

## Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> MONOKRİSTALLARINDA İŞİĞİN KOMBİNASİYON SƏPİLMƏSİ

**S.Q. CƏFƏROVA**

*Gəncə Dövlət Universiteti, Azərbaycan, Gəncə şəhəri, H. Əliyev prospekti 187.*

*e-mail: [ekerimova@physics.science.az](mailto:ekerimova@physics.science.az)*

Məqalədə TlGaS<sub>2</sub> – TlInSe<sub>2</sub> “laylı ↔ zəncirvari” kvazibinar sistemində, həm anion, həm də kation altqəfəslərində çarpaz əvəzləmə apararaq Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullarının mövcudluğu proqnozlaşdırılmış və monokristallarında işığın kombinasiyalı səpilməsi tədqiq edilmişdir. Tərkib-xassə asılılıqlarının tədqiqi əsasında göstərilmişdir ki, Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullarının fiziki xassələrində GaS<sub>2</sub> və InSe<sub>2</sub> struktur paketləri daha dominant rol oynayırlar. Konfokal Raman mikrospektrometrində bərk məhlulların monokristallarında işığın kombinasiyalı səpilmə spektrləri çəkilmiş və göstərilmişdir ki, TlInSe<sub>2</sub> -nin miqdarı artdıqca, fononların tezliyi müəyyən qanunauyğunluqla, müvafiq olaraq 387 sm<sup>-1</sup>-dən 359 sm<sup>-1</sup>-ə qədər və 323sm<sup>-1</sup>-dən 299 sm<sup>-1</sup>-ə qədər xətti olaraq azalır. Bu fononlar özünü birmodalı kimi aparır.

**Açar sözlər:** yarımkeçirici, TlGaS<sub>2</sub>, TlInSe<sub>2</sub>, bərk məhlul, monokristal, işığın kombinasiyalı səpilməsi.

**PACS:** 71.20Nr

Son onilliklərdə güclü anizotrop xassələrə malik aşağıölçülü materiallar fizikasına böyük maraq müşahidə olunur. Bu kristalların strukturu elədir ki, elektronlar yalnız bir və ya iki istiqamətdə hərəkət etməyə məcburdurlar. Buna görə də, həmin materiallar aşağıölçülü kimi xarakterizə olunur. Kristalın elektron sisteminin belə aşağıölçülü olması, maraqlı fiziki xassələr ortaya çıxarır. Həmin elmi istiqamətdə tədqiqatların yüksək intensivliyi də, məhz bundan qaynaqlanır [1, 2].

Tallium əsaslı üçqat TlA<sup>III</sup>B<sup>VI</sup><sub>2</sub> (A<sup>III</sup>–In, Ga; B<sup>VI</sup>–S, Se,Te) kristalları laylı və zəncirvari quruluşlu olmaqla, aşağıölçülü maddələrin parlaq nümunələridir. Otaq temperaturunda rentgen-difraksiya tədqiqatları göstərmişdir ki, TlGaSe<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> və TlInS<sub>2</sub> kristalları laylı [3-9], TlInSe<sub>2</sub>, TlGaTe<sub>2</sub> və TlInTe<sub>2</sub> kristalları isə onların binar analoqu olan TlSe kristalları kimi, zəncirvari quruluşa malikdirlər [9-12]. Bu kristallar elektrik keçirməsində, işığa həssaslığında və optik aktivliyində güclü anizotropiya nümayiş etdirməklə, maraqlı tədqiqat obyektinə çevrilmişlər. Məhz, TlA<sup>III</sup>B<sup>VI</sup><sub>2</sub> kristalları modullaşmış strukturlu faza keçidlərinin ilk dəfə müşahidə olunduğu aşağıölçülü kristallardır.

Bu günədək, TlA<sup>III</sup>B<sup>VI</sup><sub>2</sub> kristalları çoxlu sayda tədqiqat metodları ilə öyrənilmişdir. Bu kristallar əsasında bərk məhlulların alınması və tədqiqi, lazımi fiziki xassələrə malik materialların yaradılmasına imkan vermişdir. Bu sinif yarımkeçirici kristalların parlaq nümunələri olan laylı quruluşlu TlGaS<sub>2</sub> və zəncirvari quruluşlu TlInSe<sub>2</sub> kristalları əsasında bərk məhlulların alınması yeni materiallar proqnozlaşdırmaq və yaratmaq baxımından olduqca aktual bir elmi problemi ərsəyə gətirmişdir.

Bu yanaşma ilə yeni aşağıölçülü kristalların alınmasına ilk cəhdlər iki müxtəlif laylı və ya zəncirvari birləşmənin, ya anion altqəfəsində, ya da kation altqəfəsində izovalent əvəzləmə aparmaqdan ibarət olmuşdur. Belə sistemli tədqiqatlardan TlGaS<sub>2</sub>–TlGaSe<sub>2</sub>, TlInS<sub>2</sub>–TlInSe<sub>2</sub>, TlGaSe<sub>2</sub>–TlInSe<sub>2</sub> və s. göstərməkolar. Alınmış nəticələrə əsaslanaraq TlA<sup>III</sup>B<sup>VI</sup><sub>2</sub> kristallarında çarpaz, yəni eyni vaxtda ikiqat əvəzləməyə təşəbbüs göstərilmişdir: TlGaSe<sub>2</sub>–TlInS<sub>2</sub> kvazibinar sistemi [13] və TlInSe<sub>2</sub>–TlGaTe<sub>2</sub> sistemlərini [14] misal gös-

tərmək olar. Bu işlərin ümumi cəhəti kvazibinar sistemin komponentlərinin hər ikisinin eyni quruluşlu: ya laylı, ya da zəncirvari olmasıdır.

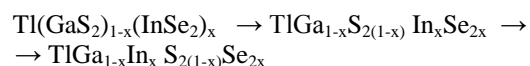
Tədqiqatlarımızda, ilk dəfə olaraq “laylı ↔ zəncirvari” sistemdə, həm anion, həm də kation altqəfəslərində çarpaz əvəzləmə apararaq mümkün bərk məhlulların mövcudluğunu proqnozlaşdırmağa cəhd göstərilmişdir. Tallium əsasında üçqat xalkogenid kristallar (TlGaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(TlInSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> sistemində ikiqat əvəzləmə çarpaz qaydada aparılmışdır, yəni kristallardan biri laylı, monoklin quruluşlu, ikincisi isə, zəncirvari, tetraqonal quruluşlu olmuşdur. Bu kristalların həm metal (kation) altsistemində, həm də xalkogen (anion) altsistemlərində eyni vaxtda əvəzləmələr aparılmışdır. Çarpaz əvəzləmə apararaq daha kəskin anizotropluğa malik, qəfəs parametrləri və fiziki xarakteristikaları monoton və xətti dəyişən, yeni tərkibli aşağıölçülü materialların alınmışdır.

Tədqiqat qarşısında duran məqsədlərdən biri də bu kristalların oxşar cəhətlərini qoruyub saxlamaqla onların pozitiv xüsusiyyətlərini özündə saxlayan yeni tərkibli daha kəskin anizotropluğa malik, elementar qəfəs parametrləri və fiziki xarakteristikaları monoton və xətti dəyişən yeni aşağıölçülü materiallar almaqdır. Bərk məhlullar əsasında bu keyfiyyətlərin yaradılması qəfəs parametrlərini variasiya etməklə, qadağan zolağın enini, fiziki parametrləri və xassələri modifikasiya etmək imkanı əldə etməkdir [15].

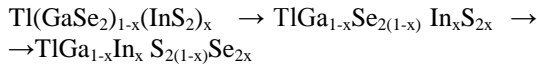
İşin məqsədi Tl(CaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> monokristallarında, onların tərkibindən asılı olaraq, kombinasiyon səpilmə spektrinin dəyişməsinin qanunauyğunluğunun öyrənilməsidir.

TlGaS<sub>2</sub> – TlInSe<sub>2</sub> kvazibinar kəsiyində yaranan Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullarının monokristallarını yetişdirilmiş və həmin nümunələrdə işığın kombinasiyalı səpilməsi tədqiq edilmişdir. Bu bərk məhlulların kimyəvi düsturunu açıq şəkildə yazdıqda maraqlı bir məqam ortaya çıxır:

Tədqiqat obyektimiz olan TlGaS<sub>2</sub> – TlInSe<sub>2</sub> sistemində:



Digər fərqli bir sistemdə, TlGaSe<sub>2</sub> – TlInS<sub>2</sub> sistemində isə:



Başqa sözlə, TlGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> bərk məhlulları, həm TlGaS<sub>2</sub> – TlInSe<sub>2</sub> sistemində, həm də TlGaSe<sub>2</sub> – TlInS<sub>2</sub> sistemində yaranır.

Haqqında söhbət gedən bu kristalların struktur tədqiqatlarında [4, 16-18] müxtəlif fəza qrupu simmetriyaları (C<sub>2</sub><sup>2</sup>, C<sub>s</sub><sup>4</sup>, C<sub>2h</sub><sup>2</sup> və C<sub>2h</sub><sup>6</sup>) müşahidə olunur. Həqiqətən də, [19] işində bu simmetriya qruplarında normal rəqslər üzrə aparılmış nəzəri-qrup analizinin nəticələrini işıqın kombinasiyalı səpilməsi üzrə eksperimental işlərin nəticələri ilə müqayisə etdikdə C<sub>2</sub><sup>2</sup>, C<sub>s</sub><sup>4</sup> və C<sub>2h</sub><sup>2</sup> fəza qrupları ilə uyğunsuzluq alınsa da, C<sub>2h</sub><sup>6</sup> üçün yaxşı uyğun gəlir:

$$\Gamma_{rq} C_2^6 p = 16A_g + 20B_g + 28A_u + 32B_u$$

Göründüyü kimi, İQ spektrlərdə A<sub>u</sub>+2B<sub>u</sub> akustik rəqsləri çıxanda eksperimentin E||C (burada E – işıq dalğasının elektrik vektorudur, C – isə kristalın optik oxudur) həndəsi konfigurasiyasında 27A<sub>u</sub> fonon, E⊥C konfigurasiyada isə B<sub>u</sub> simmetriyalı 30 fonon müşahidə olunur.

[19]-da TlInS<sub>2</sub>–TlGaSe<sub>2</sub> sisteminin bərk məhlullarında aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, sistemin hər iki tərəfi əsasında TlGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> bərk məhlullarda İQ aktiv optik fononlar tərkibdən (x) asılı olaraq qarışıq, yəni özünü həm bir-, həm də iki- modalı kimi aparırlar. Bununla belə, qarışıq kristallarda təmiz kristallarda müşahidə olunmayan əlavə rəqslər də ortaya çıxır. Maraqlı burasıdır ki, yeni rəqslərin tezliyi TlInS<sub>2</sub> və TlGaSe<sub>2</sub> kristallarına deyil, TlGaS<sub>2</sub> (C<sub>2h</sub><sup>6</sup>) və TlInSe<sub>2</sub> (D<sub>4h</sub><sup>18</sup>) kristallarının müvafiq tezliklərinə daha yaxındır.

TlGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> bərk məhlullarında GaS<sub>2</sub> və InSe<sub>2</sub> struktur paketlərinin daha dominant rol oynamasını sübut etmək üçün, daha əvvəlki işlərimizdə TlGa<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>S<sub>2(1-x)</sub>Se<sub>2x</sub> bərk məhlullarda tədqiq olunmuş tərkib-xassə asılılıqlarına [2, 20, 21] əlavə olaraq işıqın kombinasiyalı səpilmə spektrləri də tərəfimizdən tədqiq olunmuşdur.

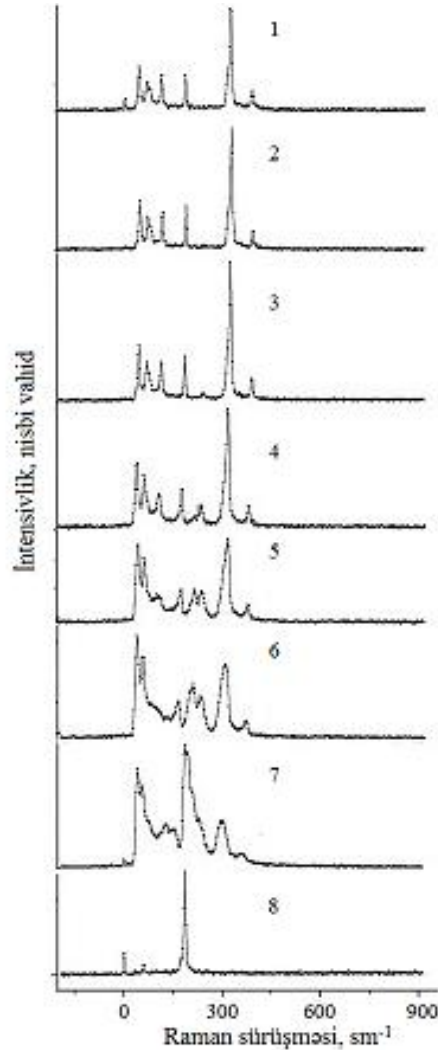
TlGaS<sub>2</sub>, TlInSe<sub>2</sub> və onların əsasında Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlul monokristallarında işıqın kombinasiyalı səpilmə spektrləri Yaponiyanın Tokyo Instr. şirkətinin istehsalı olan Nanofinder 30 markalı konfokal Raman mikrospektrometrində ölçülmüşdür. Kristal qəfəsi həyəcənlaşdırmaq üçün, dalğa uzunluğu λ=532 nm, maksimal gücü isə 10 mW olan Nd:YAG lazerindən istifadə olunmuşdur. Qurğunun spektral ayırdetmə qabiliyyəti 0,5sm<sup>-1</sup>-dir. Səpilmə şüalanmanı qeyd etmək üçün termoelektrik üsulla T=-70°C temperatürə qədər soyudulan CCD kameralı (128 pikselə 1024) detektordan istifadə edilmişdir. Detektor fotonları saymaq rejimində işləyir.

TlGaS<sub>2</sub>–TlInSe<sub>2</sub> sistemində ikiqat çarpaz əvəzləmə nəticəsində baş verən prosesləri qiymətləndirmək və alınmış nəticələri düzgün interpretasiya etmək üçün

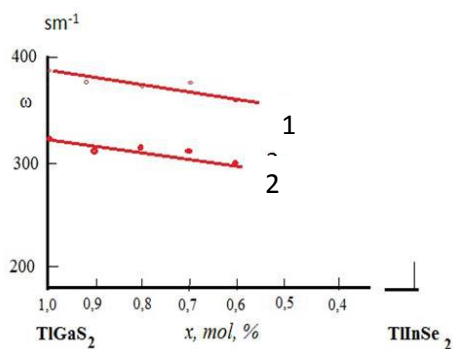
əvvəlcə hər iki ilkin kristalda 600 cizgili difraksiya qəfəsində, şüalanmanın 2mW gücündə 10san. müddətində işıqın kombinasiyalı səpilmə spektrləri çəkilmişdir.

Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlul monokristallarında, tərkibdə TlInSe<sub>2</sub> birləşməsinin miqdarını 0,5%-dən başlayaraq tədricən artıraraq 2%, 10%, 20%, 30% və 40%-ə çatdırmaqla işıqın kombinasiyalı səpilmə spektrləri öyrənilmişdir. Təmiz TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> kristalları ilə müqayisə etdikdə aşkar görünür ki, kristalda çoxlu sayda yeni rəqslər yaranır.

Bərk məhlulların monokristallarında işıqın kombinasiyalı səpilmə spektrlərində yeni piklərin yaranmasını asanlıqla müşahidə olunur. Belə ki, bu bərk məhlul kristallarında eyni zamanda həm kation, həm də anion altqəfəsində əvəzləmə aparılır. Bununla da, TlGaS<sub>2</sub> və TlInSe<sub>2</sub> –nin altqəfəslərində Ga – S və In – Se atomlarının rəqslərinə uyğun əlavə dipol rəqsləri yaranır. Bərk məhlul monokristallarında yeni rəqslərin yaranması və tərkibdən asılı olaraq sürüşməsi şəkil 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> bərk məhlullarında aktiv optik fononların tezliyinin tərkibdən asılılığı: x= 0(1); 0.005(2); 0.02(3); 0.1(4); 0.2(5); 0.3(6); 0.4(7); 0.1(8).



Şəkil 2.  $\text{TlGaS}_2$  kristalları əsasında  $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$  bərk məhlul monokristallarında fononların tezliyinin tərkibdən asılılıqları:  $\omega=328\text{sm}^{-1}$  (1);  $387\text{sm}^{-1}$  (2).

$\text{TlInSe}_2$  kristallarında In-Se rəqslərinə aid olan yüksək intensivlikli  $186\text{sm}^{-1}$  fononları bərk məhlullarda  $\text{TlInSe}_2$ -nin miqdarı artdıqca yaranır və intensivləşərək, 40%  $\text{TlInSe}_2$ -də maksimumuna çatır.

Şəkil 2-də  $\text{TlGaS}_2$  kristalları əsasında  $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$  bərk məhlul monokristallarında iki fərqli fononun ( $387\text{sm}^{-1}$  və  $323\text{sm}^{-1}$ ) tərkibdən asılı olaraq dispersiya qrafiki qurulmuşdur.

Tədqiqatlarımız göstərir ki,  $\text{TlGaS}_2$  əsasında əvəzlənən  $\text{TlInSe}_2$ -nin miqdarı artdıqca, fononların tezliyi müvafiq olaraq,  $387\text{sm}^{-1}$ -dən  $359\text{sm}^{-1}$ -ə qədər və  $323\text{sm}^{-1}$ -dən  $299\text{sm}^{-1}$ -ə qədər xətti olaraq azalır. Başqa sözlə, bu fononlar özünü birmodalı kimi aparır.

- [1] Э.М. Керимова. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку «Елм» 2012, 712 с..
- [2] E.M. Kərimova, S.N. Mustafayeva, N.Z. Həsənov, S.Q. Cəfərova, Ə.B. Məhərrəmov, L.N. Əliyeva, K.M. Salmanova. Fizika, 2013, cild XIX, N. 2, s.19-22.
- [3] D. Muller, F.E. Poltmann, H. Hahn. Z. Naturforsch. 1974, v. 29b, pp.117-118.
- [4] D. Muller, H. Hahn. Z. Anorg. Allg. and Chem. 1978, v. 438, pp. 258-272.
- [5] S. Kashida, Y. Kobayashi. J. Phys. Condens. Matter, 1999, v.11, pp.1027-1032.
- [6] G.E. Delgado, A.J. Mora, F.V. Perez, J. Gonzalez. Physica B, 2007, v. 391, pp. 385-389.
- [7] N.M. Gasanly, B.N. Marvin, K.E. Sterin, V.İ. Tagirov, Z.D. Khalafov. Phys. Status Solidi B, 1978, v. 86, pp. K49-K54.
- [8] W. Henkel, H.D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Yes, H.G. Schnering. Phys. Rev., 1982, v. B 26, pp. 3211-3216.
- [9] J.A.A. Ketelaar, W.H. Hart, M. Moerel, D. Polder. Z. Kristallogr., 1939, v. 101, pp. 396-399.
- [10] H. Hahn, W. Klingler. Z. Anorg. and Chem., 1949, v.260, pp.110-113.
- [11] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Z. Anorg. and Allg. Chem., 1973, v. 398, pp. 207-210.
- [12] S. Bradtmoller, R.K. Kremer, P. Bottcher. Z. Anorg. and Allg. Chem., 1994, v.620, pp. 1073-1076.
- [13] М.М. Годжаев. Оптические и фотоэлектрические свойства твердых растворов  $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)$ . Автореферат диссертации ... канд. физ.-мат. наук, Баку, 1986, 17с.
- [14] N.Ə. Əliyeva.  $(\text{TlInSe}_2)(\text{TlGaTe}_2)$  bərk məhlullarında elektrik dayanıqsızlığı hallarının, superion keçiriciliyinin və dielektrik relaksasiyanın xüsusiyyətləri. Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın avtoreferatı. Bakı, 2015, 20s.
- [15] S.Q. Cəfərova, V.Ə. Əliyev, E.M. Kərimova, V.C. Rüstəmov. Üçqat kristallarda bərk məhlulların proqnozlaşdırılması. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 96-cı ildönümünə həsr olunmuş, "Müasir təbiət və iqtisadi elmlərin aktual problemləri" mövzusunda Beynəlxalq elmi konfransın materialları, 03-04 may 2019-cu il, Gəncə, Azərbaycan, IV hissə, səh. 49-51.
- [16] T.I. Isaacs, R.H. Hopkins. J. Crystal Growth, 1975, v.29, pp.121-124.
- [17] T.I. Isaacs. J. Applied Crystallography, 1973, v.6, pp. 413-417.
- [18] H. Hahn, Wellmann. Naturwiss., 1967, v. 54, pp. 42-44.
- [19] К.Р. Аллахвердиев, М.М. Годжаев, А.И. Наджафов, Р.М. Сардарлы. ФТТ, 1982, т.24, №8, с. 2533-2536.
- [20] S.N. Mustafayeva, S.G. Jafarova, E.M. Kerimova, N.Z. Gasanov, S.M. Asadov. Mechanics, Materials Science Engineering, December 2016, 7p.
- [21] В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег, С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, С.Г. Джафарова. ФТТ, 2017, т. 59, № 8, с.1479-1483.

S.G. Jafarova

### COMBINATION SCATTERING OF LIGHT INTI $(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$ MONOCRYSTALS

The article is devoted to predicting the existence of a dissolution domain in the "layered-chained" quasi-binary system  $\text{TlGaS}_2 - \text{TlInSe}_2$ , where substitutions were simultaneously made in both the anionic and cationic sub-lattices and spectra of combination scattering were studied.

Based on a study of the composition- property dependencies, it was proved that the  $\text{GaS}_2$  and  $\text{InSe}_2$  structural packages dominate in the physical properties of  $\text{Tl}(\text{GaS}_2)_{1-x}(\text{InSe}_2)_x$  solid solutions.

## Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> MONOKRİSTALLARINDA İŞİĞİN KOMBİNASİON SƏPİLMƏSİ

The spectra of the combination spectrum of single crystals of solid solutions showed that with increasing TlInSe<sub>2</sub> content, the phonon frequency dispersing increases, with certain regularity, in one case from 387 cm<sup>-1</sup> to 359 cm<sup>-1</sup>, and in the second case, from 323 cm<sup>-1</sup> to 299 cm<sup>-1</sup>. In other words, phonons show single mode behavior.

**С.Г. Джафарова**

### **КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>**

Статья посвящена прогнозированию существования области растворения в «слоисто-цепочечной» квазиби-нарной системе TlGaS<sub>2</sub> – TlInSe<sub>2</sub>, где одновременно произведены замещения, как в анионной, так и катионной подрешетке и изучены спектры комбинационного рассеяния света. На основе исследования зависимостей состав-свойство доказано, что в физических свойствах твердых растворов Tl(GaS<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(InSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> доминирующая роль принадлежит структурным пакетам GaS<sub>2</sub> и InSe<sub>2</sub>. Спектры комбинационного спектра монокристаллов твердых растворов показали, что с ростом содержания TlInSe<sub>2</sub> частота фононов диспергируясь растет, с определенной закономерностью, в одном случае от 387см<sup>-1</sup> до 359см<sup>-1</sup>, а во втором случае, от 323см<sup>-1</sup> до 299см<sup>-1</sup>. Иными словами, фононы показывают одномодовое поведение.

*Qəbul olunma tarixi: 03.07.2019*