

УДК 546.22/25–165

<sup>1</sup>Піскач Л.В., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Вронська О.П., студ.; <sup>1</sup>Махновець А.В., асп.;  
<sup>1</sup>Мирончук Г.Л., к.ф.-м.н., доц.; <sup>2</sup>Федорчук А.О., д.х.н., проф.

## СИСТЕМА $TlGaSe_2-HgSe$ ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$

<sup>1</sup>Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,  
пр. Волі 13, м. Луцьк, 43025, Україна.

<sup>2</sup>Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені  
С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 м. Львів, Україна;  
e-mail: lyuda0760@ukr.net

### Вступ

Прогрес в напівпровідниковій техніці пов'язаний з отриманням нових матеріалів і структур. Можливості їх виявлення істотно розширюються при використанні твердих розчинів. В останні десятиліття доволі активно досліджується вплив легування різними домішками (напр. Ag, B, Nd, Er, Tl, Al) кристалів  $TlC^III X^VI_2$  ( $C = Ga, In; X = S, Se, Te$ ) на специфіку їх фізичних властивостей та особливості фазових переходів [1-5].

$TlGaSe_2$  відноситься до групи шаруватих напівпровідників-сегнетоелектриків типу  $TlC^III X^VI_2$ , які є привабливими об'єктами для використання в якості функціональних елементів різних електротехнічних пристроїв в сучасній електроніці [6-9]. Шарувата структура призводить до сильної анізотропії ряду характеристик кристалів цих сполук, що обумовлено специфікою їх кристалічної структури [10, 11]. Кристали цієї групи володіють унікальними властивостями: прозорі у широкому спектральному діапазоні, володіють слабкою чутливістю електричних властивостей до введених домішок, низькою рухливістю та концентрацією вільних носіїв заряду. Ця обставина робить самі тернарні сполуки та тверді розчини на їх основі особливо цікавими, як з точки зору з'ясування фундаментальних особливостей кристалічної будови шаруватих напівпровідників по мірі ускладнення складу та зміни об'єму елементарної комірки, так і з точки зору їх технічного застосування.

Тому дослідження нових складних шаруватих матеріалів  $TlGaSe_2$  і твердих

розчинів на їх основі є одним з актуальних питань напівпровідникового матеріалознавства.

Метою даної роботи було вивчення фазових рівноваг у системі  $TlGaSe_2-HgSe$ , одержання кристалу на основі талій селеногалату, а також встановлення для нього характеру оптичних переходів в області краю фундаментального поглинання, енергетичного спектра, локальних станів в забороненій зоні і виявлення можливості застосування в напівпровідниковій електроніці.

Сполука  $TlGaSe_2$  існує при еквімолярному співвідношенні компонентів у системі  $Tl_2Se-Ga_2Se_3$ . Вона плавиться за даними різних авторів конгруентно в межах температур 1073-1077 К [12, 13]. Структура  $TlGaSe_2$  є моноклінною ґраткою, просторова група  $C2/c$  [12, 14, 15]. Рентгенографічним методом виявлені різні політипи  $TlGaSe_2$  [16].

Меркурій(I) селенід єдина сполука в системі  $Hg-Se$ , яка плавиться конгруентно при 1072 К.  $HgSe$  кристалізується в кубічній структурі типу сфалериту, просторова група  $F-43m$  [17].

### Експериментальна частина

Для дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі  $TlGaSe_2-HgSe$  було синтезовано 14 сплавів у всьому концентраційному інтервалі. Зразки готували сплавленням шихти у вакуумованих до  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па кварцових ампулах із розрахованих кількостей простих речовин високого ступеня чистоти: талію – Тл00; галію – 6N ТУ 48-4-350-84; селену – ОСЧ 22-4 та попередньо синтезованого меркурій(I)

селеніду (Hg – Р-1) прямим високо-температурним методом у печі шахтного типу. Талій попередньо очищали механічним шляхом від оксидної плівки. Максимальна температура синтезу становила 1100 К (витримка 10 год). Рівноважного стану сплавів досягали шляхом гомогенізації при 670 К протягом 240 год. Процес синтезу завершувався загартовуванням в холодній воді. Одержані зразки були добре компактними із зміною кольору від темно-червоний (поблизу  $\text{TlGaSe}_2$ ) до чорного (поблизу  $\text{HgSe}$ ).

Ідентифікацію вихідних селенідів ( $\text{TlGaSe}_2$ ,  $\text{HgSe}$ ) та дослідження сплавів проводили методами диференційного термічного (ДТА, дериватограф системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, комбінована Pt/Pt-Rh термопара), рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр ДРОН-4-13,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ( $\lambda=0,154178$  нм),  $\text{K}\beta$ -фільтр – Ni, зйомка по точках в межах  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок сканування –  $0,05^\circ$ , експозиція у кожній точці – 5 с) та мікро-

структурного (мікротвердометр Leica VMHT Auto зі збільшенням  $\times 378$ ,  $\times 1894$ ,  $\times 3811$ ) аналізів. Обчислення параметрів елементарних комірок проводилося з використанням пакету програм PDWin 2.0. Для індексування порошкіграм сполук  $\text{TlGaSe}_2$ ,  $\text{HgSe}$  використано теоретичні дифрактограми, розраховані за допомогою програми Powder cell-2.4. Уточнення структурних параметрів проводили за методом повнопрофільного аналізу (метод Рітвельда) з використанням програми CSD [18].

Підтверджено, що  $\text{TlGaSe}_2$  кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр.  $C2/c$ , з періодами ґратки  $a = 1,0784(2)$ ,  $b = 1,0747(3)$ ,  $c = 1,5628(2)$  нм;  $\beta = 99,96(3)^\circ$ , а  $\text{HgSe}$  – у кубічній сингонії, пр. гр.  $F-43m$ , з періодами елементарної комірки  $a=0,6086(2)$  нм, що добре узгоджується з результатами робіт [15, 17] відповідно.

Типові дифрактограми сплавів квазі-бінарної системи  $\text{TlGaSe}_2$ – $\text{HgSe}$  представлені на рис. 2.

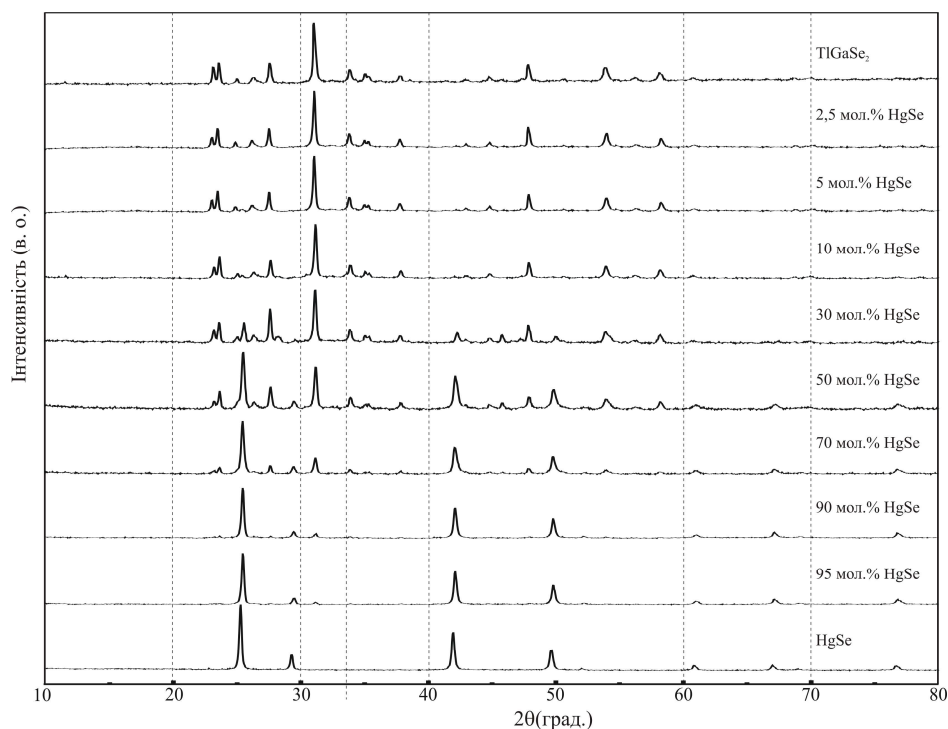


Рис. 1. Типові дифрактограми сплавів системи  $\text{TlGaSe}_2$ – $\text{HgSe}$ .

Зразки в межах 5-95 мол. %  $\text{HgSe}$  є двофазними. У порівнянні із вихідними сполуками параметри комірок незначно

змінюються: на основі  $\text{TlGaSe}_2$  параметри  $a$ ,  $b$ ,  $c$  до  $1,0753(2)$ ,  $1,0782(2)$ ,  $1,5633(1)$  нм відповідно,  $\beta = 99,994(2)^\circ$ ; на основі  $\text{HgSe}$

параметр  $a$  до 0,6085(1) нм. Розчинність на основі  $TlGaSe_2$  ( $\alpha$ -твердий розчин) та  $HgSe$  ( $\beta$ -твердий розчин) менше 5 мол. %.

Побудована згідно даних ДТА діаграма стану системи  $TlGaSe_2 - HgSe$

(рис. 2) вказує на евтектичний характер взаємодії між вихідними сполуками:  $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ . Координати евтектичної точки: 828 К та ~ 52 мол. %  $HgSe$ .

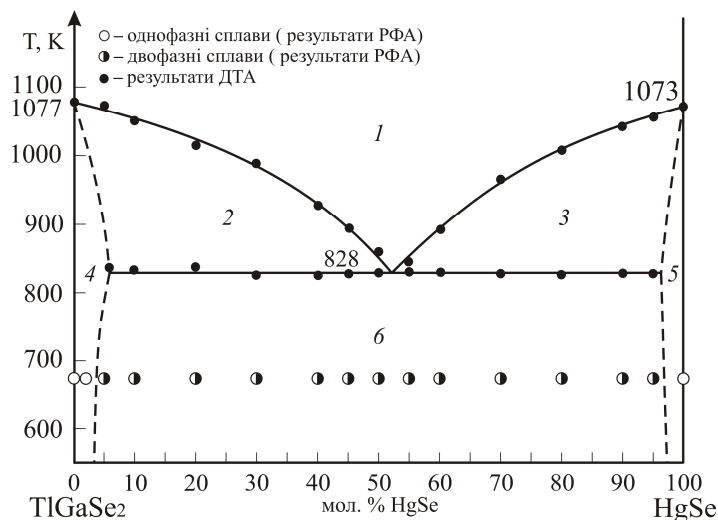


Рис. 2. Діаграма стану системи  $TlGaSe_2 - HgSe$ : 1 –  $L$ , 2 –  $L + \alpha$ , 3 –  $L + \beta$ , 4 –  $\alpha$ , 5 –  $\beta$ , 6 –  $\alpha + \beta$ .

Технологічні параметри для отримання монокристалу складу  $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$  вибирали з урахуванням аналізу даних із побудованої діаграми, літературних даних щодо отримання монокристалів [19, 20] та термограм охолодження зразків, за якими визначали температури переохолодження.

Синтез вихідного сплаву та ріст кристалу проводились у одному вакуумованому графітованому кварцовому контейнері. Монокристал вирощували горизонтальним варіантом методу Бріджмена на установці DN-12 (рис. 3).

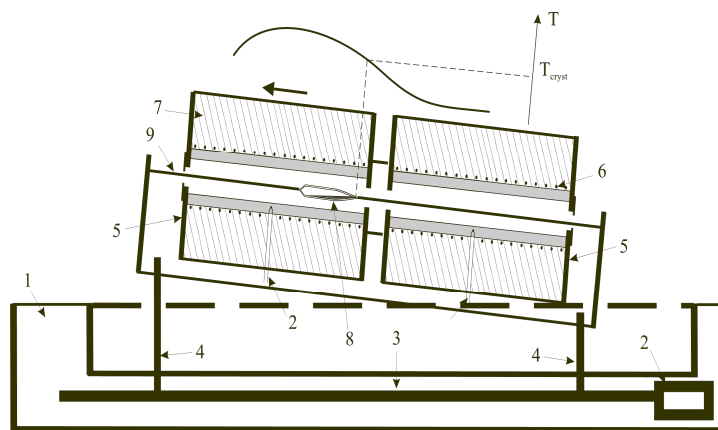


Рис. 3. Схема установки для вирощування кристалів горизонтальним методом Бріджмена: 1 – станина, 2 – блок переміщення, 3 – вал, 4 – тримачі печей, 5 – піч, 6 – ніхромова обмотка, 7 – теплоізоляція, 8 – ампула, 9 – кварцовий шток.

Ростовий контейнер з дном у вигляді конуса поміщали в трубчасту горизонтальну двозонну ростову електричну піч (кут нахилу

печі  $\sim 10^\circ$ ). Максимальна температура гарячої зони становила 1150 К, градієнт температури на фронті кристалізації складав 20 К/см.

Ампула з розплавом переміщалася в зону росту зі швидкістю 10 мм/добу. Після повної кристалізації зразка нагрівачі обох зон печі охолоджували зі швидкістю 50 К/добу до кімнатної температури. Отримано однорідний темно-оранжевий монокристал  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$ , довжиною 30 мм і діаметром 9 мм.

Рентгенівським методом порошку встановлена ідентичність кристалічної

структури (пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 1,0763(4)$ ,  $b = 1,0769(5)$ ,  $c = 1,5623(4)$  нм;  $\beta = 99,95(3)^\circ$ ) вирощеного кристалу  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$  із вихідним  $\text{TlGaSe}_2$ . Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми зразка твердого розчину  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$  наведена на рис. 4.

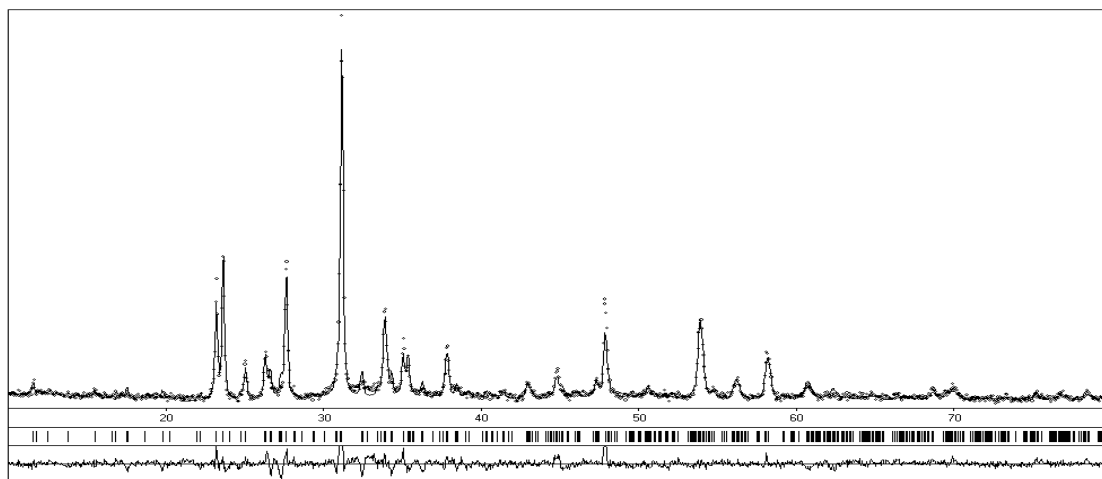


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$ .

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 проводилися з використанням азотного криостата (відкачаний до  $10^{-3} - 10^{-2}$  Па) з можливістю стабілізації температури в інтервалі  $77 \div 300$  К (точність стабілізації становила  $\pm 0,2$  К). У якості монохроматора використовувався МДР-206 (похибка установки довжини хвилі  $\lambda = \pm 0,2$  нм).

Одним із найбільш важливих параметрів, що характеризують напівпровідникові властивості, є ширина забороненої зони  $E_g$ . Для її визначення ми провели дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання ( $\alpha$ ), який був визначений із співвідношення (1):

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

де  $T$  – коефіцієнт пропускання;  $d$  – товщина зразка;  $R$  – коефіцієнт відбивання.  $\alpha$  визначений для всіх температур з використанням значення  $R$  при кімнатній температурі, оскільки зміна температури від 10 до 320 К, призводить до незначної зміни в  $R$  [21].

Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання кристалу  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$ , представлено на рис. 5.

Залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від енергії  $E$  може бути описана наступним співвідношенням

$$\alpha(E) = A(E - E_g)^n \quad (2),$$

де  $n = 2, 1/2$ , що відповідає прямим і непрямим дозволим переходам відповідно,  $A$  – стала.

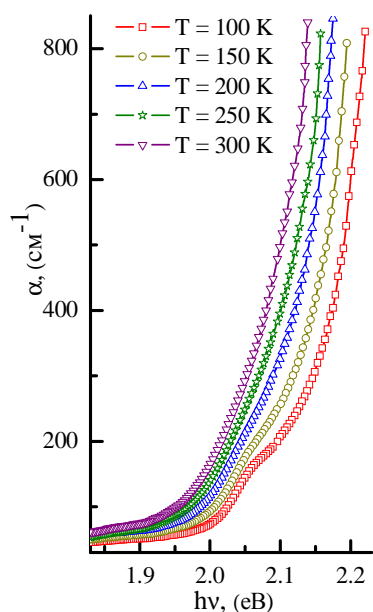


Рис. 5. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання для  $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$ .

Для оцінки ширини забороненої зони при непрямих ( $E_{gi}$ ) і прямих ( $E_{gd}$ ) дозволених переходах прямі  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  та  $(\alpha hv)^{1/2} = f(hv)$  екстраполювались до  $(\alpha hv)^2 = 0$  та  $(\alpha hv)^{1/2} = 0$  (рис. 6, 7).

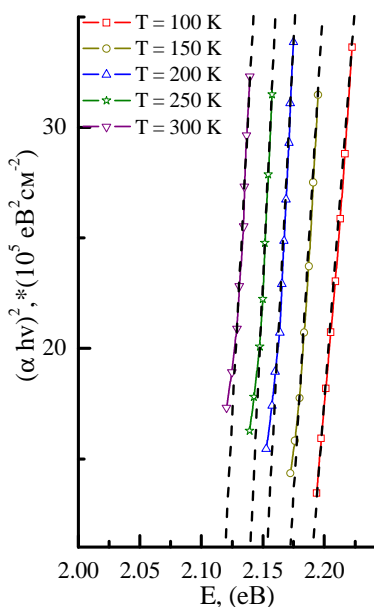


Рис. 6. Спектральна залежність  $(\alpha hv)^2$  для  $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$ .

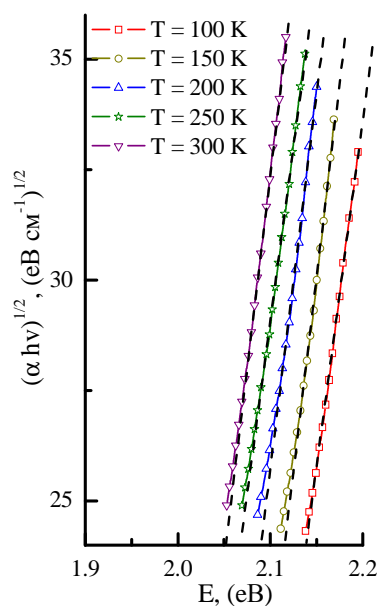


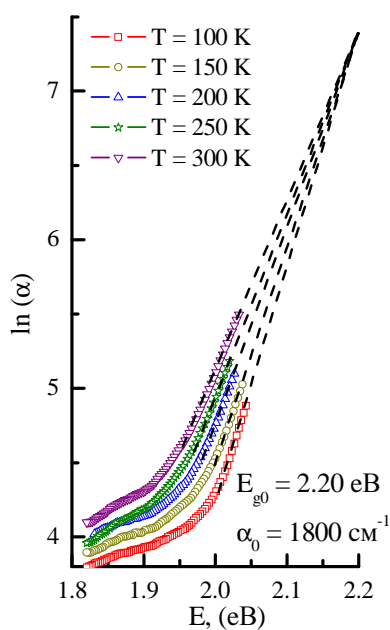
Рис. 7. Спектральна залежність  $(\alpha hv)^{1/2}$  для  $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$ .

Для даних кристалів в досліджуваному температурному інтервалі можна виділити область, в якій температурна залежність коефіцієнта поглинання правилом Урбаха, з різними значеннями параметрів [22]:

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{\sigma(T)}{k_B T} (hv - E_0)\right] \quad (3),$$

де  $\alpha_0$  і  $E_0$  параметри, що характеризують матеріал і які визначаються координатами точки перетину екстрапольованих лінійних відрізків кривих  $\ln\alpha(hv)$ ,  $\frac{k_B T}{\sigma(T)}$  - величина, що характеризує нахил краю поглинання, тобто його спектральне розмиття при температурі  $T$ .

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання в напівлогарифмічному масштабі для різних температурних областей наведені на рис. 8.



**Рис. 8.** Апроксимація спектрів поглинання для  $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$ .

Після екстраполяції всі криві сходяться в точці, якій відповідає  $\alpha_0 = 1800 \text{ cm}^{-1}$ , визначене при цьому значення  $E_{g0}$  виявилось рівним  $\sim 2,20 \text{ eV}$ . Ці результати показують, що спектри поглинання всіх зразків підпорядковуються правилу Урбаха, що тим самим підтверджує існування «хвоста Урбаха-Мартіссена» [22, 23]. Результати проведеної оцінки ширини забороненої зони при температурах 100-300 K представлені в табл. 1.

Очевидно, що ширина забороненої зони при прямих і непрямих переходах зменшується з ростом температури. Ця зміна типова для кристалів із шаруватою структурою. Розраховані температурні коефіцієнти зміни ширини забороненої зони становлять  $dE_{gd}/dT = -3 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ ,  $dE_{gi}/dT = -4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ . Ці результати узгоджуються з дослідженнями [23, 24].

**Таблиця 1.** Ширина забороненої зони при прямих і непрямих дозволених переходах, параметр крутизни і енергія Урбаха для  $Tl_{0,98}Hg_{0,02}Ga_{0,98}Se_2$

| Т-ра. (K) | $E_g^d, (eV)$ | $E_g^i, (eV)$ | Енергія Урбаха (meV) | Параметр крутизни | $\alpha_0$ | $h\nu_0, (meV)$ |
|-----------|---------------|---------------|----------------------|-------------------|------------|-----------------|
| 100       | 2,18          | 2,04          | 69                   | 0,125             | 0,39       | 57              |
| 150       | 2,16          | 2,02          | 73                   | 0,177             |            |                 |
| 200       | 2,15          | 2,00          | 79                   | 0,218             |            |                 |
| 250       | 2,13          | 1,98          | 84                   | 0,257             |            |                 |
| 300       | 2,11          | 1,96          | 91                   | 0,284             |            |                 |

На рис. 5 a, b та табл. 1 представлено енергію Урбаха, яка відповідає оберненому нахилу «хвостів Урбаха» та параметр крутизни ( $\sigma$ ) в залежності від температури.

Зростання значення  $E_U$  для даних кристалів в порівнянні з  $TlGaSe_2$  при збільшенні температури (табл. 1 і рис. 5), очевидно пов'язано із збільшенням неупорядкованості зразка при легуванні, що добре узгоджується з результатами [25].

Температурна залежність енергії Урбаха достатньо добре узгоджується з емпіричною моделлю, яку запропонували Янг та ін. [26], яка враховує до впливу взаємодії електрон/екситон-фонон, електронне спотворення, що веде до вищої енергії фононів за рахунок структурних і композиційних порушень:

$$E_U = k_B \langle U^2 \rangle_T + k_B \langle U^2 \rangle_X. \quad (4)$$

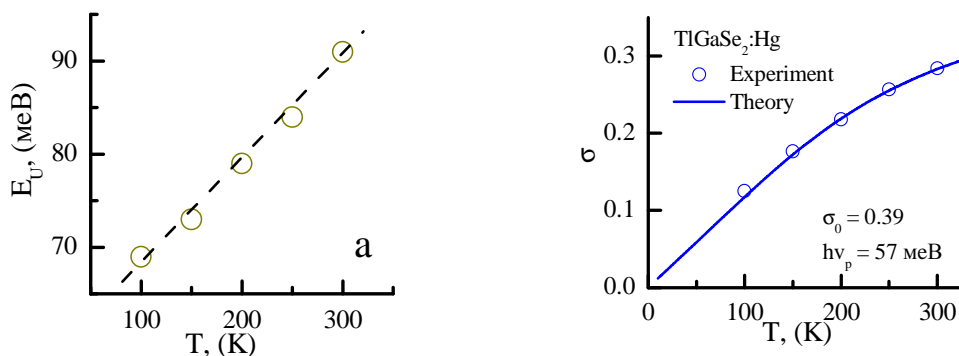


Рис. 5. а) Залежність енергії Урбаха б) залежність параметра крутизни від температури для  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$ .

Імовірніше всього структурні порушення з'являються як результат існування багатьох структурних дефектів, пов'язаних із двовимірними дислокаціями або з дефектами упаковки в решітці кристалу як це спостерігається також в інших шаруватих кристалах.

Параметр крутизни  $\sigma$ , який характеризує крутизну прямої поблизу краю поглинання, виражається емпірично наступним співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left( \frac{2kT}{h\nu_p} \right) \tanh\left( \frac{h\nu_p}{2kT} \right), \quad (5)$$

де  $\sigma_0$  - постійна, що характеризує величину електрон (екситон) - фононної взаємодії,  $h\nu_p$  - енергія ефективного фонона, який приймає участь у формуванні краю фундаментального поглинання світла. Суцільна лінія на рис. 6 являє найкращу відповідність експериментальних даних з формулою (5). При цьому  $\sigma_0=0,39$  і  $h\nu_0=57$  меВ. Розрахована з отриманих даних сила електрон фононної взаємодії ( $g = 2/3 \sigma_0^{-1}$ ) [27, 28] становить 1.7. Це значення є типовими для кристалів, які мають дефекти не стехіометрії в катіонних підрешітках. Збільшення в порівнянні з  $\text{TlGaSe}_2$  електрон-фононної взаємодії можна пов'язати із введенням Hg в кристал  $\text{TlGaSe}_2$ , оскільки він, як заряджена домішка впливає на електрон/екситон-фононну взаємодію.

### Висновки

На основі результатів диференціального термічного, рентгенофазового, мікроструктурного аналізів встановлено, що

діаграма стану системи  $\text{TlGaSe}_2\text{-HgSe}$  є квазібінарним перерізом евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів у твердому стані (розчинність при 670 К складає < 5 мол. %).

З врахуванням фізико-хімічних особливостей вибрані оптимальні технологічні параметри та вирощений однорідний монокристал  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$  з області твердого розчину на основі  $\text{TlGaSe}_2$ . Рентгеновським методом порошку встановлено ідентичність структури вирощеного кристалу з вихідним  $\text{TlGaSe}_2$ .

З оптичних спектрів поглинання оцінено ширину забороненої зони при реалізації непрямих і прямих дозволених переходів, енергію Урбаха й параметр крутизни в температурному інтервалі  $T=100\text{-}300$  К для  $\text{Tl}_{0,98}\text{Hg}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{Se}_2$ . Розрахована сила електрон/екситон фононної взаємодії. Зроблено припущення, що збільшення в порівнянні з  $\text{TlGaSe}_2$  електрон-фононної взаємодії можна пов'язати із введенням Hg в кристал  $\text{TlGaSe}_2$ , оскільки він, як заряджена домішка, впливає на електрон/екситон-фононну взаємодію.

### Список використаних джерел

1. Бахийшева А.Д., Гасанова Л.Г., Лебедев А.А. Примесная и термостимулированная проводимость  $\text{TlGaSe}_2$ . *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1977, 13(2), 366–368.
2. Матвеев А.Х. Фазовые равновесия и электронно-оптические свойства систем  $\text{TlB}^3\text{C}^6_2\text{-A}^1\text{B}^3\text{C}^6_2$  (A – Cu, Ag; B – In, Ga; C – S, Se<sub>2</sub>): Автореф. дис. ... док. хим. наук: 01.04.07, Ульяновский гос. ун-т, 2015.

3. Саббах Абед Давуд, Гривитская В., Мамадов Т.Г., Дроздов Н.А. Королик О.В., Мазаник А.В., Тарасик М.И., Федотов А.К. Оптические свойства кристаллов  $A^3V^3C^6_2$ , легированных различными примесями. *Вестник БГУ*. 2012, 1(2), 63–65.
4. Каримова Е.М., Гусейнов Г.Д., Агамалиев Д.Г., Сеидов Ф.М. Физико-химическое изучение системы  $TlInSe_2$ – $TlGaS_2$ . *Доклады АН АзССР. Сер. физ.-мат. наук*. 1987, 6, 81–84.
5. Babaev S.S., Başaran E., Mammadov T.G., Mikailov 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, 17, 85–93.
6. Yursek N.S., Kavas H., Gansaly N.M., Ozkan H. Trapping center parameters of  $TlGaSe_2$  layered crystals. *Phys. B*. 2004, 344, 249–254.
7. Panich A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter*. 2008, 20, 202–293.
8. Фридкин В.М. Ферроэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976. С. 264.
9. 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. *Physica B*. 2016, 483, 82–89.
10. Fedotov A.K., Tarasik M.I., Mammadov T.G., Svito I.A., Zhukowski P., Koltunowicz T.N., Seyidov M.Y., Suleymanov R.A., Grivickas V. Electrical properties of the layered single crystals  $TlGaSe_2$  and  $TlInS_2$ . *Prz. Elektrotech*. 2012, 88, 301–304.
11. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Температурная зависимость проводимости  $TlB^{III}C_2^{VI}$  ( $B^{III} = In, Ga$ ;  $C^{VI} = S, Se$ ). *Энциклопедия химической инженерии*. 2010, 8, 26–29.
12. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства). Львов: Высшая школа, 1983. С. 184.
13. Цісар О.В., Олексеюк І.Д., Пискач Л.В., Парасюк О.В. Система  $Tl_2Se$ – $Ga_2Se_3$ . *Наук. вісн. СНУ ім. Л.Українки*. 2014, 20(297), 26–28.
14. Delgado G.E., Mora A.J., Perez F.V., Gonzalez J. Growth and crystal structure of the layered compound  $TlGaSe_2$ . *Crystal Research and Technology*. 2007, 42(7), 663–666.
15. Jabarov S.H., Mammadov T.G., Mammadov A.I. Structural phase transition in  $TlGaSe_2$  under high pressure. *J. of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015, 9(1), 35–40.
16. Plyusch O.B., Sheleg A.U. Politipizm i fazovyie perehodyi v kristallah  $TlInS_2$  и  $TlGaSe_2$ . *Kristallografiya*. 1999, 44(5), 873–877.
17. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Поретская Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. С. 220.
18. Aksel'rud L.G., Grin' Yu.N., Zavalij P.Yu. CSD-Universal program package for single crystal and powder structure data treatment. *12th European Crystallographic Meeting. Moscow, USSR*. 1989, P. 155.
19. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. С. 600.
20. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высшая школа, 1990. С. 423.
21. Gurbulak B., Duman S., Ates A. The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor  $TlGaSe_2$  and  $TlGaS_2$  single crystals. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2005, 55(1), 93–103.
22. Rincon C., Wasim S.M., Marin G., Márquez R., Nieves L., Sánchez Pérez G. Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach's energy of  $CuIn_5Se_8$ . *Journal of Applied Physics*. 2001, 90(9), 4423.
23. Gürbulak B. The optical investigation of  $TlGa_{0.999}Pr_{0.001}Se_2$  and  $TlGaSe_2$  single crystals. *Physica B: Condensed Matter*. 2001, 293(3), 289–296.
24. Bakhlyshov A.E. The fundamental optical absorption edge of  $TlGaS_2xSe_{2(1-x)}$  solid solutions. *Phys. St. Sol. (b)*. 1979, 95(2), 121–125.
25. 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.  $Tl_{1-x}In_xSn_xSe_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.25$ ) single-crystalline alloys as promising non-linear optical materials. *J. Mater. Sci: Mater. Electr*. 2013, 24(9), 3555–3563.
26. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B. Brooks B., Goldstein Y. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett*. 1981, 47, 1480–1483.
27. Yang Z.K., Homewood P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting  $FeSi_2$ . *Journal of applied physics*. 1995, 78(3), 1958–1963.
28. Kurik M.V. Urbach rule. *Phys. stst. sol.(a.)* 1971, 8(1), 9–45.

Стаття надійшла до редакції: 13.11.2017.



## THE TlGaSe<sub>2</sub>–HgSe SYSTEM AND THE PROPERTIES OF THE Tl<sub>0.98</sub>Hg<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>Se<sub>2</sub> CRYSTALS

**Piskach L.V., Vronska O.P., Makhnovets A.V.,  
Myronchuk G.L., Fedorchuk A.O.**

Phase diagram of the TlGaSe<sub>2</sub>–HgSe system was investigated by differential thermal, X-ray phase and microstructure analyses. It was determined that the TlGaSe<sub>2</sub>–HgSe diagram is a quasi-binary section of the eutectic type ( $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ ) with limited solid solubility of the components ( $\alpha$  and  $\beta$  are the solid solution ranges of TlGaSe<sub>2</sub> and HgSe). The solid solubility at 670 K is less than 5 mol.%. The eutectic point coordinates are 828 K and ~ 52 mol. % HgSe.

Taking into account physico-chemical specifics, optimal technological conditions were developed and a uniform single crystal Tl<sub>0.98</sub>Hg<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>Se<sub>2</sub> of the solid solution range of TlGaSe<sub>2</sub> was grown by Bridgman-Stockbarger method. The identity of the structure of the grown crystal with than of the original TlGaSe<sub>2</sub> was confirmed by X-ray powder method (S.G. C2/c, with the lattice periods  $a = 1.0753(2)$ ,  $b = 1.0782(2)$ ,  $c = 1.5633(1)$  nm;  $\beta = 99.94(2)^\circ$ ).

Optical absorption spectra of the Tl<sub>0.98</sub>Hg<sub>0.02</sub>Ga<sub>0.98</sub>Se<sub>2</sub> crystal were recorded in the temperature range 100–300 K. Bandgap energy for direct and indirect permitted transitions, Urbach energy and the steepness parameter were estimated. The strength of electron/exciton-phonon interaction was calculated. It is suggested that stronger interaction compared to TlGaSe<sub>2</sub> is related to the introduction of Hg into the TlGaSe<sub>2</sub> crystal because Hg, as a charged admixture, affects electron/exciton-phonon interaction.