



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
iyun
June 2005
Июнь

səhifə
№177 page 676-678
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ, ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$

ГАСАНОВ А.И., КЕРИМОВА Э.М., ГАСАНОВ Н.З.,
СЕЙДОВ Ф.М., ИСКЕНДЕРОВА П.М.

Институт Физики НАН Азербайджана, AZ 1143, Баку, пр.Г.Джавида 33,
e-mail: ekerimova@physics.ab.az, тел.(99412)4395913, факс (99412)4395961

На основе ДТА построена диаграмма состояний системы $TlGaSe_2 - TlFeSe_2$. Она является квазибинарной эвтектического типа. Рентгеноструктурный анализ позволил установить параметры кристаллической решетки соединений данной системы. В температурном интервале 10÷120K 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.

В последние годы внимание исследователей привлекают тройные полупроводниковые соединения $TlFeSe_2(Se_2)$, имеющие цепочечную структуру и проявляющие антиферромагнитные свойства. Структурные исследования показали [1], что $TlFeSe_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет параметры элементарной ячейки: $a=12,02\text{Å}$, $b=5,50\text{Å}$, $c=7,13\text{Å}$, $\beta=118,52^\circ$. Измерения его магнитной восприимчивости в интервале температур 4,2÷295K указывают на то, что $TlFeSe_2$ – квазиодномерный антиферромагнетик. В работе [2] установлен полупроводниковый ход температурной зависимости удельного сопротивления этих соединений, хотя по изменению их магнитной восприимчивости от температуры они больше напоминали одномерный металл. Особенность магнитной структуры, заключающаяся в том, что в плоскости (001) атомы железа отделены друг от друга одним атомом селена, а в перпендикулярном направлении обменное взаимодействие осуществляется по цепочке Fe-Se-Tl-Se-Fe, т.е. обменное взаимодействие носит преимущественно двумерный характер, делает кристалл $TlFeSe_2$ похожим по своим свойствам на тонкие магнитные пленки, которым присуще явление суперпарамагнетизма, при котором сверхтонкая структура сильно зависит от релаксационных процессов. Поэтому в работе [3] были измерены в широком температурном интервале 5÷325K мессбауэровские спектры этого кристалла, подтвердившие наличие в нем релаксационных процессов, обусловленных его суперпарамагнитными свойствами. 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 250K наблюдается безактивационная прыжковая проводимость.

В связи с вышесказанным 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].

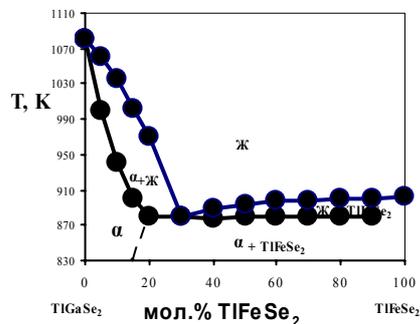


Рис.1. Диаграмма состояний системы $TlGaSe_2 - TlFeSe_2$.

Для построения диаграммы состояния системы $TlGaSe_2 - TlFeSe_2$ было приготовлено 13 образцов. 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: 1080K для $TlGaSe_2$ и 900K для $TlFeSe_2$. Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течение 28 суток при температуре 810K для сплавов $TlGaSe_2$, и в течение 26 суток при температуре 690K в случае сплавов $TlFeSe_2$. Построенная по результатам дифференциально-термического анализа (ДТА) диаграмма состояния системы $TlGaSe_2$ - $TlFeSe_2$ представлена на рис.1. Эта система является квазибинарной эвтектического типа. Эвтектика плавится при температуре 880K и имеет состав $(TlGaSe_2)_{0,7}(TlFeSe_2)_{0,3}$. В первой части диаграммы между эвтектической точкой и $TlGaSe_2$ образуется твердый раствор. При комнатной

температуре на основе $TlGaSe_2$ образуются твердые растворы с 15% $TlFeSe_2$. Во второй части диаграммы (между эвтектической точкой и $TlFeSe_2$) образуется простая эвтектика.

Монокристаллы изучаемых твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ ($x = 0; 0,005; 0,01$) были выращены из расплава видоизмененным методом Бриджмена-Стокбаргера. Все они имели выраженную слоистую структуру. ДТА и дифрактограммы полученных кристаллов показали, что железо замещает галлий в кристаллической структуре. Детальный рентгено-структурный анализ образцов синтезированных твердых растворов позволил установить параметры их кристаллической решетки. Все они, включая исходные соединения, приведены в таблице ниже.

Параметры кристаллической решетки и плотность соединений $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$

Состав	Моноклинная структура				Z	Простр. группа	Плотность, ρ , г/см ³
	a, Å	b, Å	c, Å	β			
$TlGaSe_2$	10,772	10,771	15,636	100,6°	16	P2 ₁ /n	6,425
$TlFeSe_2$	11,971	5,48	7,112	118,16°	4	C2/m	6,700
$TlGa_{0,999}Fe_{0,001}Se_2$	10,774	10,772	15,640	100,6°	16	P2 ₁ /n	6,421
$TlGa_{0,995}Fe_{0,005}Se_2$	10,778	10,775	15,646	100,6°	16	P2 ₁ /n	6,414
$TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$	10,781	10,778	15,652	100,6°	16	P2 ₁ /n	6,406
$TlGa_{0,5}Fe_{0,5}Se_2$	10,842	10,864	15,712	100,6°	16	P2 ₁ /n	6,197

Образцы для изучения спектров оптического поглощения полупроводниковых слоистых кристаллов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок с толщиной от 10 до 100мкм. 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÷300K (точность стабилизации составляла $\pm 0,01K$), двойной монохроматор МДР-6 позволял достичь разрешения 2Å. Оптическая система была построена из алюминиевых зеркал с подобранными фокусными расстояниями, посредством которых свет с выхода монохроматора направлялся перпендикулярно к поверхности естественного скола находящегося в криостате образца.

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 сходится на том, что край оптического поглощения этих кристаллов формируется прямыми переходами с участием экситонов. Кроме того, обнаружена также экситонная полоса в глубине поглощения $TlGaSe_2$ (2,380эВ при T=1,8K), которая приписывается [6] образованию электронно-дырочных пар в точке Г зоны Бриллюэна между верхней валентной зоной и второй зоной проводимости. Наличие в монокристаллах $TlGaSe_2$ при температурах около 120K и 105K фазовых переходов из параэлектрического через несоразмерное в сегнетоэлект-

рическое 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=60K.

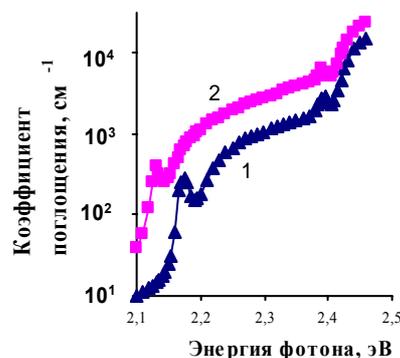


Рис.2. Структура коэффициента оптического поглощения для составов $TlGaSe_2$ (1) и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ (2) при температуре 20K.

Результаты наших экспериментов показали, что структура края поглощения монокристаллов $TlGaSe_2$ и твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ при $x = 0,005; 0,01$ подобна. 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.2, где показана структура коэффициента оптического поглощения для $TlGaSe_2$ и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ при температуре 20К.

В интервале температур от 10 до 80К 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.3 показана вышеуказанная зависимость для монокристалла состава $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ (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 $1\div 2$ 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 20К $\leq T \leq 80$ К.

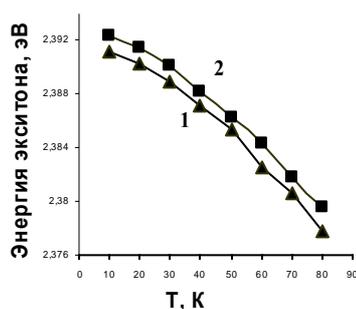


Рис.3. Температурная зависимость максимума экситонной полосы в глубине поглощения монокристаллов $TlGaSe_2$ (1) и $TlGa_{0,99}Fe_{0,01}Se_2$ (2).

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

пика при переходе от $TlGaSe_2$ к $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$. Чтобы проследить концентрационную зависимость этого сдвига, нами на рис.4 показан ход энергетического положения краевого экситонного пика для трех составов твердого раствора $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ при температуре 20К. 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 46мэВ.

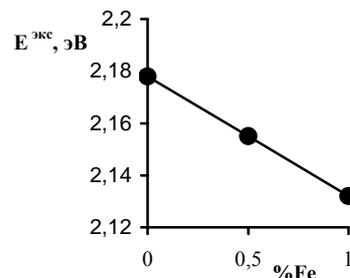


Рис.4. Зависимость энергетического положения экситонного пика на краю поглощения твердых растворов $TlGa_{1-x}Fe_xSe_2$ от концентрации железа при $T=20$ К.

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

Что касается коэффициента температурного сдвига краевого экситонного пика, то для $TlGaSe_2$ он в интервале $30\div 120$ 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.

- [1]. Э.М.Керимова, Ф.М.Сеидов, С.Н.Мустафаева, С.С.Абдинбеков. Неорганические материалы, **35**, 2, 157 (1999).
- [2]. Z.Seidov, H.-A.Krug von Nidda, J.Hemberger, A.Loidl, G.Sultanov, E.Kerimova, A.Panfilov. Physical Review B, **65**, 014433, (2001).
- [3]. Г.Д.Султанов, Р.М.Мирзабабаев, С.Г.Ибрагимов, А.Шукюров, М.Т.Касумов. ФТТ, **29**, 7, 2138 (1987).
- [4]. С.Н.Мустафаева, Э.М.Керимова, А.И.Джаббарлы. ФТТ, **42**, 12, 2132 (2000).
- [5]. E.M.Kerimova, S.N.Mustafaeva, N.Z.Gasanov, A.I.Gasanov. Third Intern. Confer. on Inorg. Materials, Abstracts. Konstanz, Germany, N 38 (2002).
- [6]. Г.И.Абуталыбов. Диссертация на соиск. д.ф.-м.н., Баку, Институт Физики АН Азерб. ССР (1988).
- [7]. Н.З.Гасанов. Автореферат диссертации на соиск. к.ф.-м.н., Баку, БГУ (2002).
- [8]. N.Mamedov, T.Ogasawara, M.Morohashi, H.Uchiki, S.Iida. Cryst.Res.Technol., **31**, S, 721 (1996).