

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 621.315.592

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlGaSe_2$ И $TlInS_2$

С. А. Д. Кааби, Н. А. Дроздов, О. В. Королик

Кааби Сабах Абед Дауд, аспирант, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, sabah.2011@mail.ru

Дроздов Николай Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры энергофизики, Белорусский государственный университет, Минск, drozdov@bsu.by

Королик Ольга Васильевна, кандидат физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией энергоэффективных материалов и технологий, Белорусский государственный университет, Минск, olga_zinchuk@tut.by

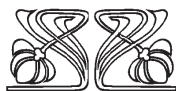
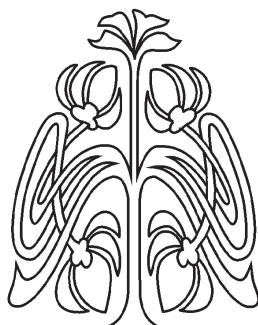
Исследовались кристаллы полупроводников-сегнетоэлектриков $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, легированные примесями Ag, Al, B, Er, Fe, Nd, Tb в концентрациях от 0.1 до 3%, с целью установления особенностей влияния легирования данными примесями на оптическое поглощение и комбинационное рассеяние света в исследуемых кристаллах. Измерения поглощения проводились путем измерения спектров пропускания и отражения света с последующим расчетом ширины запрещенной зоны по методике Тауца. Спектры комбинационного рассеяния света измерялись с помощью конфокального спектрометра. В качестве источника возбуждения использовались твердотельные лазеры, работающие на длинах волн 473 и 532 нм. Размер светового пятна на образце составлял ~1 мкм. Обратнорассеянный свет детектировался глубоко охлаждаемой кремниевой ПЗС-матрицей с разрешением не ниже 1 см^{-1} . Измерения спектров пропускания и отражения образцов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ и расчет ширины запрещенной зоны E_g показали, что при легировании примесями в обозначенных количествах сохраняются значения E_g , известные из литературных данных для нелегированных материалов. Эти результаты подтверждаются данными комбинационного рассеяния в диапазоне температур 21.5 – 300 К.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики-полупроводники, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$, запрещенная зона, оптическое поглощение, оптическое пропускание, комбинационное рассеяние, примесь, температурная зависимость.

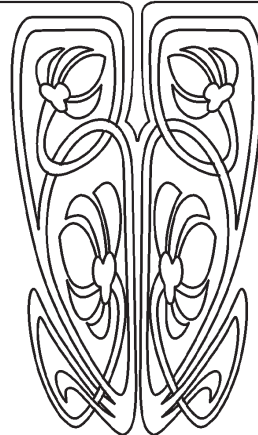
DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-112-122

Введение

Монокристаллы $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ принадлежат к тройным полупроводниковым соединениям типа $A^3B^3C_6^6$, где A^3 – одновалентный таллий [1]. Кристаллы $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ кристаллизуются в моноклинную решетку (пространственная группа C_{2h}^6). Характерной особенностью таких кристаллов является наличие структурных фазовых переходов, которые реализуются при понижении температуры относительно комнатной. Такие кристаллы имеют ярко выраженную слоистую структуру, поскольку в разных плоскостях формируются разные типы связей – ковалентная и



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





молекулярная (Ван-дер-Ваальса). В слоистых кристаллах сильно проявляется оптическая анизотропия, анизотропия механических и электрических свойств.

Исследования материалов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ ведутся достаточно интенсивно в силу уникальности их оптических и электрофизических свойств и значительных перспектив их практи-

ческого использования. Активно исследуется влияние дефектно-примесной подсистемы кристаллов на специфику их физических свойств и особенности низкотемпературных фазовых переходов.

Значения ширины запрещенной зоны кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, взятые из литературных данных, приведены в табл. 1.

Таблица 1 / Table 1

Ширина запрещенной зоны кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$
Band-gap energy crystals $TlGaSe_2$ and $TlInS_2$

Кристалл / Crystal	Термическая ширина запрещенной зоны (эВ) [2] / Thermic band-gap energy (eV) [2]	Оптическая ширина запрещенной зоны (эВ) [3] / Optical band-gap energy (eV) [3]
$TlGaSe_2$	2.1–2.2	1.83–2.23
$TlInS_2$	2.45–2.56	2.28–2.55

Вместе с тем сведений о влиянии конкретных легирующих примесей на свойства таких материалов недостаточно и они зачастую противоречивы. В связи с этим целью данной работы являлось установление особенностей влияния легирования примесями Ag, Al, B, Er, Fe, Nd, Tb в концентрациях от 0.1 до 3% кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ на оптическое поглощение и комбинационное (рамановское) рассеяние света (КРС) в этих кристаллах.

1. Методика получения образцов и проведения исследований

Исследуемые кристаллы $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$ были получены методом Бриджмена–Стокбаргера [4] из шихты максимальной чистоты в откачанной и запаянной кварцевой ампуле. Легирование кристаллов осуществлялось в процессе их выращивания путем добавления в шихту необходимых навесок легирующей примеси. Для проведения оптических измерений кристаллы сортировались по максимальной оптической однородности, а для оптического пропускания дополнительно утончались путем скалывания по соответствующим плоскостям.

Измерение спектров пропускания осуществлялось с использованием спектрофотометра MC 122 («Proscan Special Instruments», Беларусь). Оптическая система спектрофотометра выполнена по однолучевой схеме с опорным каналом с использованием двойного монохроматора с плоскими дифракционными решетками. В качестве источников оптического излучения применены дейтериевая и галогенная лампы, в качестве фотоприемника – кремниевый фотодиод. Ток

фотоприемника регистрировался электронной схемой, обрабатывался встроенным компьютером, результаты измерений выводились на встроенный дисплей, внешний принтер и внешний ПК. Спектральный диапазон измерений составлял от 200 до 1100 нм, диапазон измерений коэффициентов пропускания – от 1 до 100 %.

Спектры отражения измерялись с помощью приставки отражения к спектрометру MC 122. Диапазон углов отражения, доступных при измерении спектров отражения, составляет 20° – 180° .

Спектры КРС измерялись с помощью конфокального спектрометра Nanofinder High End («Lotis ТП», Беларусь – Япония). В качестве источников возбуждения использовались твердотельные лазеры, работающие на длинах волн 473 и 532 нм. Для минимизации теплового воздействия на исследуемые объекты мощность излучения, падающего на образец, ослаблялась до уровня 600 мкВт – 2 мВт. Размер светового пятна на образце составлял порядка 1 мкм. Обратнорассеянный свет диспергировался дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм и детектировался глубоко охлаждаемой ПЗС-матрицей с разрешением не ниже 1 см^{-1} . Поляризаторы в канале детектирования не устанавливались. Время накопления сигнала составляло, как правило, от 0.5 до 1 мин. Спектральная калибровка прибора выполнялась автоматически по линиям встроенной газоразрядной лампы и обеспечивала точность измерения не хуже 1 см^{-1} . Измеряемые спектры КРС автоматически вводились в компьютер измерительной установки, где проходили математическую обработку с помощью специального программного обеспечения.



2. Оптическое поглощение и определение ширины запрещенной зоны легированных кристаллов TlGaSe₂ и TlInS₂

На рис. 1 представлены кривые пропускания для всех исследованных образцов. Как видно из рисунка, имеются две четко различимые группы спектров, соответствующие типам кристаллов.

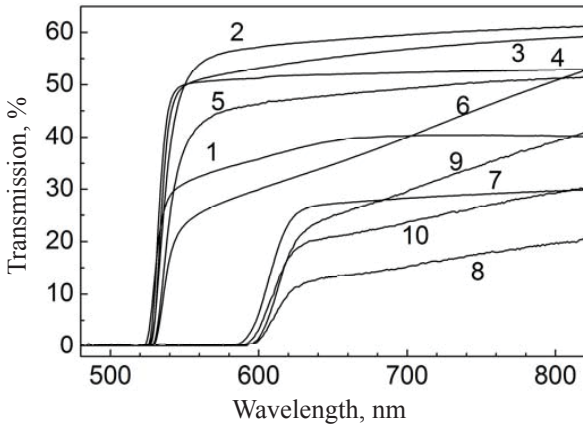


Рис. 1. Спектры оптического пропускания образцов TlGaSe₂ и TlInS₂, легированных разными примесями (табл. 2)

Fig. 1. Spectra of the optical transmission for samples TlGaSe₂ and TlInS₂, doped by different impurities (table 2)

Таблица 2/ Table 2

Образцы, используемые для измерения оптического поглощения
The samples used for measurement of optical transmission

Номер образца / Number of simple	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Материал / Material	TlInS ₂					TlGaSe ₂				
Легировующая примесь / Doping impurity	Al	B	Tb	Er	Fe	Ag	Nd	Tb	Ag	B
Концентрация примеси, % / Impurity concentration, %	0.1	1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	3

Анализ спектров показал, что край поглощения, измеренный по началу пропускания света для исследованных групп образцов, составляет 2.105±0.025 эВ для TlGaSe₂, 2.348±0.014 эВ для TlInS₂. Это согласуется с шириной запрещенной зоны E_g для соответствующего материала (см. табл. 1).

Для более точного определения значений E_g, а также для выявления влияния примесей на ширину запрещенной зоны E_g дополнительно

были проведены расчеты E_g по методике Тауца [5]. Суть этой методики состоит в том, что помимо спектров пропускания света образцом T(λ) измеряются спектры отражения R(λ). Закон Бугера–Ламберта в случае многократного отражения света от передней и задней границ образца имеет вид

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения; d – толщина образца.

Дополнив измерения пропускания T(λ) измерениями отражения R(λ), мы получаем зависимость α(λ):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2 + [(1 - R)^4 + 4R^2 T^2]^{1/2}}{2T} \right\}. \quad (2)$$

Ширина запрещенной зоны E_g связана с коэффициентом поглощения α как

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^P \text{ при } h\nu > E_g \quad (3)$$

и α = 0 при hν < E_g,

где hν – энергия квантов света, A – константа, P – параметр, описывающий тип оптического перехода. Для прямых оптических переходов P = 1/2 и для непрямых переходов P = 2. При выполнении (3) будет линеаризована зависимость (αhν)² = f(hν) для прямых переходов и (αhν)^{1/2} = f(hν) для непрямых переходов.

Измерения и расчет по изложенной методике для исследованных образцов TlInS₂ и TlGaSe₂ показали, что линеаризация возможна как для прямых переходов, так и для непрямых переходов, что соответствует литературным данным для нелегированных образцов [6, 7]. Результаты расчета представлены в табл. 3.

Точность определения величины E_g составляла ±0.02 эВ. Таким образом, можно сделать вывод, что влияния примесного состава на ширину запрещенной зоны обнаружено не было.

Кристаллы TlInS₂ и TlGaSe₂, легированные Ag, имеют более сложный характер поглощения света. На кривых пропускания у этих материалов имеется по два участка спектра с разным наклоном. Одной из причин наблюдаемого эффекта может быть способность серебра к интеркарированию в слоистых кристаллах A³B³C⁶₂ [8], т.е. встраиванию атомов Ag в ван-дер-ваальсовскую щель без существенного искажения массива основной решетки. При этом в матричной решетке организуется несоразмерная сверхрешетка, возможно, со сформированными в ней квантовыми



Таблица 3 / Table 3

Рассчитанные значения оптической ширины запрещенной зоны для измеренных образцов
The calculated values of optical band-gap energy for the measured samples

Материал / Material	TlInS ₂						TlGaSe ₂			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E_g (прямые переходы) / E_g (vertical electronic transition)	2.47	2.48	2.49	2.47	2.45	2.48	2.25	2.24	2.29	2.28
E_g (непрямые переходы) / E_g (non-vertical electronic transition)	2.26	2.28	2.28	2.27	2.28	2.26	1.97	1.99	2.00	1.96

точками, а зона Бриллюэна слоистого кристалла с несоразмерной сверхструктурой в направлении оси *C* сворачивается на величину, кратную числу периодов сверхрешетки. Поскольку оптические дисперсионные ветви в этом направлении бездисперсионны [9], то и плотность состояний будет иметь линейчатый характер, что согласно [10] является основным критерием возникновения условия пространственного квантования. Сформированная сверхрешетка будет обладать всеми признаками обычной решетки, но растянутой в пространстве, и будет иметь существенно меньшие значения энергетических щелей типа E_g , а следовательно, меньший (более пологий) наклон на кривой оптического пропускания.

Данная трактовка является непротиворечивой, однако требует дополнительного изучения и, прежде всего, исследования процессов поглощения с использованием различной геометрии эксперимента (ориентация образца, поляризация света).

3. Комбинационное рассеяние света в кристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂

Общая характеристика спектров КРС. Все образцы, представленные в табл. 2, были исследованы при комнатной температуре со стороны разных плоскостей кристаллов и при их разной ориентации относительно плоскости поляризации света. Параметры образцов, исследованных методом КРС, представлены в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

Параметры образцов, исследованных методом КРС
Parameters of the samples studied by the Raman method

Материал / Material	TlGaSe ₂						TlInS ₂				
	N90	N91	N92	N93	N94	N101	N95	N96	N97	N102	N103
Легирующая примесь / Doping impurity	Al	B	Ag	Tb	Fe	Nd	Ag	Ag	B	Er	Tb
Концентрация примеси, % / Impurity concentration, %	0.1	1.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	3.0	0.1	0.1

На рис. 2 и 3 представлены спектры образцов TlGaSe₂ <B, 1%> и TlInS₂ <Tb, 0.1%>, полученные в разных геометриях эксперимента. Необходимо отметить, что в ряде случаев спектр КРС сопровождался спектром фотолюминесценции образца.

Эксперименты показали, что спектры КРС всех легированных образцов в основном совпадают со спектрами КРС образцов TlGaSe₂ и TlInS₂ соответственно, приведенными в литературе, например [11]. Соотношение интенсивностей линий спектра и их точное положение зависит от геометрии опыта, это иллюстрируют рис. 2, 3.

Как видно из этих рисунков, при изменении геометрии не происходит сколь-нибудь заметных изменений спектров. Однако при изменении геометрии опытов в ряде случаев происходило существенное увеличение интенсивности люминесценции образца [12].

В спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов TlGaSe₂, легированных бором (1%), при возбуждении с торцевой стороны при комнатной температуре впервые обнаружена линия 160 см⁻¹, относительная интенсивность которой определяется поляризацией возбуждающего излучения.

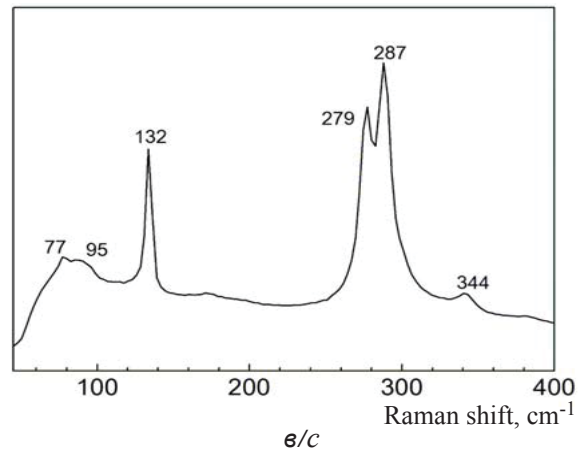
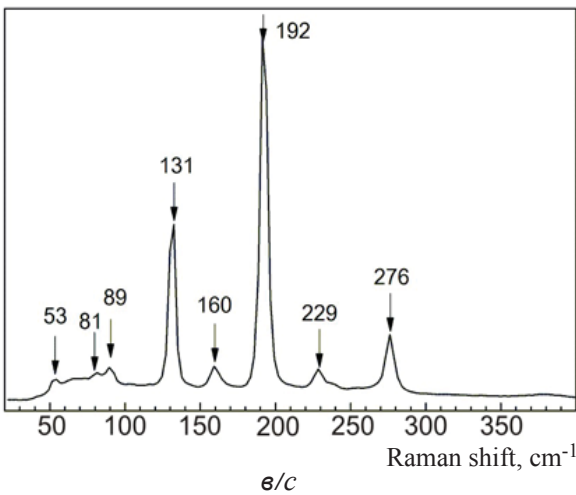
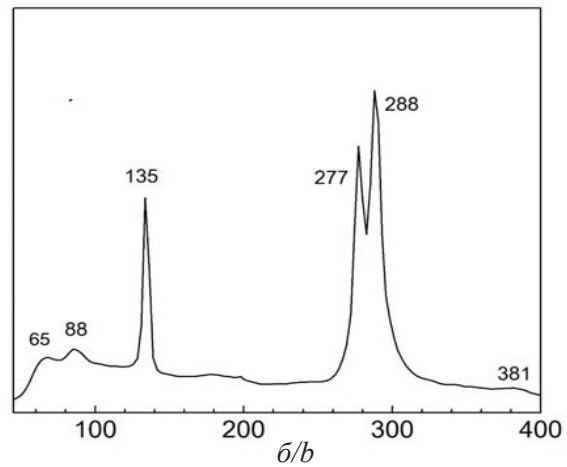
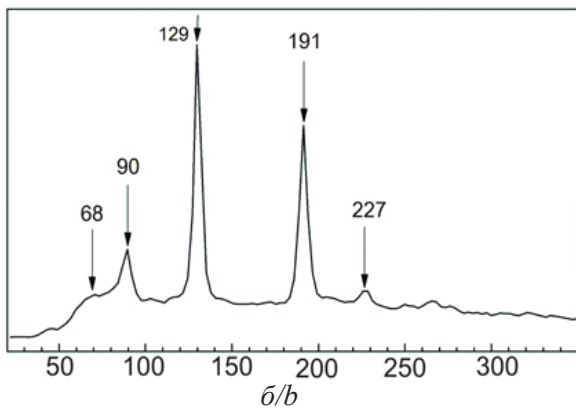
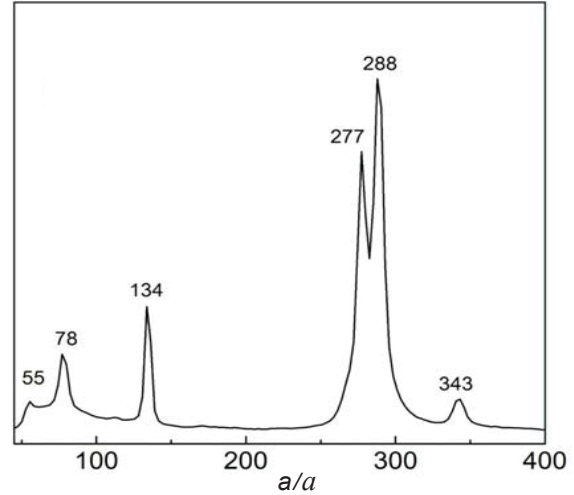
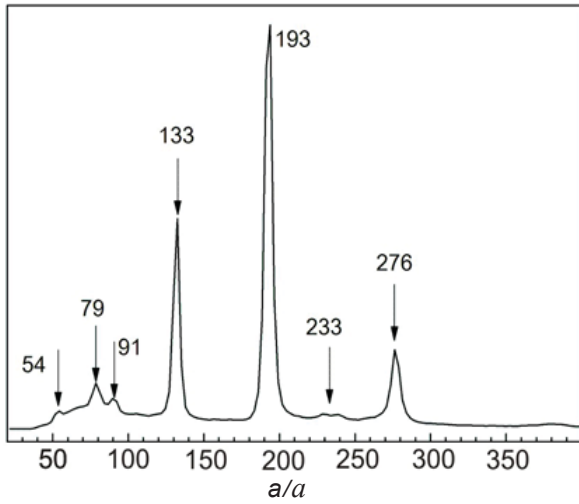


Рис. 2. Спектры КРС образца TI GaSe_2 <B, 1%> в разных геометриях измерений: *a* – со стороны плоской поверхности (плоскости скола) образца; *b* – со стороны торца образца; *c* – то же, что и *b*, но образец повернут на 90° вокруг оси возбуждающего пучка света

Fig. 2. Raman spectra for the sample TI GaSe_2 <B, 1%> in different measurement geometries: *a* – from the side of a plane surface (plane of cleavage) of the sample; *b* – from the end face of the sample; *c* – the same as on Fig. *b*, but the sample is rotated on 90° around the axis of the exciting beam of light

Рис. 3. Спектры КРС образца TI InS_2 <Tb, 0.1%> в разных геометриях измерений: *a* – со стороны плоской поверхности (плоскости скола) образца; *b* – со стороны торца образца; *c* – то же, что и *b*, но образец повернут на 90° вокруг оси возбуждающего пучка света

Fig. 3. Raman spectra for the sample TI InS_2 <Tb, 0.1%> in different measurement geometries: *a* – from the side of a plane surface (plane of cleavage) of the sample; *b* – from the end face of the sample; *c* – the same as on Fig. *b*, but the sample is rotated on 90° around the axis of the exciting beam of light



Относительная устойчивость и независимость отдельных линий спектра КРС от геометрии опыта вполне объяснима. В силу низкой симметрии кристаллов $A^3B^3C^6_2$ те или иные линии КРС могут быть реализованы лишь в конкретной геометрии, включающей в себя не только расположение образца относительно светового пучка, но и поляризацию возбуждающей световой волны и поляризацию КРС. Однако в силу того, что канал возбуждения, реализованный через микроскопный объектив, не может иметь 100% поляризации, а в канале регистрации поляризатор не предусмотрен, то изменения геометрии опытов лишь частично меняют соотношение отдельных линий.

Анализ полученных результатов показывает, что спектры образцов $TlGaSe_2$ (№ 90 и № 93) идентичны друг другу, равно как идентичны друг другу спектры образцов $TlInS_2$ (№ 95, 96, 97, 102, 103), из чего следует вывод, что тип легирующей примеси в вышеобозначенных концентрациях не оказывает влияния на характер и форму линий спектров КРС.

Температурные исследования КРС. Температурные измерения проводились в диапазоне температур 22 – 294 К на образцах № 90, 93 ($TlGaSe_2$) и № 95, 96, 97, 102, 103 ($TlInS_2$). Все измерения осуществлялись со стороны поверхности скола. Полученные спектры КРС при разных температурах для образцов № 93 и № 102 приведены на рис. 4, 5.

Особый интерес представляет область температур, где происходят фазовые переходы 2-го рода, – перестроение кристаллической решетки.

Имеются данные по измерению рамановского (комбинационного) рассеяния в таких кристаллах. В работе [13] указано, что температурный сдвиг линий КРС должен подчиняться статистике Бозе – Эйнштейна, т. е. быть монотонным. Появление немонотонности в температурной зависимости положения линий как раз и может свидетельствовать о наличии фазового перехода.

Следует отметить что, во-первых, в литературе нет сведений о явных изменениях в спектрах КРС, соответствующих температурам перехода из соразмерной низкотемпературной фазы в несоразмерную (T_c) и из несоразмерной в соразмерную высокотемпературную (T_i). Во-вторых, измерения КРС с применением конфокального микроскопа, как в нашем случае, создают на образце очень высокую плотность освещения. Это может способствовать как возникновению

фотостимулированных структурных фазовых переходов, о чем неоднократно сообщалось в литературе, правда применительно к другим сегнетоэлектрикам-полупроводникам [14], так и к локальному перегреву кристалла. Фотостимулированные фазовые переходы могут существенно изменить картину чередования соразмерная–несоразмерная и несоразмерная–соразмерная фаза на температурной шкале и точки перехода T_c и T_i между этими фазами.

Анализ спектров КРС при разных температурах не дал каких-то особенностей в области температур фазовых переходов, равно как и в других исследованных областях температур.

Однако представляет интерес следующий полученный нами результат. Используемая установка для исследований КРС позволяет параллельно с рамановскими измерениями производить визуальное наблюдение и фотографирование участка поверхности образца, включающего область оптического возбуждения. На некоторых образцах в процессе понижения температуры была зафиксирована следующая последовательность событий:

- оптические воздействия (30 с, оптическая мощность 2 мВт в пятне диаметром ~ 5 мкм), которые велись через 20 К по мере охлаждения образца от комнатной температуры до температуры 180 К, не приводили к образованию каких-либо следов на поверхности образца;
- при $T=160$ К после воздействия лазерного луча на образце образовывалось светлое пятно диаметром примерно в 10–12 раз больше, чем диаметр лазерного светового пятна во время освещения. Это пятно и другие таким же образом сформированные пятна оставались устойчивыми на протяжении дальнейших оптических воздействий в процессе понижения температуры вплоть до 21,5 К. После окончания экспериментов при отогреве образца до комнатной температуры пятна исчезали;
- после охлаждения до 140 К и лазерного воздействия на поверхности образца также образовывались светлые пятна, но их диаметр был существенно меньше, чем в предыдущем случае. При дальнейшем понижении температуры пятна уменьшались и при 100 К почти не наблюдались;
- при отогреве образца и последующих циклах охлаждения процесс повторялся.

Появление пятен, видимых в оптическом микроскопе под действием мощного светового потока, указывает на то, что в полупрозрачной матрице образуются центры рассеивания,

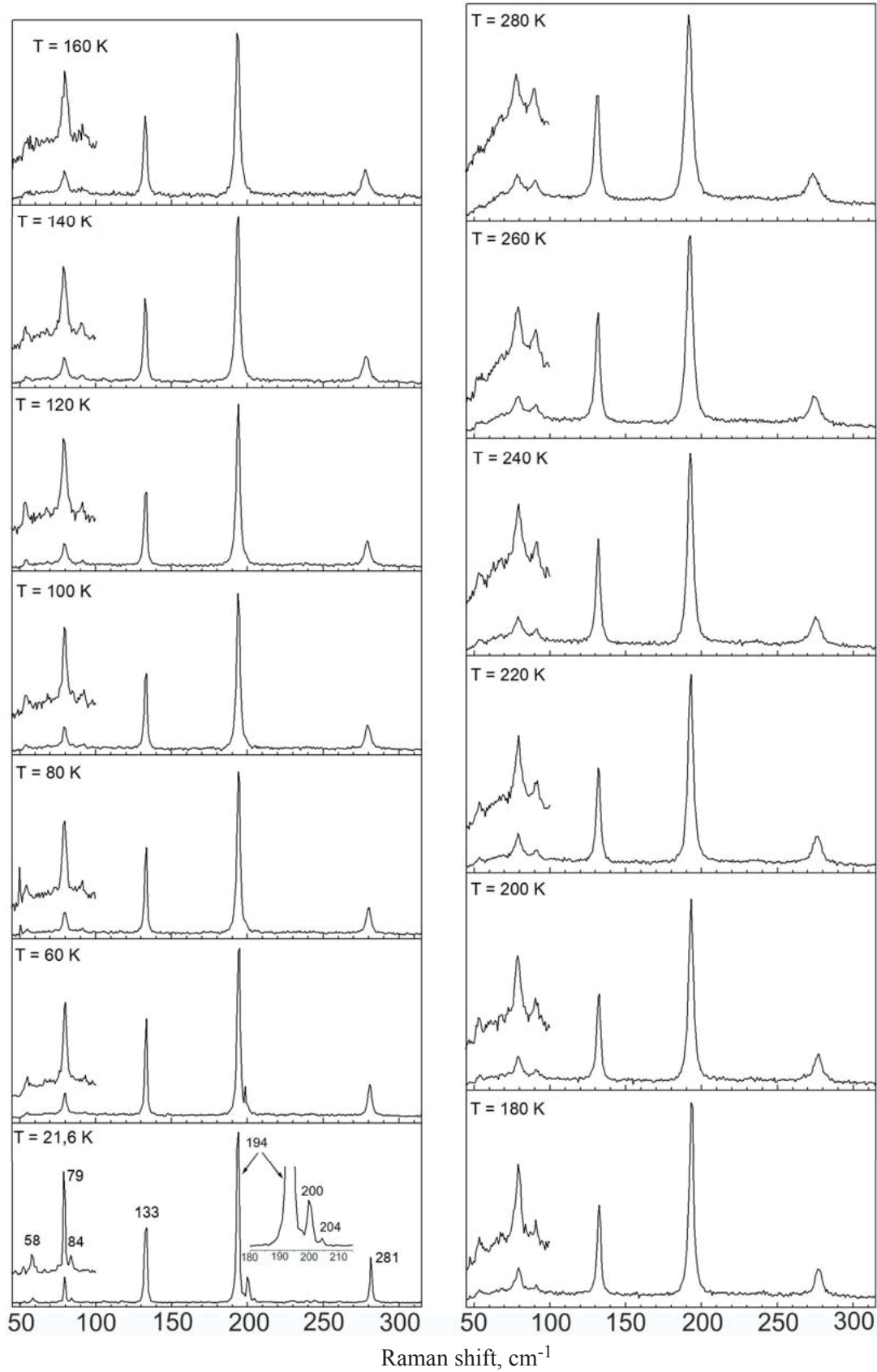


Рис. 4. Спектры КРС образца № 93 ($\text{TlGaSe}_2 <\text{Tb}, 0.1\%>$), полученные при разных температурах
Fig. 4. Raman spectra for the sample no. 93 ($\text{TlGaSe}_2 <\text{Tb}, 0.1\%>$), derived at different temperatures

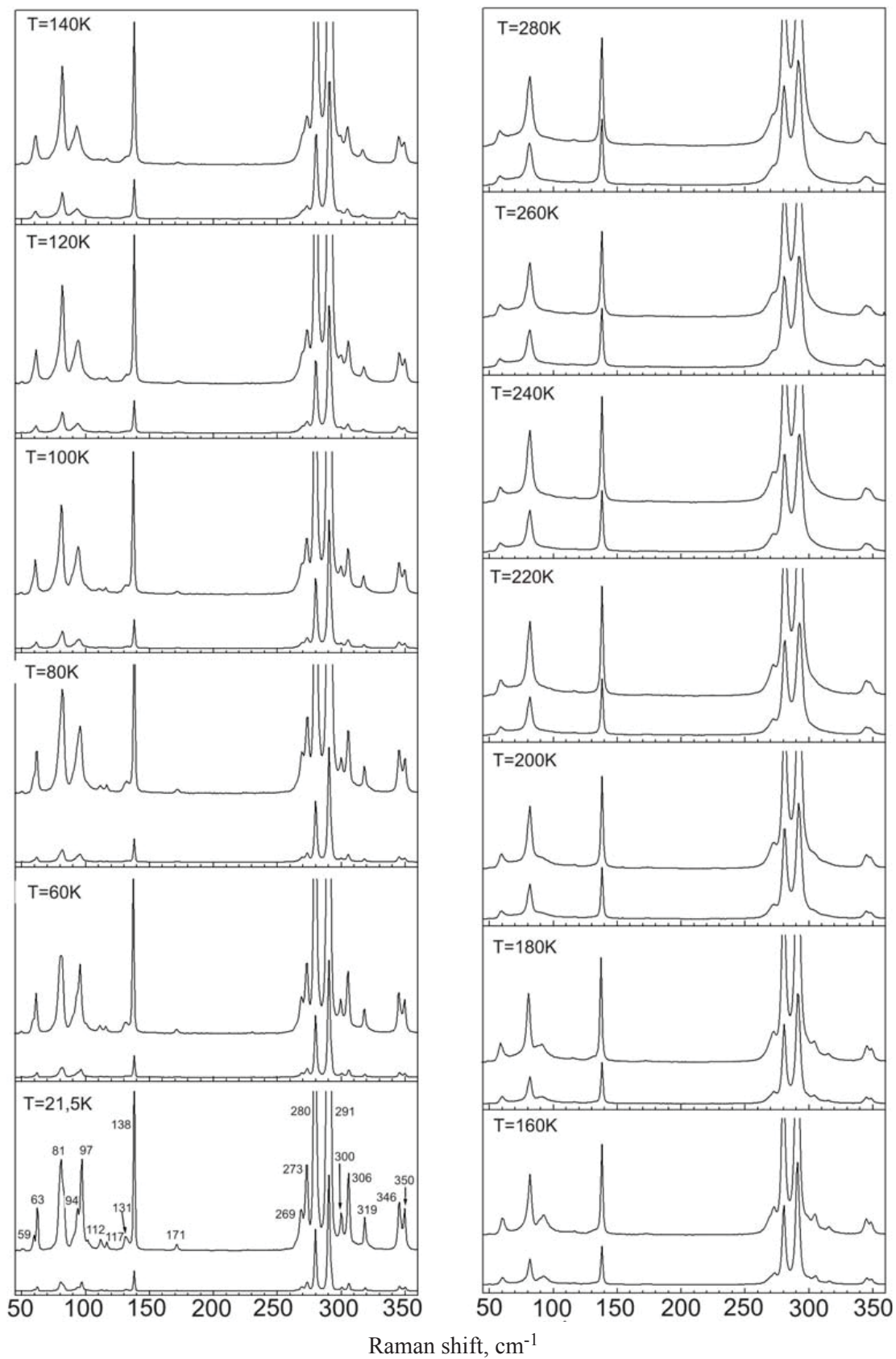


Рис. 5. Спектры КРС образца № 102 (TlInS_2 , $\langle \text{Er}, 0.1\% \rangle$), полученные при разных температурах

Fig. 5. Raman spectra for the sample no. 93 (TlInS_2 , $\langle \text{Er}, 0.1\% \rangle$), derived at different temperatures



центры окраски, либо какие-то иные структурные центры, т.е. происходит фотоиндуцированный структурный фазовый переход. Тот факт, что при понижении температуры диаметр появляющихся пятен уменьшался, свидетельствует о том, что наблюдаемый фотоиндуцируемый переход подобен обычному температурному переходу из низкотемпературной фазы в более высокотемпературную. Однако образовавшаяся фаза не является полным аналогом обычной температурной фазы. Последовавшее от 160 К глубокое охлаждение не вызвало трансформацию этой фазы, и только нагрев до комнатной температуры привел к ее ликвидации.

Заключение

Оптические исследования кристаллов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, легированных различными примесями, представленные в настоящей работе, показывают сложность и многообразие свойств исследуемых объектов. Положение усугубляется еще и тем, что в настоящее время технология получения указанных материалов далека от совершенства, и, кроме того, выращенные кристаллы могут состоять из нескольких политипов с различными электрофизическими и оптическими характеристиками. Однозначность и предсказуемость оптических измерений в таких системах зависит помимо того от геометрии измерений, т.е. от точности выставления кристаллографических осей кристалла относительно оптических осей пучков возбуждающего и регистрируемого оптического излучения (включая учет плоскостей поляризации излучения). К сожалению, выполнить в полном объеме все эти требования не всегда представляется возможным.

Тем не менее ряд результатов, полученных в настоящей работе, является обоснованным и представляет несомненный научный интерес.

- Измерения спектров пропускания и отражения образцов $TlGaSe_2$, $TlInS_2$ и последующий расчет ширины запрещенной зоны E_g показали, что при легировании примесями в обозначенных количествах E_g сохраняет значения, известные из литературных данных для нелегированных материалов.

- Экспериментально показано, что спектры пропускания материалов $TlGaSe_2$ и $TlInS_2$, легированных серебром, содержат помимо обычного участка с наклоном, определяемым E_g , участок с гораздо меньшим наклоном. Это можно интерпретировать как возникновение в матричной решетке несоответствующей сверхрешетки вследствие

интеркаляции серебра в ван-дер-ваальсовскую щель без существенного искажения массива основной решетки.

- Анализ результатов КРС показывает, что спектры образцов $TlGaSe_2$, легированные различными примесями, идентичны друг другу, равно как идентичны друг другу спектры образцов $TlInS_2$. Из этого следует вывод, что тип легирующей примеси в вышеобозначенных концентрациях не оказывает влияния на характер и форму линий спектров КРС.

- В спектрах КРС кристаллов $TlGaSe_2$, легированных бором (1%), при возбуждении с торцевой стороны обнаружена полоса 160 см^{-1} , не описанная в литературе, интенсивность которой определяется поляризацией возбуждающего излучения.

- Исследования температурной трансформации спектров КРС не дало скачкообразных изменений в поведении интенсивности или ширины линий в ходе изменения температуры, что могло бы свидетельствовать о прохождении через точки фазовых переходов. Такой результат согласуется с анализом литературных данных, где нет однозначных указаний на проявление фазовых переходов в спектрах КРС.

- Обнаружено существование фотоиндуцированного структурного фазового перехода в диапазоне температур 140–160 К. Образовавшаяся фаза не является полным аналогом обычной несоответствующей фазы, поскольку последовавшее от 160 К глубокое охлаждение не привело к переходу этой фазы в низкотемпературную несоответствующую фазу, и только нагрев до комнатной температуры привел к ее ликвидации.

Список литературы

1. *Panich A. M.* Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors // *J. Phys. : Condens. Matter.* 2008. Vol. 20, № 6. P. 3–31.
2. *Hanias M, Anagnostopoulos A. N., Kambas K., Spyridelis J.* Electrical and Optical properties of as-grown $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ and $TlGaS_2$ single crystals // *J. Mater. Res. Bull.* 1992. Vol. 27. P. 25–38.
3. *Allakhverdiev K. R., Mammadov T. G., Suleymanov R. A., Gasanov N. Z.* Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$ and $TlInS_2$ // *J. Phys. : Condens. Matter.* 2003. Vol. 15. P. 1291–1298.
4. *Лодиз Р.* Рост кристаллов. М. : Мир, 1974. 540 с.
5. *Тауц Я.* Оптические свойства полупроводников. М. : Мир, 1967. 74 с.
6. *Gürbulak Bekir, Yildirim Muhammet, Ateş Aytunç, Tüzemen Sehabattin, Yoğurtçu Yahya Kemal.* The Absorption



- Properties of p-Type $\text{TlIn}_x\text{Ga}(1-x)\text{Se}_2$ and TlGaSe_2 // Turk. J. Phys. 2000. Vol. 24. P. 49–61.
7. Керимова Э. М., Пашаев А. М. Воздействие внешних факторов на физические свойства низкоразмерных полупроводниковых соединений типа $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ и твердых растворов на их основе, включающих переходные металлы и редкоземельные элементы // Материалы Международной конференции «Физика-2005»: сб. тр. Баку, 2005. № 232. С. 872–874.
 8. Сардарлы Р. М., Самедов О. А., Садыхов И. Ш., Зейналова Э. А., Сардарлы Т. Ю. Сегнетоэлектрические и электрические свойства интеркалированных Ag кристаллов TlInS_2 // Материалы Международной конференции «Физика-2005»: сб. тр. Баку, 2005. № 232. С. 396–400.
 9. Сардарлы Р. М. Колебательные спектры соединений A^3B^3 и $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$. Баку: Элм, 2004. 225 с.
 10. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 1. С. 3–18.
 11. Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N. N., Ragimov A. S., Tagirov V. I. Optical Phonons and Structure of TlGaSe_2 , TlGaS_2 , and TlInS_2 Layer Single Crystals // Phys. Stat. Sol. (b). 1983. Vol. 116, iss. 2. P. 427–443.
 12. Korolik O. V., Kaabi S. A. D., Gulbinas K., Mazanik N. V., Drozdov N. A., Grivickas V. Band edge photoluminescence of undoped and doped TlInS_2 layered crystals // Journal of Luminescence. 2017. Vol. 187. P. 507–512.
 13. Paucar Raul, Harada Kazuki, Matsumoto Ryoya, Wakita Kazuki, Shim Yong Gu, Alekperov Oktay, Mamedov Nazim. Phase transition and Raman-active modes in TlInS_2 // Phys. Stat. Sol. (c). 2013. Vol. 10, № 8. P. 1132–1135. DOI: 10.1002/pssc.201200868
 14. Либерман А. Б., Царевский С. С., Зюзин Н. А. Фотоиндуцированный структурный переход в монокристалле $\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{S}$ // Физика твердого тела. 1996. Т. 38, № 5. С. 1596–1597.

Образец для цитирования:

Кааби С. А. Д., Дроздов Н. А., Королик О. В. Оптическое поглощение и комбинационное рассеяние света в легированных кристаллах TlGaSe_2 и TlInS_2 // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 112–122. DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-112-122.

Optical Absorption and Raman Scattering in Doped Crystals TlGaSe_2 and TlInS_2

S. A. D. Kaabi, N. A. Drozdov, O. V. Korolek

Sabah Abed Daud Kaabi, ORCID 0000-0002-1376-7628, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, sabah.2011@mail.ru

Nikolay A. Drozdov, ORCID 0000-0001-9957-5928, Belarusian State University, 4, Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220030, Belarus, drozdov@bsu.by

Olga V. Korolek, ORCID0000-0001-9430-4010, Belarusian State University, 4, Nezalezhnastsi Ave., Minsk, 220030, Belarus, olga_zinchuk@tut.by

Background and Objectives. The TlGaSe_2 and TlInS_2 monocrystals are the $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ type ternary semiconductor compounds. Studies of TlGaSe_2 and TlInS_2 materials are carried out quite intensively due to the uniqueness of their optical and electrophysical properties and significant prospects for their practical use. At the same time, information about the effect of specific doping impurities on the properties of such materials is insufficient and often contradictory. Thus, the purpose of this paper was to establish the influence of doping Ag, Al, B, Er, Fe, Nd, Tb impurities in concentrations from 0.1 to 3% on the optical absorption and Raman scattering of light in the TlGaSe_2 and TlInS_2 crystals. **Materials and Methods:** Crystals of semiconductor ferroelectrics TlGaSe_2 and TlInS_2 , doped with Ag, Al, B, Er, Fe, Nd, Tb at concentrations from 0.1 to 3%, were studied to establish the features of the impurities doping influence on the optical absorption and Raman scattering in the tested crystals. The absorption measurements were carried

out by measuring the light transmission and reflection spectra and next calculating the band gap by the Tauc method. Raman spectra were measured with the confocal spectrometer. Solid-state lasers operating at wavelengths of 473 and 532 nm were used as an excitation source. The size of the light spot on the sample was $\sim 1 \mu\text{m}$. The backscattered light was detected by a deeply cooled silicon CCD array with a resolution of at least 1 cm^{-1} . **Results:** The measurements of transmittance and reflection spectra of the TlGaSe_2 and TlInS_2 samples and the calculation of the band gap E_g have shown that when the crystals were the doped with the impurities indicated quantities, the values of E_g , known from the literature data for undoped materials, were retained. These results are confirmed by the Raman scattering data in the temperature range 21.5–300 K.

Key words: ferroelectric semiconductors, TlGaSe_2 , TlInS_2 , band gap, optical absorption, optical transmission, Raman scattering, impurity, temperature dependence.

Reference

1. Panich A. M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2008, vol. 20, no. 6, pp. 3–31.
2. Haniyas M., Anagnostopoulos A. N., Kambas K., Spyridelis J. Electrical and optical properties of as-grown TlInS_2 , TlGaSe_2 and TlGaS_2 single crystals. *J. Mater. Res. Bull.*, 1992, vol. 27, pp. 25–38.
3. Allakhverdiev K. R., Mammadov T. G., Suleymanov R. A., Gasanov N. Z. Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 . *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, vol. 15, pp. 1291–1298.



4. Lodiz P. *Rost kristallov* [The Growth of Single Crystals]. Moscow, Mir Publ., 1974. 540 p. (in Russian).
5. Tautz Ya. *Opticheskie svoistva poluprovodnikov* [Optical properties of semiconductors]. Moscow, Mir Publ., 1967. 74 p. (in Russian).
6. Gürbulak Bekir, Yildirim Muhammet, Ateş Aytunç, Tüzemen Sehabattin, Yoğurtçu Yahya Kemal. The Absorption Properties of p-Type TlIn_xGa(1-x)Se₂ and TlGaSe₂. *Turk. J. Phys.*, 2000, vol. 24, pp. 49–61.
7. Kerimova E. M., Pashaev A. M. *Vozdeistvie vneshnikh faktorov na fizicheskie svoistva nizkorazmernykh poluprovodnikovykh soedinenii tipa A³B³C⁶₂ i tverdykh rastvorov na ikh osnove, vkluchaiushchikh perekhodnye metally i redkozemel'nye elementy* [The effect of external factors on the physical properties of low-dimensional semiconductor compounds such as A³B³C⁶₂ and solid solutions based on them, including transition metals and rare earth elements]. *Materialy Mezhdunarodnoi konferentsii "Fizika-2005"* [Proceedings of the International Conference of "Physics-2005"]. Baku, 2005, no. 232, pp. 872–874 (in Russian).
8. Sardarly R. M., Samedov O. A., Sadykhov I. Sh., Zeynalova E. A., Sardarly T. Yu. Segnetoelektricheskie i elektricheskie svoistva interkalirovannykh Ag kristallov TlInS₂ [Ferroelectric and electrical properties of intercalated Ag crystals of TlInS₂]. *Materialy Mezhdunarodnoi konferentsii "Fizika-2005"* [Proceedings of the International Conference of "Physics-2005"]. Baku, 2005, no. 232, pp. 396–400 (in Russian).
9. Sardarly R. M. Kolebatel'nye spektry soedinenii A³B³ i A³B³C⁶₂ [Vibration spectrum of the A³B³ and A³B³C⁶₂ compounds]. Baku, ELM Publ., 2004. 225 p. (in Russian).
10. Alferov Zh. I. Istorii i budushchee poluprovodnikovykh geterostruktur [The history and future of semiconductor heterostructures]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Physics and technology of semiconductors], 1998, vol. 32, no. 1, pp. 3–18 (in Russian).
11. Gasanly N. M., Goncharov A. F., Melnik N. N., Ragimov A. S., Tagirov V. I. Optical Phonons and Structure of TlGaSe₂, TlGaS₂, and TlInS₂ Layer Single Crystals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1983, vol. 116, iss. 2, pp. 427–443.
12. Korolik O. V., Kaabi S. A. D., Gulbinas K., Mazanik N. V., Drozdov N. A., Grivickas V. Band edge photoluminescence of undoped and doped TlInS₂ layered crystals. *J. of Luminescence*, 2017, vol. 187, pp. 507–512.
13. Paucar Raul, Harada Kazuki, Matsumoto Ryoya, Wakita Kazuki, Shim Yong Gu, Alekperov Oktay, Mamedov Nazim. Phase transition and Raman-active modes in TlInS₂. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2013, vol. 10, no. 8, pp. 1132–1135. DOI 10.1002/pssc.201200868
14. Liberman A. B., Tsarevskii S. S., Zyuzin N. A. Photo-induced structural transition in a single crystal of Pb_{0.2}Sn_{0.8}S. *Physics of the Solid State*, 1996, vol. 38, no. 5, pp. 878–879.

Cite this article as:

Sabah A. D. Kaabi, Drozdov N. A., Korolek O. V. Optical Absorption and Raman Scattering in Doped Crystals TlGaSe₂ and TlInS₂. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 112–122 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2018-18-2-112-122.