

ОСОБЛИВОСТІ ДВОЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$

Л.М.Сусліков, З.П.Гадьмаші

Ужгородський державний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина 54

Досліджується величина і дисперсія двоприменезаломлення монокристалів твердих розчинів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ в спектральній області 0,5...2,5 мкм -при $T=300K$. Дається аналіз причин, що приводять до спостережуваного характеру концентраційної залежності двоприменезаломлення досліджуваних кристалів.

Кристали тіо- і селеногалата міді ($CuGaS_2$ і $CuGaSe_2$) відносяться до групи сполук із структурою халькопіриту (просторова група $D_{2d}^{12}-I \bar{4}2d$) [1,2]. Оптичні властивості цих сполук достатньо добре вивчені [3-7]. Характерною особливістю двопримене заломлення (Δn) кристалів $CuGaS_2$ є наявність так званої "ізотропної" точки (ІТ), тобто довжини хвилі $\lambda_0 = 6400 \text{ \AA}$, на якій $\Delta n(\lambda_0) = 0$ [8]. При $\lambda < \lambda_0$ кристал оптично додатній, тобто $\Delta n = (n_e - n_o) > 0$, де n_o і n_e -звичайний і незвичайний показники заломлення відповідно, а при $\lambda > \lambda_0$ -оптично від'ємний ($\Delta n < 0$). Всупереч очікуванням, в кристалі $CuGaSe_2$ ІТ відсутня і $\Delta n > 0$ у всій області прозорості [9].

В зв'язку з цим постає необхідність дослідження характеру зміни двопримене заломлення змішаних кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ і виявлення причин, які приводять до зникнення ІТ в кристалах $CuGaSe_2$. З цією метою були проведені вимірювання спектрів двоприменезаломлення кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ з $X = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ в інтервалі енергій 0,5 2,8 eV при кімнатній температурі ($T = 300K$).

Вимірювання $\Delta n(E)$ (E -енергія падаючого випромінювання) проводились методом інтерференції поляризованих променів в геометрії паралельних поляризаторів. Товщини кристалів змінювались в межах 0,191 0,315 мм. Визначення порядків інтерференції смуг

здійснювалось по методу, описаному в [10].

Одержані результати представлені на рис.1. Криві дисперсії $\Delta n(E)$ подібні і характеризуються монотонним зменшенням Δn в низькоенергетичній області та сильною дисперсією поблизу краю поглинання. Яких-небудь аномалій в досліджуваній області спектру не спостерігається. При зростанні концентрації Se криві $\Delta n(E)$ зміщуються в низькоенергетичну область. На всіх кривих, за винятком $CuGaSe_2$ [9], існує ІТ. При проходженні через ІТ кристали із оптично додатніх (при $E > E_0$) переходять в оптично від'ємні (при $E < E_0$). Концентраційна залежність спектрального положення ІТ в кристалах $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ є нелінійною функцією X , показуючи різке зміщення ІТ в область низьких енергій при зростанні X (рис.2).

Спостережуваний хід кривих $\Delta n(E)$ дозволяє припустити, що дисперсію кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$, як і у випадку бінарних напівпровідників, можна якісно описати на основі моделі, яка представляє окремо вклад крайових оптичних переходів і вклад високоенергетичних переходів в глибині власної смуги поглинання, причому перший вклад зумовлює дисперсію, а другий - величину n_o, n_e та Δn . Знак и величина двоприменезаломлення в області прозорості залежить від співвідношення величин цих вкладів, оскільки перший вклад майже завжди від'ємний внаслідок

його сильної дисперсії, а другий - в тетрагонально стиснутих кристалах завжди додатний [11], тобто $\Delta n = \Delta n_b + \Delta n_{кр}$, де Δn_b і $\Delta n_{кр}$ – вклади в Δn високоенергетичних і крайових переходів відповідно. Внаслідок близькості енергетичних положень рівнів ізольованих атомів S та Se , а також подібності кристалічної структури сполук $A^I B^{III} C^{VI}_2$ слід очікувати, що вклад високоенергетичних переходів в Δn кристалів $CuGa(S_{1-x} Se_x)_2$ не змінюється при заміщенні сірки селеном. Про це свідчать і дані досліджень рентгенівської спектроскопії сполук $A^I B^{III} C^{VI}_2$ [12]. Тому зміни Δn $CuGa(S_{1-x} Se_x)_2$ зумовлені в основному зміною вкладу крайових переходів. В рамках одноосциляторної моделі [13], допускаючи рівність матричних елементів зона-зонних переходів в поляризаціях $\vec{E} \parallel C$ і $\vec{E} \perp C$ (\vec{E} - вектор напруженості електричного поля хвилі, C - оптична вісь кристалу), можна показати, що вклад крайових переходів в Δn кристалу описується виразом

$$\Delta n_{кр} = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{2\tilde{n}} \cdot \frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \quad (1)$$

де \tilde{n} - середній показник заломлення

$$\tilde{E}_g = \frac{Eg(E \parallel C) + Eg(E \perp C)}{2}$$

середня ширина забороненої зони кристалу, Δ – кристалічне розщеплення вершини валентної зони ($\Delta = E_g(E \parallel C) - E_g(E \perp C)$). По мірі заміщення сірки селеном, тобто росту параметра X , проходить зміна параметрів \tilde{E}_g і Δ потолку валентної зони кристалів $CuGa(S_{1-x} Se_x)_2$. Це приводить до зміни вкладу крайових переходів в Δn , яке описується коефіцієнтом

$$\frac{d\Delta n_{кр}}{dx} \approx \frac{\tilde{n}^2 - 1}{2n} \frac{1}{\tilde{E}_g - E} \frac{d\Delta}{dx} - \frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \frac{d\tilde{E}_g}{dx} \quad (2)$$

Тоді

$$\begin{aligned} \Delta n_{rh}(E, x) &\approx \Delta n_{rh}(E, 0) + \frac{d\Delta n_{rh}}{dx} x \approx \\ &\approx \frac{\tilde{n}^2 - 1}{2\tilde{n}(\tilde{E}_g - E)} \left[\Delta + \left(\frac{d\Delta}{dx} - \frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \frac{d\tilde{E}_g}{dx} \right) x \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Із (3) випливає, що існують два механізми зміни величини вкладу крайових переходів в двопримене заломлення кристалів при зміні його складу. Перший механізм зв'язаний із зсувом \tilde{E}_g при зміні X , а другий - із зміною величини кристалічного розщеплення Δ . Причому перший механізм переважає в області енергій поблизу краю поглинання, а другий - в області прозорості.

Дійсно, поблизу краю поглинання, тобто при $E \leq \tilde{E}_g$ | $\frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \frac{d\tilde{E}_g}{dx} \gg \frac{d\Delta}{dx}$ | і

основний вклад у зміну Δn дає концентраційне зміщення \tilde{E}_g . Оптичні дослідження структури вершини валентної зони кристалів $CuGa(S_{1-x} Se_x)_2$ [14,15] приводять до наступних результатів: 1.- край поглинання досліджуваних кристалів формується прямими дозволеними переходами в поляризації $\vec{E} \parallel C$; 2.- ширина забороненої зони кристалів $CuGaS_2$ і $CuGaSe_2$ складає 2,4 і 1,68 eV відповідно; 3.- характер зменшення ширини забороненої зони при заміщенні сірки селеном - лінійний; 4.- величина Δ сильно спадає з ростом концентрації селена від 0,12 eV у $CuGaS_2$ до 0,07 eV в $CuGaSe_2$

Із цих даних випливає, що коефіцієнт $\Delta(x)/(\tilde{E}_g(x)-E) < 0$ і постійний у всьому інтервалі зміни X . Тоді, згідно (3), двоприменезаломлення кристалів $CuGa(S_{1-x} Se_x)_2$ поблизу краю поглинання зростає із рiстом X . При цьому характер зростання Δn – нелінійний, що зумовлено множником $\Delta(x) / (\tilde{E}_g(x)-E)$. Ці висновки узгоджуються з результатами експериментальних досліджень (рис.1,3).

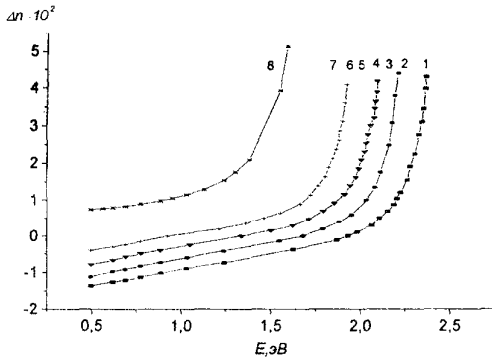


Рис.1 Двопроменезаломлення кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$: 1- $x=0$; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5; 6 - 0,6; 7 - 0,7; 8 - 1

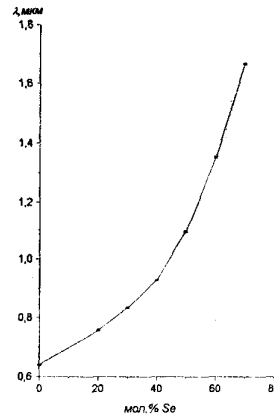


Рис.2. Концентраційна залежність спектрального положення ізотропної точки в кристалах $Cu(S_{1-x}Se_x)_2$.

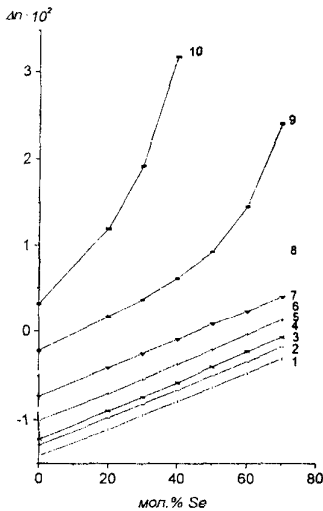


Рис.3 Концентраційна залежність двопроменезаломлення кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ при різних довжинах хвиль λ падаючого випромінювання: 1 - $\lambda=0,6$; 2 - 0,7; 3 - 0,8; 4 - 1,0; 5 - 1,2; 6 - 1,4; 7 - 1,6; 8 - 1,8; 9 - 2,0; 10 - 2,5 мкм.

Вклад крайових переходів в цій області спектру описується виразом

$$\Delta n_{rh}(E, x) = \frac{\tilde{n}^2 - 1}{2\tilde{n}(\tilde{E}_g - E)} \left(\Delta + \frac{d\Delta}{dx} x \right). \quad (4)$$

В кристалах $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ величина $d\Delta/dx = const$ у всьому інтервалі зміни X і від'ємна ($d\Delta/dx < 0$). Враховуючи, що вклад крайових переходів в Δn від'ємний, це приводить до зменшення $|\Delta n_{кр}|$ і зростання двопроменезаломлення кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ в області прозорості при збільшенні концентрації Se. Згідно (4) характер зростання - лінійний, що також узгоджується з експериментальними результатами (рис.1,3).

Від'ємний вклад крайових переходів характеризується дисперсією і досягає свого максимального значення вдалині від краю поглинання. Якщо при цьому він перевищує додатний вклад високоенергетичних переходів, то двопроменезаломлення кристалу в області прозорості буде від'ємним. Отже, існує така довжина хвилі λ_0 , при проходженні через яку Δn змінює знак, тобто $\Delta n(\lambda_0) = 0$. Таким чином, ІГ є наслідком спектральної компенсації двох вкладів протилежного знаку в Δn . Локалізація її

Вдалині від краю поглинання $\left| \frac{d\Delta}{dx} \right| \gg \left| \frac{\Delta(x)}{\tilde{E}_g - E} \frac{d\tilde{E}_g}{dx} \right|$ і зміни Δn визначаються характером зміни розщеплення $\Delta(x) = \Delta(x=0) + (d\Delta/dx)x$.

поблизу краю поглинання пояснюється тим, що саме в цій області внаслідок від'ємного вкладу проходить відмічена вище компенсація. Спектральне положення ІТ залежить від співвідношення величин двох параметрів, які визначають величину вкладу крайових переходів. Аналіз показує, що ріст Δ при незмінному \tilde{E}_g приводить до зміщення ІТ в низькоенергетичну область спектру, тоді як ріст \tilde{E}_g при постійному Δ зміщує ІТ в область високих енергій. Таким чином,

$$E_o(x) = E_o(x=0) + (dE_o/dx)x, \quad (5)$$

де $E_o = hc/\lambda_o$. Враховуючи знаки коефіцієнтів $d\tilde{E}_g/dx$ і $d\Delta/dx$, можна записати

$$\frac{dE_o}{dx} \approx \frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \frac{d\tilde{E}_g}{dx} - \frac{d\Delta}{dx} \quad (6)$$

Оскільки ІТ локалізована поблизу краю поглинання, то очевидно, що визначаючий вклад в залежність $E_o(x)$ дає

коефіцієнт $d\tilde{E}_g/dx$. Експеримент повністю підтверджує даний висновок (рис.2).

Як вказують результати експериментальних досліджень [9], ІТ в кристалах $CuGaSe_2$ відсутня. В рамках розглянутої моделі це пояснюється недостатньою для компенсації величиною від'ємного вкладу крайових переходів, яка визначається параметром Δ . Очевидно, що температурне або баричне діяння, яке приведе до зростання кристалічного розщеплення Δ , буде сприяти виникненню ІТ в кристалах $CuGaSe_2$. Необхідно відмітити, що однією з причин відсутності ІТ в $CuGaSe_2$ може бути значна величина спин-орбітального розщеплення $\Delta_{so} \approx 0,23$ eV ($\Delta_{so} \approx 0$ в $CuGaS_2$), вклад якого в Δ в даний час не досліджений.

Таким чином двоприменезаломлення кристалів $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ повністю визначається особливостями структури вершини валентної зони і характером концентраційного зміщення її рівнів.

1. M. Bernard, Glances of ternary compounds.// J.Phys.**36**, №9, P.1-7, (1975).
2. D. Weaire, J. Neolandi, The structure of chalcopyrite semiconductors.// J.Phys., **36**, №9, P.27-29, (1975).
3. B. Tell, P.M. Bridenbaugh, Aspekts of the band structure of $CuGaS_2$ and $CuGaSe_2$ // Phys.Rev.B. **12**, №8, P.3330-3335, (1975).
4. J. Gonzalez, C. Rincon, Optical absorption and phase transitions in Cu -III-VI₂ compound semi-conductors at high pressure. J. Phys. Chem. Sol. **51**, №9, P.1093-1097, (1990).
5. H. Matsushita, S. Endo, H. Nakanishi et al., Elektrical and optical properties of the $CuGa(S_{1-x}Se_x)$ system.// Jap.J.Appl.Phys. **29**, №3, P.484-488, (1990).
6. J.L. Regolini, S. Lewoncxuk at al. Optical properties of $CuGaS_2$ near the Fundamental Absorption Edge.// Phys.Stat.Sol.(b), **55**, P.193-200, (1973).
7. S. Kobayashi, N. Tsuboi, F. Kaneko, Absorption Edge Studies of $CuGaS_2$ Single Crystal.// Jap. J.Appl.Phys., **26**, №2, P.220-225, (1987).
8. G.D. Boyd, H.M. Kasper, J.H. Mc Fee, Linear and nonlinear optical properties of $AgGaS_2$, $CuGaS_2$ and $CuInS_2$ and theory of the wedle technique for the measurements of nonlinear coefficients.// IEEE J.Quant.Electr. **QE-7**, №12, P.563-573, (1971).
9. G.D. Boyd, H.M. Kasper, J.H. Mc Fee, F.G. Storz, Linear and nonlinear optical properties of Some ternary selenides.// IEEE J.Quant.Electr. **QE-8**, №12, P.900-908, (1972).
10. Л.М. Сусликов, З.П. Гадьмаши, И.Ф. Копинец и др., Двухлучепреломление монокристаллов $CdGa_2S_4$. Опт.и спектр., **49**, №1, 97-99, (1980).
11. G.C. Bhar, Refractive index dispersion of chalcopyrite crystals.// J.Phys.D: Appl.Phys., **13**, №3, P.455-460, (1980).

12. S.Keno, M.Okusawa, X-Ray Photoelectron Study of the Valence Bands in *I-III-VI₂* Compo-unds // J.Phys.Soc.Jap.**37**, №5,P.1301-1304,(1974).
13. S.H.Wemple, M.DiDomenico, Behaviour of the electronic dielektric constant in covalent and ionic materials.// Phys.Rev.B.**4**, №4,P.1338-1351,(1971).
14. J.L.Shay, B.Tell, H.M.Kasper, L.M.Schiavone, p-d Hybridization of the Valence Bands of *I-III-VI₂* Compounds // Phys.Rev.B.,**5**, №12,P.5003-5005,(1972).
15. M.Quintero, C.Rincon, P.Grima, Temperature variation of energy gaps and deformation po-tential *CuGa(S₇Se₁₋₂)₂* semiconductor alloys. J.Appl. Phys.**65**, №7,P.2739-2743,(1989).

BIREFRINGENCE PECULARITIES OF THE SOLID SOLUTION CRYSTALS $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$

Suslikov L.M.,Gadymashi Z.P.

Uzhgorod State University,88000, Uzhgorod, Pidgirna str., 46

The birefringence of the monocrystals $CuGaS_2$, $CuGaSe_2$ and $CuGa(S_{1-x}Se_x)_2$ solid solutions in the spectral range 0,5 ...2,0 μm and $T=300K$ are investigated. The character of the concentration dependence of the birefringence is established.The physical reasons of the observed behavior are discussed.



Леонід Михайлович Сусліков – професор кафедри прикладної фізики

Народився в 1948 р., в 1965 р. закінчив фізичний факультет Ужгородського держуніверситету університету, кандидатську захистив у 1982 р. , докторську – у 1995, доктор фізико-математичних наук, професор.



Золтан Павлович Гадьмаші – старший науковий співробітник НДІ ФХТТ

Народиися в 1945 . В 1974 році закінчив Ужгородський державний університет. Кандидатську дисертацію захистив в 1986 р.