

ZnGa₂Se₄ BİRLƏŞMƏSİNİN OPTİK XASSƏLƏRİ

X.O. SADIQ, Ş.R. MƏMMƏDOVA

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

AZ -1010, Bakı, Azadlıq pr. 20, e-mail:

sadigxaver20@gmail.com, mmcs_8889@mail.ru

Bu işdə ZnGa₂Se₄ monokristalının optik xassələri geniş araşdırılmışdır. Rentgen difraksiya analizi göstərmişdir ki, birləşmə təkfazalıdır və tetragonal quruluşa (I_4^2 m fəza qrupu) malikdir. Spektroskopik ellipsometriya ölçmələrinin təhlili ilə birləşmənin qadağan zonasının 2.81 eV enerjiyə malik olduğu aşkar olunmuşdur.

Açar sözlər: ZnGa₂Se₄, spektroskopik ellipsometriya, qadağan zonanın eni.

DOI:10.70784/azip.2.2025437

Giriş

$A^II B_2^{III} C_4^{VI}$ tipli üçqatalmazabənzər yarımkəçiricilər geniş qadağan olunmuş zonaya, optik aktivliyə, yüksək fətohəssaslığa və intensiv şüalanma xassələrinə malik olub optoelektronika sahəsində perspektivli materiallar kimi əhəmiyyətlidir. [1–5]. Bu baxımdan, $A^II B_2^{III} C_4^{VI}$ sinfinə daxil olan ZnGa₂Se₄ üçlü birləşməsinin optik xüsusiyyətlərinin hərtərəfli tədqiqi böyük maraq doğurur. Ədəbiyyat [1]-də ZnGa₂Se₄ polikristalının üzərində aparılan ölçmələr onun digər selenidlərə nisbətən daha yüksək istilikkeçirmə ($2.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) qabiliyyətinə malik olmasını göstərmişdir. Ədəbiyyat [2]-də defekt xalkopirit quruluşlu ZnGa₂Se₄ birləşməsinin fotoluminensensiya və həyəcanlanma spektrləri, infraqırmızı əksolunma və Raman səpilməsi eksperimental olaraq araşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, temperatur azaldıqca fotoluminensensiyanın intensivliyi artır. >6000 K olan yüksək korrelyasiyalı rəng temperaturu (CCT) bu materialı işıq saçan diodlar üçün əlverişli edir. Ədəbiyyat [3] ZnGa₂Se₄ birləşməsinin əksolunma tədqiqatını təqdim edir. Ölçmələr geniş enerji intervalında (1–8 eV) aparılmışdır. Maksimumlar 2.58 eV və 2.71 eV olmaqla iki komponentə malikdir və bunlar birbaşa zonalarası keçidlər üçün Γ nöqtəsindəki keçidlərə uyğun gəlir. [4]-cü işdə müəlliflər ZnGa₂Se₄ və ZnGa₂Se₄:Eu²⁺ birləşmələri üçün müxtəlif temperatur intervalında fotoluminensensiya ölçmələri aparmışlar. ZnGa₂Se₄ kristal quruluşunu və fəza qrupununun tədqiqi [5-6]-ci işdə öyrənilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, ZnGa₂Se₄ yarımkəçirici birləşməsi tetragonal I4_{2m} fəza qrupunda kristallaşır. Lakin kation alt qəfəsində fəza keçidinin temperaturunun nisbətən aşağı olması səbəbindən kationların tam yerləşmə ardıcılığını tam müəyyən etmək mümkün olmamışdır. Sadə empirik qadağan olunmuş zona korreksiyası və minimal parametrlər sayı istifadə etməklə, nəzəri işin [7] müəllifləri ZnGa₂Se₄ üçün eksperimentlə yaxşı uyğunluq əldə etmişlər. Onlar göstərmişlər ki, qadağan olunmuş zona birbaşa xarakterlidir (korreksiyasız 1.4 eV, korreksiya ilə 2.73 eV). Legirə olunmuş ZnGa₂Se₄ birləşməsinin maqnit xüsusiyyətləri birinci təməl prinsipindən istifadə olunmaqla araşdırılmışdır. DFT hesablaması qadağan olunmuş zonanın 1.94 eV olduğunu göstərmişdir [8]. Ədəbiyyata nəzər salsaq görürük ki, çoxsaylı tədqiqatlar mövcuddur ki, bunlarda üçqat birləşmələrin elek-

tron, optik, elastik və termodinamik [9–14] xüsusiyyətləri araşdırılmışdır. Ab initio sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (DFT) əsasında bu xüsusiyyətlər müasir işlərdə ətraflı şəkildə tədqiq edilmişdir [14–20].

Məlum olmuşdur ki, müxtəlif işlərdə bu birləşmə üçün qadağan olunmuş zonanın müxtəlif qiymətləri alınmışdır. Bu səbəbdən, birləşmənin optik sabitlərinə eksperimental yanaşmağı zəruri hesab etdik. Hazırkı işimizdə ZnGa₂Se₄ kristalının struktur və optik xarakteristikasını müəyyən etmək üçün müvafiq olaraq rentgen difraksiyası (XRD), ellipsometrik ölçmələr aparılmışdır. Udma əmsalının spektri əsasında qadağan zonanın enerjisi təyin edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, qadağan zonanın belə böyük qiymət alması ilk dəfə bizim işimizdə aşkar olunmuşdur. Bu nəticə birləşmənin günəş elementləri istehsalı kimi optoelektronika tətbiqləri üçün perspektivli bir material olduğunu göstərmişdir.

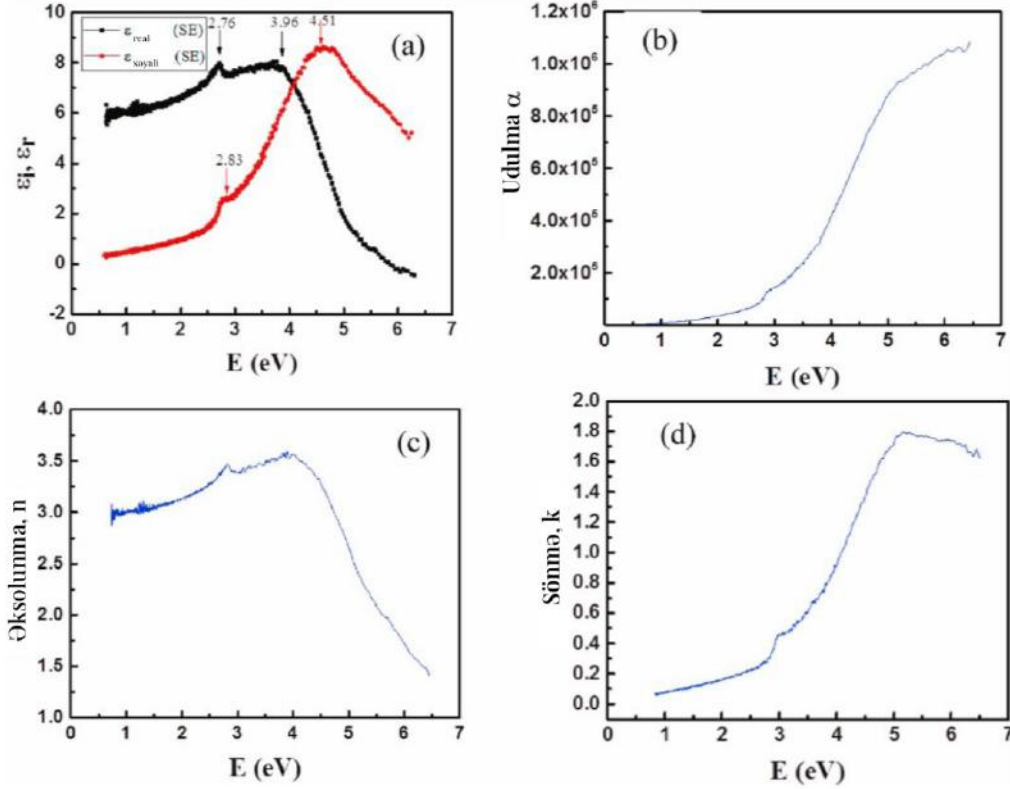
Eksperimental metod

ZnGa₂Se₄ monokristalları qaz daşınması reaksiyası vasitəsilə toz halından alınmışdır. İlk material, müvafiq elementlərdən sintez olunmuş polikristal ZnGa₂Se₄ olmuşdur və istifadə edilən elementlərin hamısı yüksək təmizlikdə olmuşdur: Zn – 99.9%, Ga – 99.9%, Se – 99.9%. Maddə şəffaf kvarts ampulunun kənar ucuna yerləşdirilmişdir. 900°C temperaturda vakuunda daşıyıcı vasitə kimi yod əlavə edilmişdir (ampulun ölçüləri: 160–200 mm uzunluq, 10–20 mm diametr). Sonra ampulda 1.3×10^{-3} Pa təzyiqlə qədər vakuum yaradılmışdır. Yod daxil edilmiş ampulun bir ucu buz və etil spirti qarışığı ilə soyudulmuşdur. Hazırlanmış ampul iki bölməli üfüqi sobanın orta hissəsinə yerləşdirilmişdir ki, bütün başlanğıc material onun bir ucunda olsun. Kristalın yetişmə zonasının temperaturu 920°C, mənbə zonasının temperaturu isə kristal böyüməsindən əvvəl 24 saat ərzində 870°C saxlanılmışdır. Daha sonra birləşmənin kristal böyümə zonası 980°C, mənbə zonası isə 860°C temperaturda olmaqla 7 gün ərzində yetişdirilmişdir. Bütün eksperimentlərdə sobanın kristallaşma zonasının temperaturu platin-rodium termoçütü ilə nəzarətdə saxlanılmış və onun oxunuşları elektron avtomatik potensiyometr KSP-4 cihazı ilə qeyd edilmişdir. Daşınma yüksək temperatur zonasından aşağı temperatur zonasına doğru baş vermişdir və əsasən diffuziya üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Proses başa çatdıqdan sonra soba söndürülmüş və ampul soba

ilə birlikdə soyudulmuşdur. Nəticədə kənar ölçüləri təxminən 3–4 mm olan qırmızımtıl kristallar əldə olunmuşdur. Tozların rentgen difraksiyası (XRD) analizi Bruker D2 Phaser (Almaniya) difraktometrində Cu K α şüaları istifadə edilərək aparılmışdır. Ellipsometrik ölçmələrimiz 190–1700 nm spektral intervalda M-2000 (ABŞ) Spektroskopik Ellipsometr cihazında aparılmışdır. Düşən işıq bucaqları 55–75° arasında dəyişirdi.

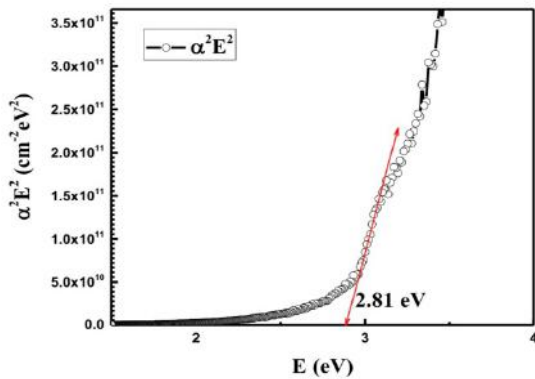
Optik xassələr

Kristalın optik xassələrini öyrənmək üçün spektroskopik ellipsometriya (SE) ölçmələrindən istifadə edilmişdir. SE ölçmələrindən otaq temperaturunda 0.7–6.5 eV spektral intervalda ZnGa₂Se₄ üçün kompleks dielektrik funksiyasının real ϵ_r və xəyal ϵ_i hissələri (a), udulma (b), əks olunma (c) və sönmə (d) əmsalları təyin olunmuş və şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. ZnGa₂Se₄ birləşməsinin dielektrik funksiyanın xəyali və real komponentlərinin (a), udulmanın (b), sınıma əmsalının (c) və sönmə əmsalının (d) spektral asılılıqları.

Maraqlıdır ki, ZnGa₂Se₄-ün udulma kənarının altında xəyal hissə ϵ_i təxminən xətti asılılıq göstərir ki, bu da qadağan zona daxilində mümkün elektron vəziyyətlərinin olmadığını göstərir. Foton enerjisinin artması ilə ϵ_i qəfil artım göstərir ki, bu güclü udulmadan (təxminən 2.8 eV ətrafında) irəli gəlir.



Şəkil 2. Udulma əmsalının foton enerjisindən asılılığı.

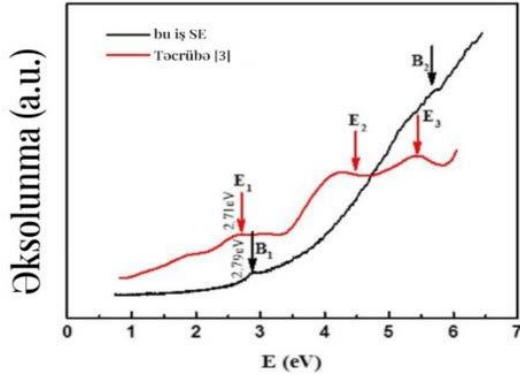
Optik udulma əmsalının foton enerjisindən asılılığı materialın qadağan zonasının qiymətini (E_g) və elektron keçidlərinin tipini analiz etməyə imkan verir. Ölçülmüş udulma əmsalı α şəkil 2-də təqdim olunmuşdur.

Güclü udulma intervalında udulma əmsalının (α) qiyməti, materialın qadağan zonası ilə (E_g) ilə əlaqələndirilir.

Optik udulma prosesinin təbiəti p ilə xarakterizə olunur. İcazəli və qadağan olunmuş birbaşa keçidlər üçün $p=1/2$ və $3/2$, icazəli və qadağan olunmuş dolayısı keçidlər üçün isə $p=2$ və 3 olur. $ah\nu$ və $(h\nu - E_g)$ asılılığı $p=1/2$ üçün yaxşı uyğunluq göstərir ki, bu da prosesin birbaşa elektron keçidləri olduğunu göstərir. Ellipsometriya məlumatlarının analizi əsasında işimizdə bu material üçün qadağan zonasının enerjisinin qiyməti 2.81 eV olaraq müəyyən edilmişdir.

Ədəbiyyat məlumatlarına baxdıqda, bizim təyin etdiyimiz qadağan olunmuş zona üçün qiymətin indiyədək aparılmış işlərdən daha böyük olduğunu görürük. Bəzi işlərdə [3,4,20] əldə olunan qadağan olunmuş zona hazırkı tədqiqatdakı qiymətə müəyyən qədər yaxın olsa da, əksər nəzəri və eksperimental işlərdə kəskin

fərqlilik görürük. Məsələn, nəzəri işdə [20] LDA istifadə edilərək hesablanmış qadağan zona qiyməti 1.4 eV-dir, lakin korrelyasiya tətbiq edildikdə 2.73 eV-ə çatır.



Şəkil 3. ZnGa₂Se₄ üçün əksolunma spektri.

[18]-də isə daha kiçik quymət (1.51 eV) əldə olunmuşdur. Şəkil 3-də ZnGa₂Se₄ birləşməsinin əksolunma spektrləri göstərilmişdir. Təxminən 2.79 eV-də kəskin artım müşahidə olunmuşdur. Şəkildən göründüyü kimi aldığımız nəticə [3]-eksperimental olan işlə yaxşı uyğunluq təşkil etmişdir.

Nəticə

ZnGa₂Se₄ birləşməsinin optik xassələri spektroskopik ellipsometriya ölçmələri ilə öyrənilmişdir. Rentgen difraksiyası nümunələrinin analizi göstərmişdir ki, birləşmə təkfazalıdır və tetragonal struktura malikdir (Fəza qrupu I42m). Udulma və əksolunma spektrlərinə əsaslanaraq, ZnGa₂Se₄-ün qadağan zonasının enerjisi 2.81 eV olaraq müəyyən edilmişdir Geniş qadağan zonaya malik olması bu materialı optoelektronik tətbiqlər üçün əlverişli edir.

- [1] V. Taboureta, B. Vianab. J. Petita, Opt. Mater. X 1, 2019, 100007, <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100007>.
- [2] S.G. Asadullayeva, Z.A. Jahangirli, T.G. Naghiyev, D.A. Mammadov. Phys. Status Solidi B 258, 2021, 2100101, <https://doi.org/10.1002/pssb.202100101>.
- [3] M. Turowskit, A. Kisielt, W. Giriataf. J. Phys. C Solid State Phys. 17 (1984) L661–L666, <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/25/003>.
- [4] C.I. Chang, K. Hong, J.W. Jeong, H.W. Baek, K.A. Jeong, J.J. Bang, C.S. Park. Kor. J. Crystallogr. 12, 2001, 127.
- [5] B.G. Tagiev, O.B. Tagiev, T.G. Nagiev, S.G. Asadullaeva, M.S. Leonenya, G.P. Yablonskii, S.A. Abushov. Opt Spectrosc. 118, 2015, 389–392, <https://doi.org/10.1134/S0030400X15030200>.
- [6] D. Caldera, M. Morocoima, M. Quintero, C. Rincon, R. Casanova, P. Grima. Solid State Commun. 151, 2011, 212–215, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.031>.
- [7] Xiaoshu Jiang, R.L. Walter Lambrecht. Phys. Rev. B 69, 2004, 035201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.035201>.
- [8] N.A. Ismayilova, S.Q. Asadullayeva. J. Supercond. Nov. Magnetism 35, 2022, 1107–1111, <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06147-2>.
- [9] Jiang Xiao-Shu, Ying-Ce Yan, Yuan Shi-Min, Mi Shu, Niu Zhen-Guo, Jiu-Qing Liang, Chin. Phys. B 19, 2010, 107104, <https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/10/107104>.
- [10] Y. Benkaddour, A. Abdelaoui, A. Yakoubi, H. Khachai, Y. Al-Douri, S. Bin Omran, A. Shankar, R. Khenata, C.H. Voon, K.D. Deo Prakash, Verma. J. Superconduct. Novel Magnet. 31 (2018) 395–403, <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4234-y>.
- [11] M. Ayad, F. Belkharroubi, F.Z. Boufadi, M. Khorsi, M.K. Zoubir, M. Ameri, I. Ameri, Y. Al-Douri, K. Bidai, D. Bensaid. Indian J. Phys. 94, 2020, 767–777, <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01518-3>.
- [12] Mentefa Amal, Fatima Zohra Boufadi, Mohammed Ameri, Feriel Ouarda Gaid, Loubna Bellagoun, Ali Abu Odeh, Y. Al-Douri, J. Supercond. Nov. Magnetism 34, 2021, 269–283, <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05741-6>.
- [13] Amal Moussali, Mahdad Benzardjab Amina, Benattou Fassi, Ibrahim Ameri, Mohammed Ameri, Y. Al-Douri. Indian J. Phys. 94, 2020, 1733–1747, <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01627-z>.
- [14] K. Boudiaf, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, R. Khenata, S. Bin-Omran, N. Guechi. J. Alloys Compd. 759, 2018, 32–43, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.142>.
- [15] Khatir Radja, Blaha Lamia Farah, Drici Lamia, Y. Al-Douri, A.F. AbdEl-Rehim. J. Phys. Chem. Solid. 167, 2022, 110795, <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2022.110795>.
- [16] Walid Belkilali, Fadila Belkharroubi, Mohammed Ameri, Nadia Ramdani, Fethi Boudahri, Friha Khelfaoui, Kadda Amara, Saliha Azzi, Lamia Drici, Ibrahim Ameri, Y. Al-Douri. Emergent Mater. 4, 2021, 1465–1477, <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00221-6>.
- [17] S.Q. Əsədullayeva, Ş.N. Əliyeva. AJP FİZİKA, 2025, v. XXXI, № 3, section: A, s.17-20.
- [18] R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, H.M. Ortiz, F.J. Manjon, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, P. Alonso-Gutierrez, M.L. Sanjuan, V.V. Ursaki, M. Tiginyanu. J. Phys. Condens. Matter 25, 2013, 165802.
- [19] Mehmet Isik, Nizami Gasanly. J. Phys. Chem. Solid. 91, 2016, 13–17.
- [20] J. Sahariya, P. Kumar, A. Soni, Mater. Chem. Phys., 2017 199, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.003>.

X.O. SADIQ, S.R. MƏMMƏDOVA

Kh.O. Sadig, Sh.R. Mammadova

OPTICAL PROPERTIES OF ZnGa₂Se₄ COMPOUND

In this study, the optical properties of the ZnGa₂Se₄ single crystal were comprehensively examined. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the compound is single-phase and crystallizes in a tetragonal structure belonging to the I4₂m space group. Furthermore, detailed analysis of spectroscopic ellipsometry measurements revealed that the material exhibits a direct band gap with an energy of 2.81 eV.

Qəbul olunma tarixi: 10.12.2025