik udma sərhədi Urbax qaydasına tabe olur. Müəllif TlGaSe₂, TlGa_{0,999}Pr_{0,001}Se₂ üçün Urbax enerjisini və fononların enerjisini hesablamışdır. 320 K temperaturda TlGaSe₂ və TlGa_{0,999}Pr_{0,001}Se₂-də düz və çəp keçidlərin qadağan zonasının enini müvafiq olaraq 2,173 və 2,155 eV və 2,154 və 2,044 eV qiymətləndirmişdir. TlGaSe₂ üçün 180 və 210 K-də, TlGa_{0,999}Pr_{0,001}Se₂ üçün 140 K-də Urbax enerjisində kəskin dəyişiklik qeyd olunmuşdur ki, müəllif bu temperaturların faza keçid temperaturları ola biləcəyini hesab edir.

Qarşımıza qoyduğumuz əsas məsələ NTE praseodimium ilə 2 mol%-ə qədər konsentrasiyada dopinq olunmuş TlGaSe₂ kristallarının sintezi və yetişdirilmə texnologiyasının işlənməsi, alınmış TlGaSe₂<Pr>-nin optik xassələrinin tədqiqidir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

TlGaSe₂<Pr> (0+2 mol%) birləşmələri yüksək təmizliyə malik (99,999%) ilkin elementlərin stexiometrik nisbətində 10⁻³ Pa təzyiqdə vakuumda kvars ampulada birbaşa əritmə yolu ilə sintez olunmuşdur. Ampula üfüqi vəziyyətdə uzunluğunun 2/3 hissəsi sobanın içərisində, digər hissəsi sobadan kənarda qalmaqla yerləşdirilmişdir. Ampulanın üfüqi yerləşdirilməsi ərintinin səthini çoxaltmağa və bununla sintez prosesini sürətləndirməyə imkan verir. Ampulanın partlamasının qarşısını almaq üçün sobanın temperaturu 5 K/dəq sürətilə uçucu komponentin (Se) ərimə temperaturuna T > 495K gədər tədricən galdırılmışdır. Bir müddət (5-6 saat) bu temperaturda saxlama (tablama) bircins kristal almağa kömək edir. Adətən, tərkibində uçucu komponent olan mürəkkəb yarımkeçiricilərin sintezi zamanı ərinti qarışdırılır ki, bu da əriməkdə olan komponentlərin tam diffuziyası ücün vaçibdir. Tablama prosesindən sonra sobanın temperaturu birləşmənin (TlGaSe₂) ərimə temperaturundan (1080 K-dən) yuxarı qaldırılır. Ərinti bu temperaturda 5 saat saxlanılir ki, kristalın qalıqları tam həll olunsun. Ampulanın kənarda qalan hissəsinin temperaturu nisbətən aşağı olduğundan, uçucu komponent buxarlanaraq ampulanın soyuq divarına yapışır. Kondensə olunduqdan sonra yenidən yuksək temperaturlu zonaya qayıdır ki, bu da daxili təzyiqin doymuş buxarın təzyiqinə qədər qalxmasına mane olur.

Sintezdən sonra polikristalların birfazalı olmaları RFA və mikrostruktur analizlə yoxlanılır.

Alınmış TlGaSe₂<Pr>> (0÷2 mol%) kristallarının difraktogramları çəkilmişdir. rentgen Ölçmələr BRUKER XRD D2-PHASER cihazında aparılıb. Difraktoqramların təsnifatı və araşdırılması EVA və Topaz-4.2 programları vasitəsilə aparılıb. Difraktoqramların analizi tədqiq olunan maddələrin TlGaSe2 birləşməsinin [5]-dəki qəfəs parametrlərinin olduğu kimidir. GaSe4 tetraedrləri təpə nöqtələri ilə birləşərək iki ölçülü mürəkkəb konstruksiyalı sonsuz laylar formalaşdırır. TlGaSe2<Pr>-də bu laylar arasında van-der-vaals əlaqələri mövcud deyil, belə ki, iki qonşu lay arasındakı ən yaxın Se-Se məsafəsi 4,64 Å təşkil edir. Kristalı formalaşdıran laylararası əlaqə isə Tl-Se ion tipli əlaqələridir. Hər bir Tl atomu altı Se atomu ilə triqonal prizma formalı koordinasiyaya malikdir. Bunlar quruluşun nisbətən zəif əlaqələridir və kristalların kifayət qədər asanlıqla laylara ayrıla bilməsinə səbəb olur. Şəkil 1-də TlGaSe₂ kristallarının gurulus fragmenti, gırmızı xətlə isə laylanma müstəvisi (0 0 1) göstərilib [9].

Aldığımız difraktoqramların müqayisəli analizi aşqarlanmanın difraksiya mənzərələrində vizual hiss olunacaq dəyişikliyə səbəb olmadıqını qəstərdi. Amma diqər tərəfdən isə aşqarın miqdarı artdıqca kristalların laylara ayrılma xüsusiyyəti azaldığını, yəni keyfiyyətli səthlərin əldə olunmasının çətinləşdiyini müşahidə etdik. Kristal-kimyəvi məlumatlar əsasında Pr atomlarının quruluşda Ga atomlarının tetraedrlərində yerləşə bilməyəcəyini biz əvvəlcədən nəzərə almışdıq. Ga atomlarının tetraedrlərinin ölçülərinin Pr atomları üçün çox kiçik olduğunu nəzərə alaraq $\Pr \rightarrow \mathrm{Ga}$ əvəzləməsini mümkün hesab etmirik. Doğrudan da, bu günə qədər öyrənilmiş kristal quruluşlarında yüngül NTE üçün tetraedrik koordinasiyaya rastlanmayıb. Amma Tl atomlarının triqonal prizmaları isə Pr atomları üçün həm formaca xarakter, həm də ölçülərinə görə çox uyğundurlar (şəkil 1). Belə əvəzləmə həm də kristalların laylanma xüsusiyyətinin zəifləməsinin səbəbini də izah edir. Belə ki, Tl¹⁺ ionlarının Pr³⁺ ionları ilə əvəzlənməsi laylararası əlaqənin güclənməsinə səbəb olmalıdır. Şəkil 2-də TlGaSe₂ kristalın difraksiya mənzərəsi göstərilmişdir [9].



Şəkil 1. TlGaSe₂ kristalın quruluş fraqmenti [9].

Difraktometr ilə aparılan hesablamalar göstərdi ki, TlGaSe₂-nin Pr ilə dopinqi onun kristallik strukturunda nəzərə çarpacaq dəyişiklik əmələ gətirmir. Tərkiblərin bir fazalı olduğu, və qəfəs parametrlərinin TlGaSe₂-dən çox ferqli olmadiği müəyyənləşdirilmişdir. TlGaSe₂ əsaslı TlGaSe₂<Pr> nümunələri qəfəs parametrləri a=10,779A; b=10,776A; c=15,663A, β =99,993°C, fəza qrupu C2/c olan monoklin sinqoniyada kristallaşirlar. TlGaSe₂<Pr> (0÷2 mol%) nümunələrin difraktoqramlarındakı reflekslər TlGaSe₂ fazasına uyğundur (şəkil 3).



Şəkil 2. TlGaSe₂ kristalın difraktoqramı [9].





Optik xassələri ölcmək ücün TlGaSe2<Pr> monokristalları Briçmen-Stokbarger metodu ilə yetişdirilmişdir [10]. Beləki, əvvəlcədən sintez edilmiş polikristal xırdalanaraq uzunluğu 20 sm olan qalın divarlı, ucu iynəvari olan kvars ampulaya doldurulur. 10-3 Pa təzyiqdə vakuumlaşdırılmış ampulanın ağzı lehimlənir. Ampula sobanın oxu boyunca kvars tutacağın köməyi ilə sobanın 1-ci zonasına yerləşdirilir. Sobanın 1-ci zonasının temperaturu T=T_{ər}+40 K qədər tədricən qaldırılır. TlGaSe₂-nin ərimə temperaturu (1180±10 K) olduğundan sobanın temperaturu 1220 K qədər qaldırılır. Ampula bu temperaturda 5-10 saat saxlanılır və vibrasiya edilir ki, həll olma prosesi uğurla getsin. Sonra xüsusi mexanizmin köməyi ilə 1,5 mm/saat sürətilə aşağı 2-ci zonaya buraxılır. Burada temperatur T < T_{ər} - 50 Kdir. Ampulanın iynəvari formada olan ucu nisbətən soyuq zonaya keçən zaman kristallaşma mərkəzlərindən biri ampulanin ucuna cataraq kristallaşmanı yuxarıya doğru yüksəldir (yəni yalnız bu mərkəzlərdən biri ampulanın yuxarı hissəsinə doğru boyüyür). Temperatur gradiyenti 40 K/saat olmalıdır. Kristallasma zonasında temperatur qradiyentinin yüksək olması böyük gərginlik yaradır ki, bu da kristalın keyfiyyətinə mənfi təsir göstərir. Kristallaşma zonasını (temperatur qradiyentli zonanı) keçdikdən sonra ampula tablama zonasına (3-cü zonaya) daxil olur. Tablama zonasında temperatur T≈2/3T_{ər} olur. Tablama prosesi kristalın bərkiməsi zamanı meydana çıxan daxili gərginliyi azaldır. Bu zonada 1-2 gün saxlanılır, sonra ampula otaq temperaturuna qədər soyudulur. Sobanın temperaturunu 10K/saat sürətilə azaltmaqla buna nail olunur.

0-2 mol% praseodimiumun konsentrasiyası olan TlGaSe₂<Pr> laylı yarımkeçirici kristalların optik udulma spektrini öyrənmək üçün nümunələr monokristal külçədən ayrılmış və qalınlığları 25–120 mkm olan nazik lövhələr şəklində hazırlanmışdır. İşıq nümunənin üzərinə kristalın *c* oxuna paralel olaraq yönəldilmişdir. Optik buraxma spektrlərin tədqiqi MDR-23 monoxromatoru əsasında və 77–300 K intervalında temperaturu sabit saxlayan azot kriostatı olan qurğunun köməyi ilə aparılmışdır. Şüa qəbuledicisi kimi FEU-100 cihazından istifadə olunmuşdur. Qurğunun ayırdetmə qabiliyyəti 3 Å-dir.

Optik udma əmsalını $\alpha = 10-10^3$ sm⁻¹ intervalında hesablamaq və bütün intervalı əhatə etmək üçün onu iki yerə bölərək, iki cüt müxtəlif qalınlıqlı nümunələrdən keçən işıq selinin intensivliyinin qiymətlərindən istifadə olunmuşdur. Hər bir hissə üçün $\alpha = 1/(d_2-d_1)\times\ln(I_1/I_2)$, hesablanmışdır. Burada d_1 və d_2 nümunələrin qalınlığı, I_1 və I_2 nümunələrdən keçən işığın intensivliyidir. Uyğun hissədə və hər bir nümunə üçün αd vahiddən böyük olduğundan nümunələrdən keçən və əks olunan süaların interferensiyası çox zəif olmuş və müşahidə olunmamışdır. Bundan əlavə çoxlu sayda əks olunma və interferensiyanın qarşısını almaq üçün, nümunə düşən şüaya nəzərən kiçik bucaq altında yönəldilmisdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONUN MÜZAKİRƏSİ

Praseodimiumun konsentrasiyası 0–2 mol% olan TlGaSe₂<Pr> monokristallarının 77–300 K temperatur diapazonunda 20-dən 1000 sm⁻¹-ə qədər udma əmsalının ölçmələri üzrə alınan eksperimental nəticələr təhlil edilmişdir. TlGaSe₂<Pr> monokristallarının udma sərhədində düz və çəp keçidlərin qadağan zonasının eni, $(\alpha\hbar\omega)^2$ –nin fotonun enerjisindən $\hbar\omega$ və $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ -nın $\hbar\omega$ -dən asılılıq qrafikindəki düz xətli hissənin exstrapolyasiyasından alınmışdır. Düz və çəp keçidlər üçün qadağan zonasının eninin müxtəlif temperaturlardakı qiymətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

P.H. İSMAYILOVA, N.Z. HƏSƏNOV, A.A. HACIYEVA, S.S. ABDİNBƏYOV, X.Ş. VƏLİBƏYOV

Cədvəl 1.

	TlGaSe2		Pr 0.1%		Pr 0.5%		Pr 2%	
	1100002		11 0.170		11 0.070		112/0	
T, K	Egd	Egi	Egd	Egi	Egd	Egi	Egd	Egi
77	2,192	2,13	2,171	2,12	2,158	2,108	2,141	2,093
100	2,185	2,126	2,164	2,115	2,151	2,101	2,134	2,086
120	2,18	2,122	2,16	2,111	2,147	2,097	2,128	2,082
150	2,172	2,115	2,153	2,105	2,139	2,089	2,121	2,074
200	2,161	2,104	2,139	2,091	2,125	2,074	2,105	2,059
250	2,147	2,093	2,124	2,076	2,11	2,059	2,085	2,043
300	2,138	2,086	2,113	2,065	2,097	2,049	2,071	2,028

TlGaSe2<Pr>-də düz və çəp qadağan zonaların enlərinin qiymətləri.



Şəkil 4. TlGaSe2<Pr> monokristallarının udma kənarında E_{gd} düz optik keçidin eninin temperaturdan asılılığı, (mol %):1) 0; 2) 0,1; 3) 0,5; 4) 2.



Şəkil 5. Tərkibində əlavəedici maddə olan TlGaSe₂<Pr> monokristallarının udma kənarında E_{gi} çəp optik keçidin eninin temperaturdan asılılığı, (mol%): 1) 0; 2) 0,1; 3) 0,5; 4) 2.



Şəkil 6. TlGaSe2<Pr>-də Eqd və Egi-nin 77 K temperaturda praseodimiumun tərkibindən (mol%-lə) asılılığı.

Bütün nümunələrdə ölçmələrin nəticələri göstərir ki, 77–300 K temperatur intervalında $\alpha = 40-150 \text{ sm}^{-1}$ də optik udulmanın uzun dalğalı quyruğu Urbax qaydasına tabedir. TlGaSe₂-nin daxil olduğu seqnotoelektriklərdə Urbax quyruğunun meydana cıxması elektronların uzununa optik fononlarla qarşılıqlı təsiri ilə əlaqələndirilir [11].

Şəkil 4-də TIGaSe₂<Pr> kristalların optik udulma kənarında düz keçidlərin qadağan zonasının eninin temperatur asılılıqlarından görünür ki, bütün tərkiblər üçün mənfi temperatur qradienti saxlanılır və Pr-un konsentrasiyasının artması ilə E_{gd} uzun dalğalı oblasta doğru sürüşür. TIGaSe₂<Pr> kristallarının optik udma kənarındakı E_{g1} çəp keçidlərinin qadağan zonasının eni üçün oxşar məlumatlar şək. 5-də verilmişdir.

Pr-la aşqarlanma TlGaSe₂-də düz və çəp keçidlərin qadağan olunmuş zonasının enini kiçildir ki, bu da tələlərin konsentrasiyasının azalması ilə əlaqəli ola bilər. [8]-in müəllifi də eyni nəticəyə gəlir. TlGaSe₂-nin qadağan zonasında meydana çıxan səviyyələr struktur defektləri və kiçik miqdarda xüsusi aşqarların mövcudluğu ilə əlaqələndirilir. Nadir torpaq elementlərinin əlavə edilməsi zamanı bu səviyyələr ləğv edilə bilər ki, bu da E_{gi} -nin aşağı enerjilərə doğru sürüşməsinə səbəb olur.

- G.D. Guseinov, A.M. Ramazanzade, E.M. Kerimova, M.Z. Ismailov. About a group of three component compounds being analogues to binary semiconductors of A^{III}B^{VI} type. Phys. Stat. Sol. A. 1967, 22, K117.
- [2] Sh.Nurov, V.M. Burlakov, E.A. Vinogradov, N.M. Gasanly, B.M. Dzhavadov. Vibrational spectra of TlInS₂, TlIn_{0.95}Ga_{0.05}S₂, TlIn(S_{0.8}Se_{0.2})₂ crystals in the vicinity of phase transitions. Phys. Status Solidi B. 1986, 137, p.21. <u>https://doi.org/10.1002/pssb.2221370103</u>
- [3] M.M. El-Nahass, M.M. Sallam, A.R. Samy and E.M. Ibrahim. Optical, el ectrical conduction and dielectric properties of TIGaSe₂ layered single crystal. Solid State Sci. 2006, 8, p.488– 499.
- [4] A.M. Panich, R.M. Sardarly. Physical properties of the low-dimensional A³B⁶ and A³B³C⁶₂ compounds. New York: Nova Science Publishers, 2010.
- [5] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Pérez and J.González. Growth and crystal structure of the layered compound TlGaSe₂. Cryst. Res. Technol. 2007, 2, p.663–666.

TlGaSe₂ kristalları üçün 77–300 K temperatur intervalında orta temperatur qradiyenti dE_{gd}/dT təqribən -2,42·10⁻⁴ eV/K və dE_{gi}/dT = -1,97·10⁻⁴ eV/K təşkil edir. Müqayisə üçün TlGaSe₂<2% Pr> tərkibi üçün eyni xüsusiyyətləri təqdim edirik: dE_{gd}/dT = -3,14·10⁻⁴ eV/K və dE_{gi}/dT = -2,91·10⁻⁴ eV/K. Beləliklə, TlGaSe₂-yə NTE praseodimiumun 2 mol% daxil edilməsi dE_{gd}/dT və dE_{gi}/dT temperatur əmsalının modulunun nəzərə çarpacaq dərəcədə artmasına səbəb olur.

77 K temperaturda TlGaSe₂-yə nisbətən TlGaSe₂<2% Pr> üçün E_{gd} qadağan zonanın eninin uzundalğalara doğru yerdəyişməsi 51 meV, 300 K temperaturda isə 67 meV-dir. Çəp optik keçidlərin eni E_{gi} üçün yerdəyişmə müvafiq olaraq 37 və 58 meV-dir.

Şəkil 6-də TlGaSe₂<Pr> üçün E_{gd} və E_{gi} -nin 77 K temperaturda nadir torpaq elementi Pr-un miqdarından asılılığı göstərilir.

Eksperiment göstərdi ki, TlGaSe₂ və TlGaSe₂<Pr> monokristallarının udma kənarının strukturunda aşağıdakı fərqlər müşahidə olunur: aşağı temperaturda TlGaSe₂<Pr>-də $(0,1\div 2 mol\%)$, düz keçid yaxınlığında eksitonun əmələ gəlməsi ilə əlaqəli udma zolağının aşkar edilməsi mümkün deyil; TlGaSe₂<Pr>-də udma əmsalının qiyməti TlGaSe₂-dən nəzərəçarpacaq dərəcədə yüksəkdir.

- [6] А.М. Пашаев, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов. Диэлектрические и оптические свойства легированных редкоземельными элементами монокристаллов TllnS₂ и TllnSe₂. Ученые записки Национальной Академии Авиации. 2014, т.16, № 3, с.29-37.
- [7] Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов. Кристаллофизика сложных полупроводников на основе соединений типа TlB^{III}C₂^{VI}, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы. AMEA Xəbərlər, Fizika və Astronomiya seriyası. 2017, №2, с.12-26.
- [8] B. Gurbulak. The optical investigation of TlGa0.999Pr0.001Se2 and TlGaSe2 single crystals. Physica B: Cond. Mater. 2001, 293, p.289–296.
- [9] Johnsen, Simon; Liu, Zhifu; Peters, John A.; etc. Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe₂ for Radiation Detectors. Chemistry of Materials, 2011, 23, p.3120.
- [10] Э.М. Керимова. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов, Баку, Елм, 2012, 708с.
- [11] G.D. Mahan. Phonon-broadened optical spectra: Urbach's rule. Phys. Rev. 1966, 145, p.602– 608.