

УДК 538.915; 539.26; 54.055

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПРАЗЕОДИМОМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И КРАЙ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ TiGaS_2

© 2024 г. П. Г. Исмаилова^{1, *}, Н. З. Гасанов¹, А. А. Гаджиева¹, К. М. Гусейнова²

¹Институт физики им. академика Г. М. Абдуллаева Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

²Сумгаитский государственный университет Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
43-й квартал, ул. Баку, 1, Сумгаит, AZ-5008 Азербайджан

*e-mail: p.ismayilova@physics.science.az

Поступила в редакцию 19.05.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Выращены монокристаллы твердых растворов на основе слоистого полупроводникового соединения TiGaS_2 с добавлением до 2 мол.% редкоземельного элемента празеодима, получены их дифрактограммы. Исследован край оптического поглощения твердых растворов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ в температурном интервале 100–200 К. Изучена температурная зависимость положения краевого экситонного пика для всех составов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$.

Ключевые слова: полупроводник, твердый раствор, дифрактограмма, экситон

DOI: 10.31857/S0002337X24070025, **EDN:** LQZFNL

ВВЕДЕНИЕ

К полупроводниковым материалам относятся низкоразмерные халькогениды со слоистой и цепочечной структурами. Кристаллы типа $\text{TiA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ ($\text{A} - \text{In, Ga}$; $\text{B} - \text{S, Se, Te}$) обладают как полупроводниковыми, так и сегнетоэлектрическими свойствами [1]. К этой группе кристаллов относится слоистое полупроводниковое соединение TiGaS_2 . В литературе (см., например, [2, 3]) широко представлены его физические свойства, среди которых надо отметить оптическую прозрачность в ближнем ИК-диапазоне, эффект памяти, высокую фото- и рентгеновскую чувствительность [4–6]. Соединение TiGaS_2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a = 10.299 \text{ \AA}$, $b = 10.284 \text{ \AA}$, $c = 15.175 \text{ \AA}$, $\beta = 99.603^\circ$ [7]. Слои в TiGaS_2 строятся с помощью полиэдров Ga_4S_{10} , состоящих из четырех координационных тетраэдров галлия GaS_4 , раз-

мещенных по алмазному закону вокруг центрального пустого октаэдра S_6 . Кроме того, полиэдры Ga_4S_{10} сочленяются общими вершинами (атомы серы) с другими полиэдрами и образуют слой, параллельный плоскости (001). Два таких слоя расположены в ячейке вдоль (001). Ионы таллия располагаются в тригональных призмах. Сдвиг соседних слоев приводит к общей моноклинной элементарной ячейке кристалла с пр. гр. C_c .

Весьма перспективно легирование кристаллов группы $\text{TiA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ редкоземельными элементами (**РЗЭ**) [8]. В работе [9] рассчитаны зонная структура, плотность состояний и электронные свойства TiGaS_2 , содержащего неодим. Сравнение зонной структуры монокристаллов TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ указывает на уменьшение E_g в результате легирования TiGaS_2 неодимом, что связывается авторами с компенсацией первоначально

существовавших электрически активных примесных центров энергетическими уровнями ионов неодима.

Ширина запрещенной зоны (E_g) в полупроводниковом кристалле TiGaS_2 демонстрирует редкую особенность: она растет с ростом температуры в широком интервале от 0 до (как минимум) 300 К. Край поглощения TiGaS_2 формируется прямой экситонной линией, которую удается наблюдать вплоть до температуры 200 К [10]. Все это вызывает интерес к исследованию края оптического поглощения твердых растворов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$, полученных внедрением в матрицу TiGaS_2 празеодима.

Целью настоящей работы явилось выращивание монокристаллов TiGaS_2 , легированных празеодимом с концентрацией до 2 мол.%, определение параметров кристаллической решетки полученных твердых растворов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$, а также низкотемпературные измерения края оптического поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (1, 0.5 и 2 мол.% Pr) синтезированы методом прямого сплавления элементов высокой чистоты (99.999%), взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевой ампуле, вакуумированной до остаточного давления 10^{-3} Па. 2/3 длины ампулы в горизонтальном положении помещали внутрь печи. Горизонтальное размещение ампулы позволяет увеличить поверхность сплава и тем самым ускорить процесс синтеза. Для предотвращения взрыва ампулы температуру печи повышали постепенно со скоростью 5 К/мин до 390 К, температуры плавления летучего компонента (S). Выдерживание ампулы при такой температуре некоторое время (5–6 ч) помогает получить однородный кристалл. Затем температуру в печи поднимали выше температуры плавления соединения TiGaS_2 (1165 ± 15 К). При этой температуре расплав выдерживали около 5 ч, чтобы остатки элементов полностью растворились. Поскольку температура внешней части ампулы относительно низкая, летучий компонент, испарившись, конденсируется

на холодной стенке ампулы и возвращается в высокотемпературную зону, что не позволяет внутреннему давлению подняться до давления насыщенного пара.

После синтеза поликристаллы проверяли на однофазность методами рентгенофазового и микроструктурного анализов. Измерения проводились на приборе BRUKER XRD D2-PHASER. Точность определения угла составляла 0.1° , погрешность подсчета импульсов равнялась 6. Классификацию и анализ дифрактограмм проводили с помощью программ EVA и TOPAZ-4.2.

Монокристаллы твердых растворов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера [11]. Обнаружено ухудшение расслоения монокристаллов по мере увеличения в них концентрации Pr. Так, если монокристалл TiGaS_2 легко расслаивается и позволяет изготавливать образцы для оптических измерений с идеальными зеркальными поверхностями, не требующими дальнейшей обработки, то с монокристаллом $\text{TiGaS}_2\langle 2\% \text{ Pr} \rangle$, невзирая на слоистую структуру, проделать данную операцию значительно труднее.

Для изучения спектров оптического поглощения кристаллов TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (0.1, 0.5, 2%) образцы скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок с толщиной от 20 до 120 мкм. Свет направлялся на образцы параллельно кристаллографической оси c . Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи установки на основе монохроматора МДР-23 и азотного криостата вакуумного типа с диапазоном температур 100–300 К (точность стабилизации ± 0.5 К). Приемником излучения служил ФЭУ-100. Разрешение установки составляло $2\text{ \AA}$. Погрешность измерения энергий падающих фотонов не превышала 1 мэВ.

Для вычисления коэффициента оптического поглощения α в интервале от 10 до 10^4 см^{-1} измеряли интенсивность светового пучка, прошедшего через образцы различных толщин, причем для охвата всего интервала его разбивали на 2 участка и учитывали пропускание двух пар образцов соответствующих толщин. Для каждо-

го участка 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. Ошибка в определении α составляла около 4%. Поскольку величина αd была больше единицы для каждого образца и соответствующего участка, интерференция световых пучков, проходящего и отраженного от задней поверхности кристаллической пластинки, была очень слабой и не наблюдалась. Кроме того, во избежание многократного отражения и интерференции образец ориентировали под небольшим углом к падающему лучу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма кристалла $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$, а в табл. 1 приведены результаты расчета параметров кристаллической решетки методом Ле Бейля на основе этой дифрактограммы. Кристаллы $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ и TiGaS_2 имеют моноклинную структуру (пр. гр. $C2/c$) и близкие параметры решетки. Аналогичные результаты были получены и для остальных синтезированных образцов.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$, полученные методом Ле Бейля

$R_B, \%$	0.480
Пр. гр.	$C2/c$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	1578.5(5)
$a, \text{\AA}$	10.281(2)
$b, \text{\AA}$	10.275(2)
$c, \text{\AA}$	15.146(2)
β , град	99.399(14)

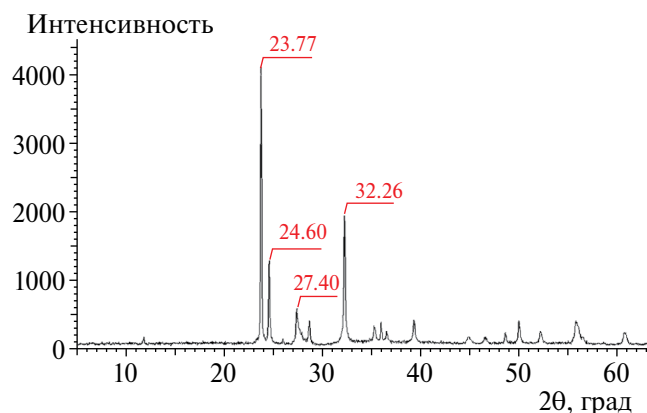


Рис. 1. Дифрактограмма кристалла $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$.

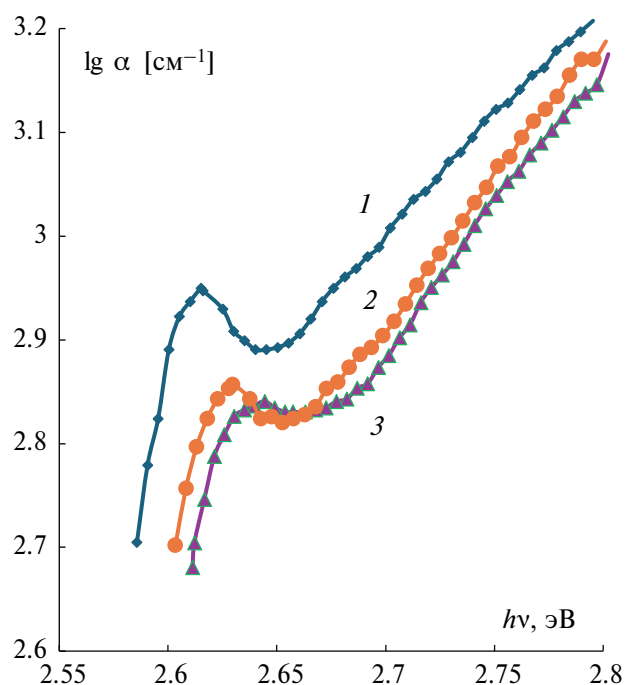


Рис. 2. Форма края поглощения монокристаллов $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ при 100 (1), 140 (2), 200 K (3).

В структуре края поглощения монокристаллов TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ при низких температурах удается обнаружить полосу поглощения, связанную с образованием экситона вблизи прямого края. На рис. 2 показана форма края оптического поглощения монокристаллов $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ при нескольких температурах.

На рис. 3 представлена температурная зависимость положения экситонного пика для всех синтезированных образцов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ в интервале температур 100–200 К. Ошибка в определении энергетического положения экситонного пика составляла 1 мэВ. Видно, что для всех составов сохраняется положительный знак температурного коэффициента максимума экситонной полосы, что говорит о росте E_g соединений $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ с температурой.

Согласно расчетам зонной структуры [9], уменьшение расстояния между слоями должно вести к уменьшению E_g из-за расщепления потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, а сжатие отдельных слоев ведет к росту E_g . Ввиду этого слоистые кристаллы должны описываться деформационными потенциалами $D_{||}$ и $D_{\perp}$, имеющими разные знаки.

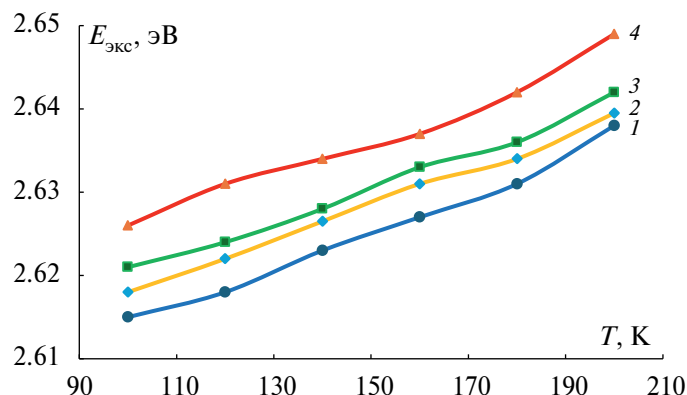


Рис. 3. Температурные зависимости положения экситонного пика на краю поглощения соединений TiGaS_2 (1), $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{ Pr}>$ (2), $\text{TiGaS}_2<0.5\% \text{ Pr}>$ (3), $\text{TiGaS}_2<2\% \text{ Pr}>$ (4).

Проведенные дилатометрическим методом исследования зависимости от температуры коэффициентов линейного расширения (параллельно и перпендикулярно слоям кристалла TiGaS_2) в интервале 4.2–150 K [12] показали, что они принимают достаточно большие положительные значения при всех указанных температурах. Поэтому тепловое расширение кристаллов TiGaS_2 (как и $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$) может приводить к сдвигу E_g в сторону больших энергий. Еще один интересный результат следует из рассмотрения теплового расширения: коротковолновый температурный сдвиг края поглощения (экситона) определяется в основном деформацией кристалла вдоль оси c .

Следует отметить, что коротковолновое смещение экситонного пика при введении 2% Pr в монокристалл TiGaS_2 составляет в среднем 11 мэВ. При этом средний температурный коэффициент сдвига экс-

тонного пика практически не изменяется и составляет $(2.1\text{--}2.3)\times 10^{-4}$ эВ/К для TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ (0.1, 0.5, 2%) в интервале температур 100–200 K.

Положение краевого экситонного пика в монокристаллах твердых растворов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ при температуре 100 K в зависимости от состава представлено на рис. 4.

В работе [13] показано, что деформационные эффекты во многих слоистых кристаллах можно описать с помощью простого выражения: $\Delta E_g = D_{\parallel} \Delta c/c + 2D_{\perp} \Delta a/a$.

В работе [14] определены величины деформационных потенциалов $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ для кристаллов типа TiGaSe_2 : $D_{\perp} = 11.9$ эВ, $D_{\parallel} = -7.3$ эВ. Это позволило сделать вывод: E_g увеличивается при увеличении межслоевых и уменьшении внутрислоевых расстояний.

В работе [15] в результате низкотемпературных рентгенодифракционных исследо-

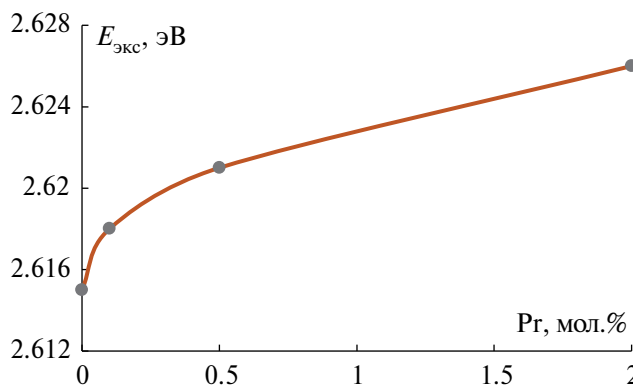


Рис. 4. Концентрационная зависимость положения экситонного пика на краю поглощения твердых растворов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ при $T = 100$ K.

ваний в интервале температур 100–300 К определен параметр с элементарной ячейки кристалла TiGaS_2 , установлен его близкий к линейному рост с температурой. Коэффициент линейного теплового расширения кристалла TiGaS_2 в интервале температур 100–300 К в перпендикулярном слоям направлении также имеет положительный знак. Поэтому тепловое расширение в кристалле TiGaS_2 смещает экситонный пик и E_g в сторону более высоких энергий.

Можно объяснить концентрационную и температурную зависимости E_g в твердых растворах $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ на основе модели деформационных потенциалов. По причине отличия атомных размеров и электронной структуры вводимого элемента и элементов матрицы происходят изменения в кристаллической решетке матричного соединения. Мы считаем, что атом празеодима с ионным радиусом 0.99 Å занимает в кристаллической решетке место атома таллия с ионным радиусом 1.5 Å. Тригональные призмы из атомов Тl в кристаллической структуре TiGaS_2 очень подходят для атомов Pr как по форме, так и по размеру. Ввиду того, что замена ионов Тl ионами Pr должна приводить к усилению межслоевой связи, такое замещение также может объяснить указанный выше факт ухудшения расслоения монокристаллов по мере увеличения в них концентрации Pr.

Образование твердого раствора на основе слоистого соединения путем введения РЗЭ приводит к специфической деформации его кристаллической решетки. TiGaS_2 и TiGaSe_2 входят в группу неполновалентных полупроводников типа $\text{TiA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ (A – In, Ga; B – S, Se, Te). Твердые растворы, полученные на основе этих тройных полупроводников, обнаруживают тенденцию к увеличению E_g . Эксперимент подтвердил, что при введении в TiGaS_2 празеодима E_g увеличивается. Подобный эффект уже наблюдался ранее в твердых растворах $\text{TiGaS}_2\langle\text{Er}\rangle$, $\text{TiGaS}_2\langle\text{Nd}\rangle$, $\text{TiGaS}_2\langle\text{Tm}\rangle$, $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Dy}\rangle$, $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Tm}\rangle$ [8, 16, 17].

Введение атомов РЗЭ в кристаллическую решетку слоистых полупроводниковых соединений TiGaS_2 и TiGaSe_2 приводит к их расположению в тригональных призмах

из атомов Тl. Это в свою очередь способствует сжатию слоев, с чем и связан рост E_g в $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (введение празеодима приводит к уменьшению параметров a и b элементарной ячейки кристалла TiGaS_2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены качественные монокристаллы твердых растворов на основе слоистого полупроводникового соединения TiGaS_2 с содержанием празеодима до 2 мол.%. Дифрактограммы этих кристаллов показали, что $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ и TiGaS_2 имеют одинаковые моноклинные сингонии (пр. гр. $(C2/c)$ и близкие параметры решетки.

Обнаружено небольшое коротковолновое смещение экситонного пика при введении РЗЭ Pr в монокристалл TiGaS_2 . Предпринято объяснение данного явления в слоистых кристаллах.

В интервале 100–200 К для всех составов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (0.1, 0.5, 2%) исследована температурная зависимость положения краевого экситонного пика с положительным температурным градиентом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panich A.M.* Electronic Properties and Phase Transitions in Low-Dimensional Semiconductors // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. № 6. P. 3–31.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/29/293202>
2. *Guseinov S.G., Guseinov G.D., Gasanov N.Z., Kyazimov S.B.* Special Features of Exciton Absorption Spectra of $\text{A}^3\text{B}^3\text{X}^6_2$ -Type Layer Semiconductor Crystals // *Phys. Status Solidi B*. 1986. V. 133. № 1. K25–K30.
3. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З.* Диэлектрические и оптические свойства монокристаллов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01) // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13120129>

4. Горбань И.С., Охрименко О.Б. Параметры экситонного поглощения в кристалле TlGaS_2 // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 11. С. 1963–1965.
5. Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Optoelectronic and Electrical Properties of TlGaS_2 Single Crystal // Phys. Status Solidi A. 2005. V. 202. № 13. P. 2501–2507.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200521190>
6. Panich A.M., Sardarly R.M. Physical Properties of the Low Dimensional A^3B^6 and $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ Compounds. N. Y.: Nova Science, 2010. 287 p.
7. Isaacs T.J., Hopkins R.H. Crystal Growth, Symmetry and Physical Properties of Thallium Gallium Disulfide, TlGaS_2 // J. Cryst. Growth. Lett. Ed. 1975. V. 29. P. 121–122.
8. Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Кристаллофизика сложных полупроводников на основе соединений типа $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2\text{V}^{\text{I}}$, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы // Изв. НАН Азербайджана. Физика и астрономия. 2017. № 2. С. 12–26.
9. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С., Джабаров А.И., Лукичев В.Ф. Электронные, диэлектрические свойства и перенос заряда в монокристалле TlGaS_2 : Nd^{3+} на постоянном и переменном токе // ФТТ. 2022. Т. 64. № 4. С. 428–436.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52182.251>
10. Abdullaeva S.G., Belenkii G.L., Mamedov N.T. Near Band – Edge Optical Properties of $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ Mixed Crystals // Phys. Status Solidi B. 1980. V. 102. № 1. P. k19–k22.
11. Керимова Э.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку: Элм, 2012. 708 с.
12. Абдуллаева С.Г., Абдуллаев Н.А., Бельский Г.Л., Мамедов Н.Т., Сулейманов Р.А. Температурный сдвиг экситонной полосы и деформационные эффекты в слоистых кристаллах TlGaS_2 // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 11. С. 2068–2070.
13. Бельский Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. 1988. Т. 155. № 1. С. 89–127.
14. Allakhverdiyev K.R., Mammadov T.G., Suleymenov R.A., Gasanov N.Z. Deformation Effects in Electronic Spectra of the Layered Semiconductors TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1291–1298.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/8/313>
15. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 11. С. 39–42.
16. Kerimova E.M., Gasanov N.Z., Seidov F.M. Some Physical Properties of the TlGaSe_2 - TlTmSe_2 System // Scientific Collections of National Academy of Aviation of Azerbaijan. 2018. V. 20. № 4. P. 51–53.
17. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Диэлектрические и оптические свойства монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001, 0.005, 0.01$) // Неорг. материалы. 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276.
<https://doi.org/10.7868/s0002337x13120129>