

УДК 544.22:621.315.59

*Олег ПАРАСЮК<sup>1</sup>, Людмила ПІСКАЧ<sup>1</sup>, Галина МИРОНЧУК<sup>1</sup>,  
Оксана ЗАМУРУЄВА<sup>1</sup>, Ганна МАХНОВЕЦЬ<sup>1</sup>, Оксана ЦІСАР<sup>1</sup>,  
Володимир БАБІЖЕЦЬКИЙ<sup>2</sup>, Володимир ЛЕВИЦЬКИЙ<sup>2</sup>*

## **ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІВ $TlGa(In)Se_2$ ТА ВПЛИВ КАТІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ЇХНІ ФІЗИЧНІ ПАРАМЕТРИ**

<sup>1</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Воли, 13, 43025 Луцьк, Україна;  
e-mail: Parasjuk.Oleg@eepu.edu.ua

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,

*Методом Бріджмена-Стокбаргера одержано монокристали твердих розчинів  $Tl_{1-x}B^{III}_{1-x}D^{IV}_xSe_2$ . Вивчено вплив катіонного заміщення на оптичні властивості кристалів  $TlGa(In)Se_2$ . Виявлено три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі  $0-100\text{ см}^{-1}$  й області непрямих і прямих дозволених оптичних переходів. Оцінено ширину забороненої зони та її зміну в діапазоні температур  $100-300\text{ К}$ . Визначено параметри правила Урбаха.*

*Ключові слова:* кристали, катіонне заміщення, заборонена зона, правило Урбаха.

### **Вступ**

За останні роки у напівпровідниковому матеріалознавстві простежується посилений інтерес до кристалічних матеріалів, які виявляють яскраво виражені анізотропні властивості [1, 2]. У них атоми розташовані так, що рух електронів обмежений в одному або двох напрямках [3]. До таких матеріалів належать, зокрема, шаруваті сполуки групи  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$ , у яких в різних площинах формуються різні типи зв'язків – ковалентний і молекулярний [1]. Кристали  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  проявляють одночасно напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості, мають високу фотопровідність, у них простежуються нелінійні ефекти у вольтамперних характеристиках, а також наявність оптичної генерації другої гармоніки [2–4]. Ці сполуки є матеріалами для створення на їх основі різних сенсорів, оптоелектронних приладів, високоефективних і стабільних сонячних елементів, нових типів приймачів ультрафіолетового та інфрачервоного випромінювань тощо [1]. Дослідження  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  ведуться досить широко і присвячені питанням розробки технології синтезу і вирощування високоякісних монокристалів зазначеного класу [4], їх різних фізичних властивостей, причому в значній частині публікацій [5–7] вивчають природу структурних фазових переходів, які реалізуються за зниження температури [1, 5]. Активно досліджують вплив дефектно-домішкової підсистеми кристалів на специфіку їх фізичних властивостей і особливості фазових переходів [2]. Разом із тим,

відомостей про вплив катіонного заміщення на властивості сполук групи  $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$  недостатньо, і досить часто вони є суперечливими [1, 6, 8, 9]. Мета нашої праці – одержати монокристали та визначити вплив катіонного заміщення ( $B^{III}(Ga, In) \rightarrow D^{IV}(Si, Ge, Sn)$ ) на властивості  $TlB^{III}Se_2$ . Це дасть можливість з'ясувати умови утворення та існування нових тетраарних фаз і твердих розчинів, закономірності кристалічної будови, залежність фізичних параметрів від складу, що буде цінною інформацією для прогнозу взаємодії в інших системах такого типу та пошуку нових сполук для перспективних матеріалів. Раніше ми побудували діаграми фазових рівноваг у системах  $TlInSe_2-D^{IV}_2$  та  $TlGaSe_2-SnSe_2$  [10], у яких є наявність широкіх областей твердофазної розчинності на основі тернарних сполук. У системі  $TlInSe_2-SiSe_2$  твердий розчин на основі тернарної сполуки знаходиться в інтервалі 0–35 мол. %  $SiSe_2$ , у системі  $TlInSe_2-GeSe_2$  – 0–25 мол. %  $GeSe_2$ , а в системі  $TlInSe_2-SnSe_2$  – 28 мол. %  $SnSe_2$ . Заміна  $In \rightarrow Ga$  приводить до зменшення величини твердого розчину (0–18 мол. %  $SnSe_2$  у системі  $TlGaSe_2-SnSe_2$ ), що закономірно, з огляду на розмірний фактор. У межах існування твердих розчинів  $Tl_{1-x}B^{III}_{1-x}D^{IV}_xSe_2$  відбувається монотонне зменшення об'єму елементарних комірок зі збільшенням  $x$  внаслідок віднімання атомів Tl в його кристалографічних положеннях. Атоми  $D^{IV}$ , своєю чергою, розміщуються в позиціях атомів  $In(Ga)$ , утворюючи з ними статистичні суміші.

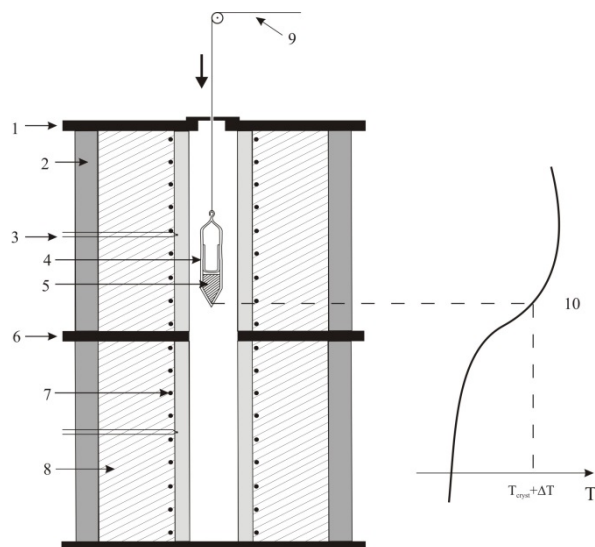
#### Методика експерименту

Ріст кристалів твердих розчинів, що утворюються в системах  $TlB^{III}X_2-D^{IV}X_2$ , проводили методом Бріджмена-Стокбаргера. Умови росту кристалів вибирали з урахуванням аналізу побудованих  $T-x$  діаграм.

Процес росту монокристалів проводили на установці, схему якої зображено на рис. 1. Вона складається з двох температурних зон із незалежним регулюванням температури. Для створення градієнта температур на фронті кристалізації використовували дві печі, розділені диском із нержавіючої сталі, що відіграє роль тепловідводу. В центрі диска є отвір, діаметр якого збігається з діаметром нагрівних елементів печей. Набір дисків різного діаметру і товщини допомагає суттєво змінювати температурний профіль печі. Точність підтримування температури в печах становила  $\pm 0,5$  К, що досягнуто за допомогою високоточних регуляторів температури ВРТ-3. Розподіл температури вздовж нагрівників показано у правій частині рис. 1. Наявність незалежного регулювання температури в різних зонах нагрівника разом із диском допомагає змінювати градієнт у зоні кристалізації в межах 2–6 К/мм. Швидкість росту змінювалась у межах 0,1–0,2 мм/год, причому вертикальне переміщення площини, в якій перебуває зона кристалізації, змінювали за допомогою редукторів. Використовували два варіанти: переміщення нагрівника у фіксованому положенні контейнера і навпаки. Наважку шихти масою 10–15 г, приготувану з високочистих вихідних елементів, завантажували у кварцові контейнери, які вакуумували і запаювали. Попередньо синтезовані полікристалічні зразки в контейнері поміщали у верхню “гарячу” зону ростової печі, де зразки розплавлялися, їх витримувалися протягом 4–5 год.

Тоді проводили опускання ампули так, щоб закристалізувати 2–4 мм розплаву з метою отримання зародка в нижній частині ростової ампули з наступним рекристалізаційним відпалом протягом двох діб. Шляхом переміщення фронту кристалізації починали нарощування монокристала. Після кристалізації усього розплаву проводили відпал протягом 100 год. Охолодження до кімнатної темпера-

тури проводили зі швидкістю 20–30 К/год. Одержані монокристали мали довжину до 30 мм та діаметр 9–12 мм. Вигляд отриманих кристалів показано на рис. 2.



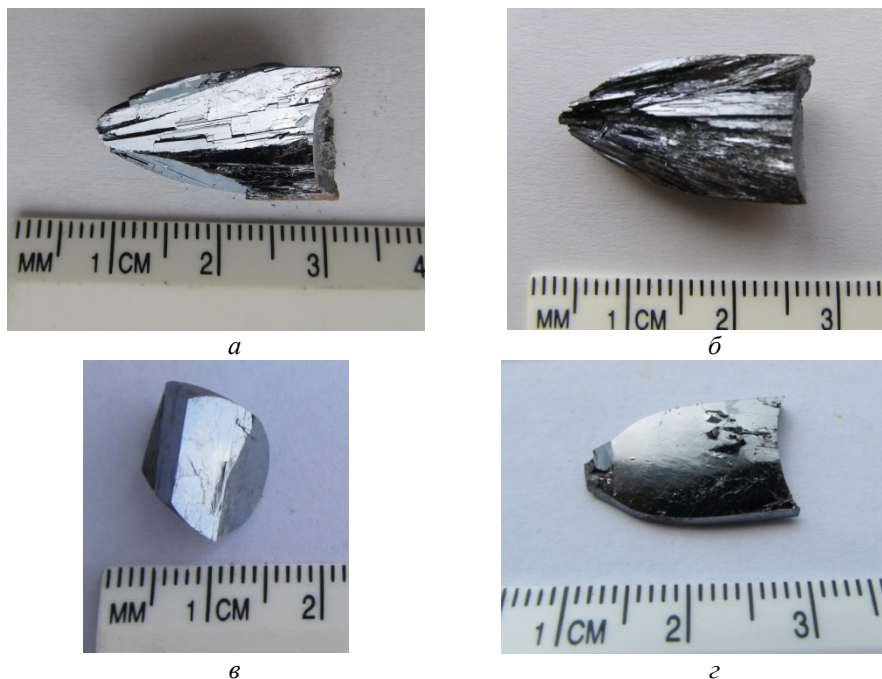
**Рис. 1.** Схема ростової установки: 1 – металевий флянець; 2 – азбесто-цементний кожух; 3 – Pt/Pt-Rh-термопара; 4 – ростовий контейнер; 5 – розплав; 6 – металевий диск; 7 – нагрівник; 8 – термоізолятор; 9 – блок для переміщення ампули; 10 – розподіл температури.

**Fig. 1.** Scheme of the growth setup: 1 – metallic flange; 2 – asbestos-cement casing; 3 – Pt/Pt-Rh thermocouple; 4 – growth container; 5 – melt; 6 – metallic disk; 7 – heater; 8 – thermoinsulator; 9 – block for moving the ampoule; 10 – temperature distribution.

Монокристали належать до шаруватих напівпровідників і легко сколюються вздовж площини спайності, утворюючи дзеркально гладку поверхню, яка не потребує додаткової обробки під час проведення досліджень. За даними рентгено-структурного аналізу визначено, що вирощені кристали  $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{D}^{\text{IV}}\text{Se}_2$  кристалізуються у тетрагональній структурі (пр. гр.  $I4/mcm$ ), а  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$  – у моноклінній структурі (пр. гр.  $C2/c$ ).

Для вивчення спектрів оптичного поглинання отриманих твердих розчинів зразки сколювалися від монокристалічного злитка і мали форму тонких пластинок. Світло спрямовувалось на зразки паралельно кристалографічній осі  $c$ , тобто перпендикулярно шарам. Дослідження спектрів оптичного пропускання проводили з використанням азотного криостата з можливістю стабілізації температури в інтервалі 77–300 К (точність стабілізації становила  $\pm 0,2$  К). Як монохроматор, використовували МДР–206 (похибка встановлення довжини хвилі  $\lambda = \pm 0,5$  нм).

Для вивчення фотоелектричних властивостей халькогенідних кристалів (з отриманих злитків) вирізали монокристалічні блоки у формі паралелепіпеда. Для електричних контактів використовували галій-індієву евтектику, нанесену на торець зразка методом утирання.



**Рис. 2.** Монокристали  $Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se_2$  (а),  $Tl_{0.9}In_{0.9}Ge_{0.1}Se_2$  (б),  $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  (в),  $Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  (г).

**Fig. 2.** Single crystals of  $Tl_{0.9}In_{0.9}Si_{0.1}Se_2$  (a),  $Tl_{0.9}In_{0.9}Ge_{0.1}Se_2$  (b),  $Tl_{0.9}In_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  (c),  $Tl_{0.9}Ga_{0.9}Sn_{0.1}Se_2$  (d).

### Результати експерименту та їх обговорення

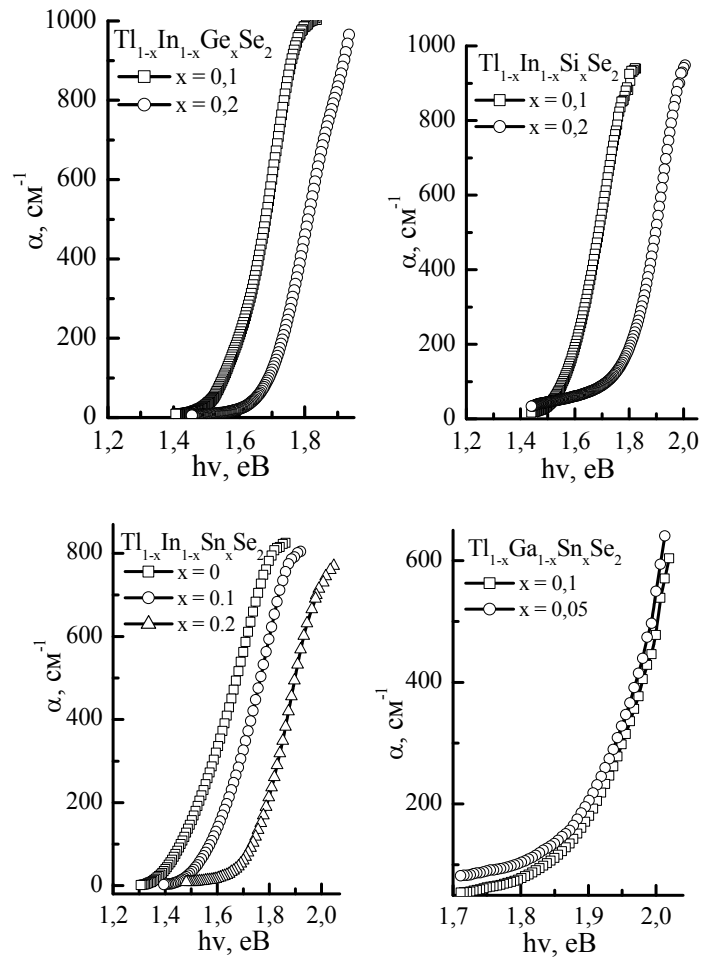
Вагомими характеристиками, які визначають комплекс оптичних властивостей матеріалів, є положення й форма краю фундаментального поглинання. Ми за спектрами пропускання в області краю власного поглинання (КП) за формулою, яка враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку, розраховували коефіцієнт поглинання ( $\alpha$ ) [11]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2\bar{T}} + \sqrt{\left[ \frac{(1-R)^2}{2\bar{T}} \right]^2 + R^2} \right\},$$

де  $d$  – товщина зразка;  $T = I/I_0$  – коефіцієнт пропускання;  $R$  – коефіцієнт відбивання.

Обчислюючи коефіцієнт оптичного поглинання, використано значення коефіцієнта відбивання ( $R$ ) за кімнатної температури. Зміна температури від 100 до 300 К призводить до незначних змін у  $R$ , що узгоджується з даними праці [12].

На рис. 3 зображено спектральну залежність коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ) досліджуваних кристалів при 300 К.



**Рис. 3.** Спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла в кристалах при 300 К.

**Fig. 3.** Spectral dependence of the light absorption coefficient in the crystals at 300 K.

На краю смуги фундаментального поглинання залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона має вигляд степеневі функції

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^N,$$

де  $B$  – коефіцієнт пропорційності;  $N$  – показник степеня, який має значення  $1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$  і  $3$ , залежно від характеру електронного переходу, відповідального для

поглинання.  $N = 1/2$  для прямого дозволеного переходу,  $N = 3/2$  для забороненого прямого переходу,  $N = 2$  для непрямого дозволеного переходу,  $N = 3$  для забороненого непрямого переходу [11].

У досліджуваних кристалах виявлено три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі 0–100 см<sup>-1</sup> й області непрямих і прямих оптичних переходів. Це свідчить про те, що в досліджуваних твердих розчинах реалізуються одночасно і непрямі, і прямі дозволені переходи [12]. Про реалізацію непрямих і прямих дозволенних переходів у кристалах типу A<sup>1</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> йшлося у [13, 14].

Для оцінювання ширини забороненої зони за непрямих  $E_{gi}$  і прямих  $E_{gd}$  дозволенних переходах прямі  $(ahv)^{1/2} = f(hv)$  та  $(ahv)^2 = f(hv)$  екстраполювалися до  $(ahv)^{1/2} = 0$  та  $(ahv)^2 = 0$  (рис. 4) [15]. Аналогічні дослідження проведено для монокристалів Tl<sub>1-x</sub>C<sup>III</sup><sub>1-x</sub>D<sup>IV</sup><sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. Результати оцінювання за температур 100–300 К подано в табл. 1.

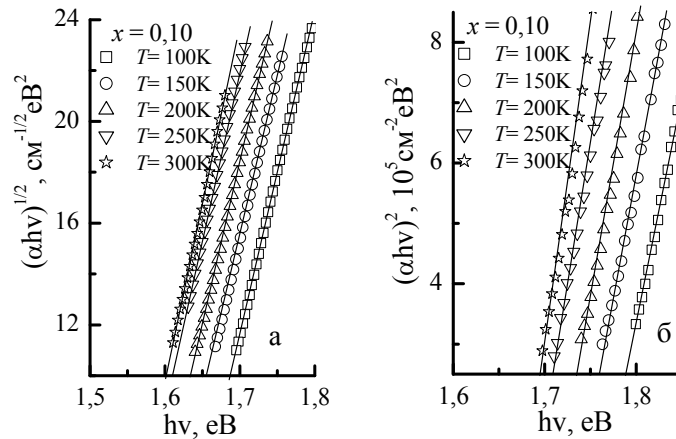


Рис. 4. Спектральна залежність  $(ahv)^{1/2}$  (а) і  $(ahv)^2$  (б) для кристалу Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> за різних температур.

Fig. 4. Spectral dependence  $(ahv)^{1/2}$  (a) and  $(ahv)^2$  (б) for a crystal of Tl<sub>0,9</sub>In<sub>0,9</sub>Si<sub>0,1</sub>Se<sub>2</sub> at different temperatures.

Із табл. 1 випливає, що зі збільшенням  $x$  (тобто збільшенням вмісту SnSe<sub>2</sub>, SiSe<sub>2</sub> та GeSe<sub>2</sub>) край смуги фундаментального поглинання зміщується в область більших енергій. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу [16], зі збільшенням  $x$  відбувається два процеси: статистичне заміщення атомів In(Ga) атомами Sn(Si,Ge) і збільшення концентрації вакансій талію. Отже, можна припустити, що саме ці процеси є домінуючими в зміні ширини забороненої зони [17], що добре узгоджується з рентгеноструктурними даними [16]. В межах існування твердих розчинів Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>D<sup>IV</sup><sub>x</sub>Se<sub>2</sub> проходить монотонне зменшення об'єму елементарної комірки зі збільшенням  $x$  унаслідок віднімання атомів Tl в положенні 4a, яке, очевидно, не може компенсуватися внаслідок заміщення атомів In(Ga) на атоми Sn, Si, Ge. Крім того, додатковий внесок у зміну  $E_g$  можуть робити вакансії кристалографічної ґратки, які створюють деформаційний потенціал, що відповідає розтягу ґратки

[11]. Більшість експериментальних результатів різних авторів засвідчують, що зменшення параметрів кристалічної ґратки веде до зростання  $E_g$ , це добре проявляється в експериментах з гідростатичного стиску кристалів [11].

Таблиця 1

Оцінка ширини забороненої зони кристалів при різних температурах

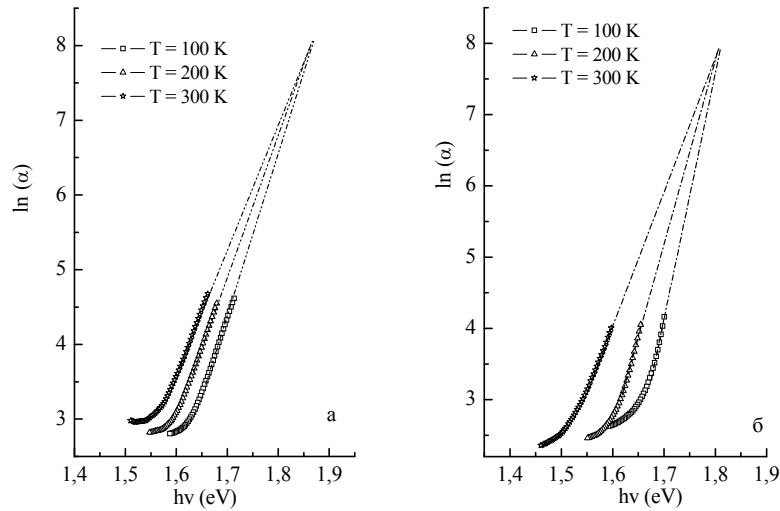
Table 1

Estimation of the the band gap of the crystals at different temperatures

Зразок / T, К		100	150	200	250	300
$Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$						
x = 0	$E_{gd}$ , eB	1,41	1,39	1,38	1,36	1,35
	$E_{gi}$ , eB	1,21	1,20	1,19	1,17	1,16
x = 0,1	$E_{gd}$ , eB	1,69	1,68	1,67	1,65	1,64
	$E_{gi}$ , eB	1,48	1,47	1,46	1,44	1,42
x = 0,2	$E_{gd}$ , eB	1,81	1,80	1,79	1,78	1,77
	$E_{gi}$ , eB	1,66	1,64	1,63	1,59	1,57
$Tl_{1-x}In_{1-x}Si_xSe_2$						
x = 0,1	$E_{gd}$ , eB	1,76	1,73	1,71	1,68	1,65
	$E_{gi}$ , eB	1,61	1,58	1,56	1,54	1,53
x = 0,2		1,94	1,92	1,91	1,90	1,88
		1,79	1,78	1,76	1,74	1,73
$Tl_{1-x}In_{1-x}Ge_xSe_2$						
x = 0,1	$E_{gd}$ , eB	1,72	1,71	1,70	1,68	1,66
	$E_{gi}$ , eB	1,67	1,65	1,61	1,58	1,56
x = 0,2	$E_{gd}$ , eB	1,88	1,85	1,82	1,78	1,77
	$E_{gi}$ , eB	1,69	1,66	1,62	1,59	1,58
$Tl_{1-x}Ga_{1-x}Sn_xSe_2$						
x = 0,05	$E_{gd}$ , eB	2,03	2,02	1,99	1,97	1,96
	$E_{gi}$ , eB	1,81	1,80	1,79	1,78	1,76
x = 0,1	$E_{gd}$ , eB	2,02	2,01	2,00	1,98	1,97
	$E_{gi}$ , eB	1,84	1,83	1,81	1,79	1,77

Велика концентрація  $V_{Tl}$ , спричинена неповним заповненням атомами Tl кристаліграфічної позиції 4a, а також статистичний характер заміни атомів  $B^{III}$  атомами  $D^{IV}$  у позиціях 4b і наявність інших дефектів, характерних для шаруватих структур, – головна причина порушення далекого порядку в розміщенні атомів кристалічної ґратки [18]. Флуктуація концентрації заряджених домішок порушує періодичний характер потенціальної енергії електрона й веде до виникнення дефектних енергетичних станів та зон, зокрема хвостів густини станів, які примикають до країв зон [19].

З аналізу залежності коефіцієнта поглинання в області краю поглинання бачимо, що нижче області сильного поглинання у всьому діапазоні можливих складів і температур коефіцієнт поглинання добре описується експоненційною функцією від енергії фотона (рис. 5), яка характерна для неупорядкованих систем, і засвідчує участь хвостів щільності станів, зумовлених структурними дефектами у формуванні власних оптичних переходів.



**Рис. 5.** Логарифмічна спектральна залежність коефіцієнта поглинання  $\ln\alpha = f(h\nu)$  кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  (а) та  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  (б) для  $x = 0,1$  за різних температур.

**Fig. 5.** Logarithmic spectral dependence of the absorption coefficient  $\ln\alpha = f(h\nu)$  for the crystals  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{Se}_2$  (a) and  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_2$  (b) at  $x = 0.1$  and different temperatures.

На рис. 5. показано експериментальну залежність  $\ln\alpha = f(h\nu)$  в області краю поглинання для кристалів  $\text{Tl}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Si}(\text{Ge})_x\text{Se}_2$  в області температур 100–300 К. Аналогічні результати отримано для кристалів усіх досліджуваних складів.

Область експоненційної зміни  $\alpha$  зі зростанням  $h\nu$  називають “хвостом Урбаха”. На експоненційній ділянці залежність  $\alpha(h\nu)$  підпорядковується правилу Урбаха [20]:  $\alpha = \alpha_0 \exp(E - E_0/E_U)$ , де  $E_U$  – енергія Урбаха ( $E_U = k_B T/\sigma(T)$ );  $k_B$  – стала Больцмана,  $\sigma(T)$  – параметр, який характеризує нахил краю поглинання;  $\alpha_0$  і  $E_0$  – сталі, які визначаються з точки перетину прямих  $\ln\alpha = f(h\nu, T)$ .

Апроксимація спектрів поглинання за правилом Урбаха дала змогу отримати такі значення  $\alpha_0$  і  $E_0$ :  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , 2,16 eV для кристала  $\text{Tl}_{0,95}\text{Ga}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Se}_2$ ;  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , 2,14 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,9}\text{Ga}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Se}_2$ ;  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , 1,94 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{Si}_{0,1}\text{Se}_2$ ;  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , 2,17 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,8}\text{In}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{Se}_2$ ;  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , 1,83 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{Se}_2$ ;  $5000 \text{ cm}^{-1}$ , 2,12 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,8}\text{In}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}\text{Se}_2$ ; 1,75 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{Se}_2$ ; 1,91 eV – для кристала  $\text{Tl}_{0,8}\text{In}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Se}_2$ .

Визначена енергія Урбаха змінювалась у межах 0,02–0,07 eV. Великі значення  $E_g$ , які наближаються до таких, що й в аморфних сплавах свідчать про основний внесок у розупорядкування структури статичного безладу. Очевидно, у досліджуваній системі параметр  $E_g$  визначається флуктуаціями концентрації заряджених дефектів, які модулюють випадково електричне поле й, відповідно, спотворюють періодичну залежність потенціалу електрона в кристалі. На відміну від аморфних систем, у яких  $E_g$ , крім великого значення, не залежить від температури, у досліджуваних матеріалах  $E_g$  зменшується під час зниження температури до 100 К. Вважаємо, що це пов'язано з перезарядкою дефектних центрів під час зниження



температури, яка веде до нейтралізації частини заряджених центрів і зменшенню їх впливу на випадкову модуляцію електричного поля в зразках [21].

Зі збільшенням  $x$  зростає  $E_g$ , що можна пояснити збільшенням вкладу статичного безладу, пов'язаного зі зростанням концентрації структурних дефектів (що підтверджується рентгеноструктурними дослідженнями) й зменшенням ролі динамічного безладу.

### Висновки

У праці описано технологію одержання кристалів  $Tl_{1-x}B^{III}_{1-x}D^{IV}_xSe_2$  методом Бріджмена–Стокбаргера. Досліджено зміну їх оптичних спектрів за катіонного заміщення та оцінено ширину забороненої зони. Під час дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання виявлено експоненційну область в інтервалі  $0-100\text{ см}^{-1}$ , область непрямих і прямих дозволених оптичних переходів. Визначено, що за збільшення температури від 100 до 300 К зменшується ширина енергетичної щілини як за прямих, так і непрямих дозволених переходів.

Результати, отримані в цій статті, наочно ілюструють, як властивості шаруватих структур можуть бути змінені за катіонного заміщення. Це може бути важливим і цікавим для ефективної розробки матеріалів з керованими властивостями.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Daud S. A., Grivitskas V., Mamedov T. G., Drozdov N. A., Korolik O. V., Mazanik A. V., Tarasik M. I., Fedotov A. K. Optical properties of  $A^3B^3C^6_2$  crystals derived by different applications // *Bul. BSU.* – 2012. – Vol. 1. – P. 63–65.
2. Panich A. M., Sarlarly R. M. Physical properties of the low dimensional  $A^3B^6$  and  $A^3B^3C^6_2$  compounds – N.Y.: Nova Sci. Publ. Inc., 2010. – 287 p.
3. Gurbulak B., Duman A., Ates A. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor  $TlGaSe_2$  and  $TlGaS_2$  single crystals // *Czech. J. Phys.* – 2005. – Vol. 55. – P. 93–103.
4. Kulyk B., Sahraoui B., Krupka O., Kapustianyk V., Rudyk V., Berdowska E., Tkaczyk S., Kityk I. Linear and nonlinear optical properties of  $ZnO/PMMA$  nanocomposite films // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – P. 093102(1–6).
5. Babaev S. S., Başaran E., Mammadov T. G., Mikhailov F. A., Salehli F. M., Seyidov M. Yu., Suleymanov R. The effect of impurities on the phase transitions in the ferroelectric-semiconductors  $TlInS_2$  and  $TlGaSe_2$  // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2005. – Vol. 17. – P. 85–93.
6. Mikhailov F. A., Rameev B. Z., Kulibekov A. M., Şentürk E., Aktaş B. EPR study of the structural phase transitions in chromium doped thallium indium disulphide // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 258–259. – P. 419–422.
7. Seyidov M. Yu., Mikailzade F. A., Uzun T., Odrinsky A. P., Yakar E., Aliyeva V. B., Babayev S. S., Mammadov T. G. Identification of intrinsic deep level defects responsible for electret behavior in  $TlGaSe_2$  layered semiconductor // *Phys. B.* – 2016. – Vol. 483. – P. 82–89.
8. Godzhaev E. M., Allakhyarov E. A., Khalilova Kh. S., Suleimanova A. M. Transport Properties of  $TlInSe_2\{Ln\}$  ( $Ln = Eu, Sm, Yb$ ) // *Inorg. Mater.* – 2003. – Vol. 39. – P. 676–679.
9. Abdinbekov S. S., Guseinov G. D. Physico-Chemical Investigation of  $TlInSe_2-TlGaTe_2$  // *Bul. Soc. Chem. Fr.* – 1986. – Vol. 3. – P. 355–357.
10. Мирончук Г. Л., Кітик І. В., Піскач Л. В., Хижун О. Ю., Федорчук А. О., Замуруєва О. В., Данильчук С. П., Мозолюк М. Ю. Системи  $TlInX_2-D^{IV}X_2$ : фазові рівноваги та оптоелектронні властивості твердих розчинів – Луцьк: Вежа-Друк, 2016. – 148 с.
11. Pankove J. I. Optical Processes in Semiconductors – New Jersey: Prentice-Hall, 1971. – 422 p.

12. Данильчук С. П., Мельник М. В. Оптичні властивості твердого розчину Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0–0,25) // Матер. III Всеукр. наук.-практ. конф. молодих вчен. та студ. “Фізика і хімія твердого тіла: Стан, досягнення і перспективи” (24–25 жовтня, 2014) – Луцьк, 2014. – С. 137–138.
13. Kerimova E., Mustafaeva S., Guseinova D., Efendiana I., Babaev S., Mamedov T. G., Salaeva Z., Allakhverdiev K. The Influence of Hydrostatic Pressure on the Electrical Conductivity and Optical Properties of Chain-Layered TlInSe<sub>2</sub> and TlInSe<sub>2</sub>–TlInS<sub>2</sub> Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. (a). – 1980. – Vol. 179. – P. 199–203.
14. Gasanly N. M. Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TlGaS<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>, and TlInS<sub>2</sub> Layered Single Crystals // J. Korean Phys. Soc. – 2010. – Vol. 57. – P. 164–168.
15. Tauc J. Optical properties of non-crystalline solids, in: Optical Properties of Solids (F. Abeles ed.) – North-Holland Publ., Amsterdam, 1972. – p. 279.
16. Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Kityk I. V., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase diagram of the quasi-binary system TlInSe<sub>2</sub>–SnSe<sub>2</sub> // J. Alloys Compds. – 2011. – Vol. 509. – P. 2693–2696.
17. Davydyuk G. E., Piasecki M., Parasyuk O. V., Myronchuk G. L., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu., AlZayed N., Kityk I. V. Two-photon absorption of Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys and their nanocrystallites // Opt. Mater. – 2013. – Vol. 35. – P. 2514–2518.
18. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Каїнер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников – М.: Наука, 1981. – 672 с.
19. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
20. Gürbulak B., Duman S., Ateş A. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor TlGaSe<sub>2</sub> and TlGaS<sub>2</sub> single crystals // Czech J. Phys. – 2005. – Vol. 55. – P. 93.
21. Myronchuk G. L., Davydyuk G. E., Parasyuk O. V., Khyzhun O. Y., Andrievski R. A., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Piskach L. V., Mozolyuk M. Yu. Tl<sub>1-x</sub>In<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 0.25) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials // J. Mater. Sci: Mater. Electr. – 2014. – Vol. 24. – P. 3555–3563.

## SUMMARY

Oleg PARASYUK<sup>1</sup>, Lyudmyla PISKACH<sup>1</sup>, Galyna MYRONCHUK<sup>1</sup>,  
Oksana ZAMURUYEVA<sup>1</sup>, Ganna MAKHNOVETS<sup>1</sup>, Oksana TSISAR<sup>1</sup>,  
Volodymyr BABIZHETSKYY<sup>2</sup>, Volodymyr LEVYTSKYI<sup>2</sup>

PRODUCTION OF TlGa(In)Se<sub>2</sub> CRYSTALS AND THE EFFECT OF CATION SUBSTITUTION ON  
THEIR PHYSICAL PARAMETERS

<sup>1</sup>Lesya Ukrainka Eastern European National University,  
Voli Ave., 13, 43025 Lutsk, Ukraine;  
e-mail: Parasyuk.Oleg@eenu.edu.ua

<sup>2</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla and Mefodia Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine

The crystals of Tl<sub>1-x</sub>B<sup>III</sup><sub>1-x</sub>D<sup>IV</sup><sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solid solutions were obtained using Bridgman-Stockbarger method. Band gap energy in the cation substitution by Sn, Ge, Si atoms was estimated from the analysis of the spectral distribution of the absorption coefficient of the TlGa(In)Se<sub>2</sub> crystals. Regions of indirect and direct permitted optical transitions were found in the investigated crystals. It was determined that the increase of x (i.e. the increase of the content of SnSe<sub>2</sub>, SiSe<sub>2</sub>, or GeSe<sub>2</sub>) shifts the edge of the fundamental absorption band to higher

energies. Below the region of strong absorption, the absorption coefficient fits well the exponential function on the photon energy in the entire range of possible compositions and temperatures. This is typical of disordered systems and indicates the participation of the tails of the density of states in the formation of intrinsic optical transitions. Determined Urbach's energy varies in the range of 0.02–0.07 eV in the investigated crystals. The found increase of Urbach's energy with  $x$  may be explained by the increased contribution of static disorder due to increased concentrations of structure defects (as confirmed by XRD studies) and decreased role of dynamic disorder. Approximation of the absorption spectra using Urbach's rule yielded the following values of  $\alpha_0$  i  $E_0$ : 2000  $\text{cm}^{-1}$ , 2.16 eV for  $\text{Tl}_{0.95}\text{Ga}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Se}_2$ ; 2000  $\text{cm}^{-1}$ , 2.14 eV – for  $\text{Tl}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_2$ ; 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 1.94 eV – for  $\text{Tl}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{Se}_2$ ; 3000  $\text{cm}^{-1}$ , 2.17 eV – for  $\text{Tl}_{0.8}\text{In}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{Se}_2$ ; 4000  $\text{cm}^{-1}$ , 1.83 eV – for  $\text{Tl}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Se}_2$ ; 5000  $\text{cm}^{-1}$ , 2.12 eV – for  $\text{Tl}_{0.8}\text{In}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_2$ ; 1.75 eV – for  $\text{Tl}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_2$  and 1.91 eV – for  $\text{Tl}_{0.8}\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Se}_2$ .

*Keywords:* crystals, cation substitution, band gap, Urbach's rule.

Стаття надійшла 05.07.2017.  
Після доопрацювання 10.07.2017.  
Прийнята до друку 10.07.2017.