

Оптические свойства и параметры кристаллической решетки твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$

Н.З. Гасанов, Э.М. Керимова, А.И. Гасанов, Ю.Г. Асадов

Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ 1143, Азербайджан
E-mail: ekerimova@physics.ab.az

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2006 г., после переработки 29 мая 2006 г.

Исследована система полупроводниковых твердых растворов $TlGaSe_2-TlFeSe_2$. Рентгеноструктурный анализ позволил установить параметры кристаллической решетки соединений данной системы. В температурном интервале 10–120 К проведены экспериментальные исследования спектров поглощения монокристаллов твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ ($x = 0; 0,005; 0,01$), определены энергетические положения и коэффициенты температурного сдвига экситонов на краю и в глубине оптического поглощения.

Досліджено систему напівпровідникових твердих розчинів $TlGaSe_2-TlFeSe_2$. Рентгеноструктурний аналіз дозволив установити параметри кристалічної ґратки сполук даної системи. У температурному інтервалі 10–120 К проведено експериментальні дослідження спектрів поглинання монокристалів твердих розчинів $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ ($x = 0; 0,005; 0,01$), визначено енергетичні положення та коефіцієнти температурного зсування екситонів на краю й у глибині оптичного поглинання.

PACS: 78.20.-e, 78.30.Fs

Ключевые слова: экситон, полупроводник, твердый раствор.

В последние годы внимание исследователей привлекают тройные полупроводниковые соединения $TlFeS_2(Se_2)$, имеющие цепочечную структуру и проявляющие антиферромагнитные свойства. Структурные исследования показали [1], что $TlFeSe_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет параметры элементарной ячейки $a = 12,02 \text{ \AA}$, $b = 5,50 \text{ \AA}$, $c = 7,13 \text{ \AA}$, $\beta = 118,52^\circ$. По результатам измерений магнитной восприимчивости в интервале температур 4,2–295 К $TlFeSe_2$ — квазиодномерный антиферромагнетик. В работе [2] установлен полупроводниковый ход температурной зависимости удельного сопротивления этих соединений, хотя по изменению магнитной восприимчивости в зависимости от температуры они больше напоминали одномерный металл. Измеренные в широком температурном интервале (5–325 К) мессбауэровские спектры подтвердили наличие в этом кристалле релаксационных процессов, обусловленных его суперпарамагнитными свойствами [3]. Изучение процесса переноса зарядов в монокристалле $TlFeSe_2$ позволило авторам работы [4] сделать вывод о прыжковом

механизме проводимости в этих кристаллах, причем при температурах ниже 250 К наблюдается безактивационная прыжковая проводимость.

В связи со сказанным выше и с целью установления закономерностей состав — свойства и управления оптическими параметрами представляло интерес изучение твердых растворов $TlFeSe_2$ с достаточно хорошо изученными полупроводниковыми соединениями $TlGaSe_2$. Первое сообщение об оптических свойствах таких твердых растворов было сделано нами в работе [5].

Исходные соединения $TlGaSe_2$ и $TlFeSe_2$ синтезировали в кварцевых ампулах прямым сплавлением элементов высокой чистоты, взятых в стехиометрическом соотношении. Режим синтеза сплавов был выбран на основе температур плавления: 1080 К для $TlGaSe_2$ и 900 К для $TlFeSe_2$. Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течение 28 суток при температуре 810 К для сплавов $TlGaSe_2$ и в течение 26 суток при температуре 690 К в случае сплавов $TlFeSe_2$. Построенная по результатам дифференциально-термического анализа диаграмма со-

стояния системы $\text{TlGaSe}_2 - \text{TlFeSe}_2$ показала, что это квазибинарная система эвтектического типа. Эвтектика плавится при температуре 880 К и имеет состав $(\text{TlGaSe}_2)_{0,7}(\text{TlFeSe}_2)_{0,3}$. При комнатной температуре на основе TlGaSe_2 образуются твердые растворы с 15% TlFeSe_2 .

Монокристаллы изучаемых твердых растворов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ ($x = 0; 0,005; 0,01$) были выращены из расплава видоизмененным методом Бриджмена–Стокбаргера. Все они имели выраженную слоистую структуру. Дифференциально-термический анализ и дифрактограммы полученных кристаллов показали, что железо замещает галлий в кристаллической структуре. Детальный рентгеноструктурный анализ образцов синтезированных твердых растворов позволил установить параметры их кристаллической решетки. Все они, включая исходные соединения, приведены в таблице.

Образцы для изучения спектров оптического поглощения полупроводниковых слоистых кристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок толщиной от 10 до 100 мкм. Свет направлялся на образцы параллельно кристаллографической оси c , т.е. перпендикулярно слоям. Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи установки на основе КСВУ-6М и гелиевого криостата «УТРЕКС» с автоматической стабилизацией температуры в интервале 4–300 К (точность стабилизации составляла $\pm 0,01$ К), двойной монокроматор МДР-6 позволял достичь разрешения 2Å. Оптическая система была построена из алюминиевых зеркал с подобранными фокусными расстояниями, посредством которых свет с выхода монокроматора направлялся перпендикулярно поверхности естественного скола находящегося в криостате образца. Для измерения коэффициента поглощения в широком интервале от 10 до 10^4 см^{-1}

были использованы данные измерений интенсивности светового пучка, прошедшего через образцы с различными толщинами, причем для охвата всего интервала пришлось разбивать его на 3 участка и учитывать измерения пропускания трех пар образцов соответствующих толщин для каждого изучаемого состава. При этом для каждого участка коэффициент поглощения α вычислялся по формуле $\alpha = 1/(d_2 - d_1) \times \ln(I_1/I_2)$, где d_1 и d_2 – толщины образцов, I_1 и I_2 – интенсивности прошедшего через них света. Поскольку величина αd была больше единицы для каждого образца и соответствующего участка, интерференция световых пучков, проходящего и отраженного от задней плоскости кристаллической пластинки, была очень слабой и нами не наблюдалась.

В литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных исследованию оптических свойств монокристаллов TlGaSe_2 . Не все опубликованные результаты согласуются друг с другом, однако большинство авторов сходятся на том, что край оптического поглощения этих кристаллов формируется прямыми переходами с участием экситонов. Кроме того, обнаружена экситонная полоса в глубине поглощения TlGaSe_2 (2,380 эВ при $T = 1,8$ К), которая приписывается [6] образованию электронно-дырочных пар в точке Γ зоны Бриллюэна между верхней валентной зоной и второй зоной проводимости. Наличие в монокристаллах TlGaSe_2 при температурах около 120 и 105 К фазовых переходов из параэлектрического через несоизмеренное в сегнетоэлектрическое состояние привело к попыткам изучить эти переходы оптическими методами, такими как анализ края Урбаха [7]. В работе [8] из исследования в поляризованном свете температурных зависимостей экситонных линий монокристаллов TlGaSe_2 был сделан вывод о наличии еще одного фазового перехода при $T = 60$ К.

Таблица. Параметры кристаллической решетки и плотность соединений $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$

Соединение	Моноклинная структура				Z	Пространственная группа	Плотность, г/см ³
	a, Å	b, Å	c, Å	β			
TlGaSe_2	10,772	10,771	15,636	100,6°	16	$P21/n$	6,425
TlFeSe_2	11,971	5,48	7,112	118,16°	4	$C2/m$	6,700
$\text{TlGa}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}\text{Se}_2$	10,774	10,772	15,640	100,6°	16	$P21/n$	6,421
$\text{TlGa}_{0,995}\text{Fe}_{0,005}\text{Se}_2$	10,778	10,775	15,646	100,6°	16	$P21/n$	6,414
$\text{TlGa}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{Se}_2$	10,781	10,778	15,652	100,6°	16	$P21/n$	6,406
$\text{TlGa}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Se}_2$	10,842	10,864	15,712	100,6°	16	$P21/n$	6,197

Результаты наших экспериментов показали, что структуры края поглощения монокристаллов $TlGaSe_2$ и твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ при $x = 0,005; 0,01$ подобны. Отличие — в величине коэффициента поглощения, который растет с повышением концентрации железа. В исследуемых твердых растворах, как и в $TlGaSe_2$, обнаруживались два экситонных пика, один из которых находится на краю оптического поглощения, а другой — в его глубине. Концентрация железа в основном оказывает влияние на энергетическое положение краевого экситонного пика. Это можно наблюдать на рис. 1, где показана структура коэффициента оптического поглощения для $TlGaSe_2$ и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ при температуре 20 К.

В интервале температур от 10 до 80 К нами была прослежена температурная зависимость положения максимума экситонной полосы в глубине собственного поглощения для твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ (при более высоких температурах эту полосу наблюдать не удается). На рис. 2 показана указанная выше зависимость для монокристалла $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ (кривая 2). Здесь же для сравнения приведена температурная зависимость положения экситонного пика для исходного кристалла $TlGaSe_2$ (кривая 1). Видно, что замещение 1% атомов галлия в $TlGaSe_2$ атомами железа приводит к небольшому, но заметному коротковолновому сдвигу экситонной полосы на 1–2 мэВ во всем изученном интервале температур. При этом вычисленные нами коэффициенты температурного сдвига экситонного пика в $TlGaSe_2$ и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ были практически одинаковыми и составляли $\partial E_{ex}/\partial T = -2,2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К в интервале температур $20\text{ К} \leq T \leq 80\text{ К}$.

Аналогичные исследования проведены и для краевого экситона, однако в этом случае наблюдался значительный длинноволновый сдвиг экситонно-

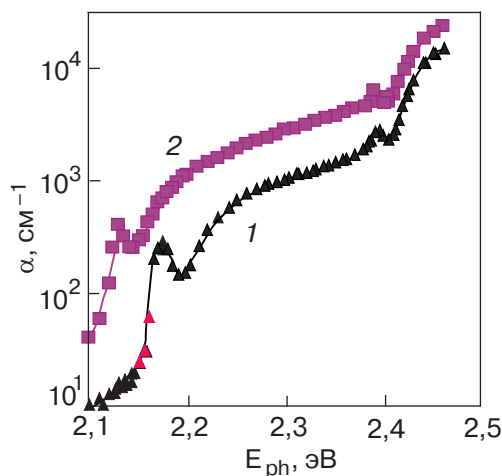


Рис. 1. Структура коэффициента оптического поглощения для составов $TlGaSe_2$ (1) и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ (2) при температуре 20 К (E_{ph} — энергия фона).

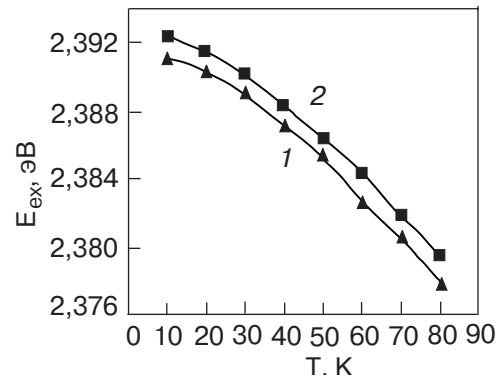


Рис. 2. Температурная зависимость максимума экситонной полосы в глубине поглощения монокристаллов $TlGaSe_2$ (1) и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ (2).

го пика при переходе от $TlGaSe_2$ к $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$. Чтобы проследить концентрационную зависимость этого сдвига, на рис. 3 показан ход энергетического положения краевого экситонного пика для трех составов твердого раствора $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ при температуре 20 К. Можно видеть, что зависимость положения максимума краевого экситонного пика от концентрации атомов железа в твердых растворах $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ линейная. Длинноволновый сдвиг экситона в данном случае при переходе от $TlGaSe_2$ к $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ составляет 46 мэВ.

Коэффициент температурного сдвига краевого экситонного пика для $TlGaSe_2$ в интервале 30–120 К составляет $-1,4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, а для $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ $\partial E_{ex}/\partial T = -7,6 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, т.е. почти в два раза меньше. Это говорит об изменении в структуре зон монокристалла $TlGaSe_2$ при частичной замене $Ga \rightarrow Fe$ в кристаллической решетке.

В заключение отметим, что замена Ga на Fe (в небольших концентрациях) в полупроводниковом соединении $TlGaSe_2$ позволяет управлять его оптическими свойствами, что создает перспективы его практического применения в технике.

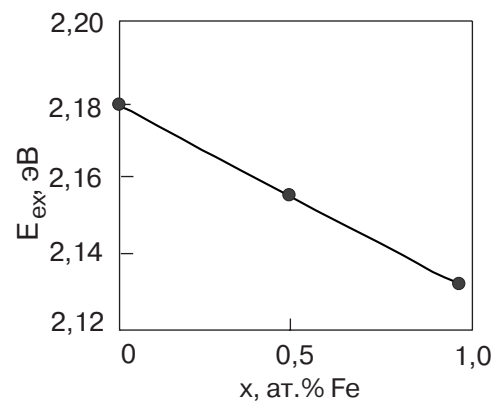


Рис. 3. Зависимость энергетического положения экситонного пика на краю поглощения твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ от концентрации железа при $T = 20\text{ К}$.

1. Э.М. Керимова, Ф.М. Сеидов, С.Н. Мустафаева, С.С. Абдинбеков, *Неорганические материалы* **35**, 157 (1999).
2. Z. Seidov, H.A. Krug von Nidda, J. Hemberger, A. Loidi, G. Sultanov, E. Kerimova, and A. Panfilov, *Phys. Rev.* **B65**, 014433 (2001).
3. Г.Д. Султанов, Р.М. Мирзабабаев, С.Г. Ибрагимов, А. Шукюров, М.Т. Касумов, *ФТТ* **29**, 2138 (1987).
4. С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, А.И. Джаббарлы, *ФТТ* **42**, 2132 (2000).
5. E.M. Kerimova, S.N. Mustafaeva, and N.Z. Gasanov, *Third Intern. Conf. On Inorg. Materials*, Abstracts, Konstanz, Germany, N 38 (2002).
6. Г.И. Абуталыбов, *Дис. ...д-ра физ.-мат. наук*, Баку, Институт физики АН Азерб. ССР (1988).
7. V.A. Aliev, E.F. Bagirzade, N.Z. Gasanov, and G.D. Guseinov, *Phys. State Solid* **B143**, k155 (1987).
8. N. Mamedov, T. Ogasawara, M. Morohashi, H. Uchiki, and S. Iida, *Cryst. Res. Technol.* **31**, S721 (1996).

Optical properties and crystal lattice parameters
of $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ solid solutions

N.Z. Gasanov, E.M. Kerimova, A.I. Gasanov,
and Yu.G. Asadov

The solid solutions of TlGaSe_2 - TlFeSe_2 semi-conductive system has been investigated. The x-ray diffraction analysis made it possible to estimate the crystal lattice parameters of this system compounds. The absorption spectra experimental measurements of $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ single crystals ($x = 0; 0.005; 0.01$) were made at 10–120 K temperature interval. The level positions and the coefficients of temperature shift of excitons at the edge of and deep are optical absorption were determined.

Keywords: exciton, semiconductor, solid solution.