

## KEÇİD METALI Ni İLƏ AŞQARLANMIŞ TlGaS<sub>2</sub> MONOKRİSTALLARININ OPTİK XASSƏLƏRİ

P.H. İSMAYILOVA, N.Z. HƏSƏNOV, A.Ə. HACIYEVA, M.C. NƏCƏFZADƏ

Azərbaycan Respublikası, Elm və Təhsil Nazirliyi, H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,

Bakı: AZ-1073, H.Cavid, 131

e-mail: [p.ismayilova@physics.science.az](mailto:p.ismayilova@physics.science.az)

Keçid metalı Ni ilə aşqarlanmış TlGaS<sub>2</sub> kristallarının sintezi və yetişdirilməsi nəticəsində keyfiyyətli monokristallar alınmışdır. 77–300 K temperatur intervalında monokristallarında optik udma kənarı tədqiq edilmiş və qadağan zonanın eninin temperaturdan asılılığı müəyyən olunmuşdur.

**Açar sözlər:** xalkogenid, keçid metalı, nikel, optik udma kənarı, qadağan zonanın eni.

**PACS:** 61.50.Ks, 77.80.Bh.

Müasir dövrdə məlum kristallar arasında laylı quruluşa malik A<sup>m</sup>B<sup>n</sup>C<sub>2</sub><sup>v</sup> qrupuna daxil olan üçqat yarımkeçirici birləşmələr TlInS<sub>2</sub>, TlGaS<sub>2</sub> və TlGaSe<sub>2</sub> mühüm yer tutur. Bu yarımkeçirici birləşmələrin kristal quruluşu [1,2] işlərdə ətraflı öyrənilmişdir. Laylı quruluşa malik kristallar lay daxili güclü kovalent-ion, laylar arası zəif Van-der-Vaals əlaqə növü ilə xarakterizə olunurlar [3]. Lay daxilində atomlar arasındakı məsafə laylar arasındakı məsafədən çox kiçikdir. Lay anion və kationların yerləşdiyi müstəvilərdən ibarətdir. Laylar arasındakı zəif Van-der-Vaals qüvvələri hesabına laylar bir-birinə nisbətən zəif də olsa, yerlərini dəyişirlər. Laylar arasında zəif əlaqə asanlıqla defektlərin yaranmasına imkan verir. Layların birləşməsindəki defektlər, dislokasiyalar, anizotropiyaya səbəb olur. A<sup>m</sup>B<sup>n</sup>C<sub>2</sub><sup>v</sup> qrupuna aid olan həm yarımkeçirici, həm də seqnetoelektrik xassələrə malik üçqat birləşmə TlGaS<sub>2</sub> qəfəs parametrləri a=10.299 Å, b=10.284 Å, c=15.175 Å, β=99.6° [4,5], fəza qrupu C<sub>2h</sub><sup>6</sup>-C<sub>2</sub>/c olan monoklin strukturda kristallaşır. Bu qrupa daxil olan kristalların fiziki xassələri kəskin anizotropiyaya malik olurlar. Anizotropiyaya malik yarımkeçiricilər sinfini genişləndirmək, onlarda yeni xassələr yaratmaq məqsədi ilə onların NTE və ya keçid metalları ilə aşqarlanması məqsədyönlü şəkildə aparılır.

Həm yarımkeçirici, həm də seqnetoelektrik xassələrə malik TlGaS<sub>2</sub> nəinki elmi maraq, həmçinin praktiki maraq doğurur. Belə ki, onlar görünən və infraqırmızı oblastda yüksək fəthəssəslığə malik olub günəş elementlərinin, fotocevcilərin, tenzorentgen detektorların və γ-sensörün hazırlanması üçün perspektivli materiallardır. Məlumdur ki, bu birləşmələrə müxtəlif aşqarlar vurmaqla onların fiziki xassələrini dəyişmək olar. Ümumiyyətlə, elementar qəfəsə daxil edilmiş aşqarın növünün seçilməsi onların kimyəvi aktivliyinə, ion radiusunun, koordinasiya ədədinin qiymətinə əsasən edilir. Aşqar və əsas atomun ion radiusları və həmçinin onların elektromənfilikləri arasındakı fərq kiçik olduqda aşqar atomun əsas maddədə həll olması və əsas atomun düyünlərində yerləşməsi ehtimalı daha çoxdur. Qarşımıza qoyduğumuz əsas məsələ kecid metalı nikel ilə 1 mol% aşqarlanmış TlGaS<sub>2</sub> kristallarının sintezi, yetişdirilmə texnologiyasının işlənməsi, alınmış TlGa<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S<sub>2</sub> bərk məhlulun optik xassələrinin tədqiqidir. Tədqiqatımızda TlGaS<sub>2</sub>-nin kristal qəfəsinə nikelin

daxil edilməsi zamanı onun ion radiusu r=0,69 Å, [6], elektromənfiliyi 1,9 olması nəzərə alınmışdır. Belə ki, TlGa<sub>0,99</sub>Ni<sub>0,01</sub>S<sub>2</sub> Ga-nın ion radiusu r=0,62 Å, [6], elektromənfiliyi isə 1,6 olduğundan Ga→Ni əvəzləməsi mümkündür.

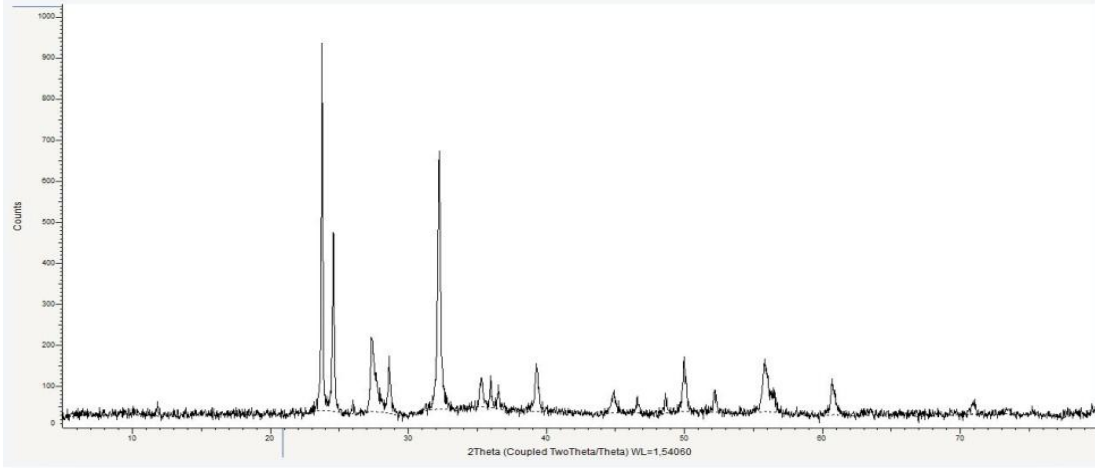
TlGa<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (x=0,01) bərk məhlulları ilkin elementlərin stexiometrik nisbətində 10<sup>-3</sup> Pa vakuum yaradılmış kvarts ampulada birbaşa əritmə yolu ilə sintez olunmuşdur. Ampula üfqi vəziyyətdə bir hissəsi sobanın içərisində, digər hissəsi sobadan kənarında qalmaqla yerləşdirilmişdir. Sintez prosesi bir neçə mərhələdə aparılmışdır. Belə ki, 1-ci mərhələdə ampulada uçucu komponent kükürdün olduğunu nəzərə alaraq sobanın temperaturu kükürdün ərimə temperaturuna T=386K-ə qədər tədricən qaldırılır ki, kükürdün buxarlanma sürəti kimyəvi reaksiyanın getmə sürətini aşmasın, əks halda ampula partlaya bilər. Ampulanın sobadan kənarında qalan hissəsinin temperaturu nisbətən aşağı olduğundan kükürd buxarlanaraq ampulanın soyuq divarına yapışır. Kondensə olunduqdan sonra yenidən yüksək temperaturu zonaya qayıdır ki, bu da daxili təzyiqin doymuş buxarın təzyiqinə qədər qalxmasına mane olur. Ampulanın partlamasının qarşısını alınır. 2-çi mərhələdə sobanın temperaturu birləşmənin (TlGaS<sub>2</sub>) ərimə temperaturuna (1165 K) qaldırılır. Ərinti bu temperaturda 15 saat saxlanılır ki, bu da kimyəvi reaksiyanın tam getməsinə xidmət edir. 3-cü mərhələdə nikelin ərimə temperaturunun yüksək olduğunu (1726 R) nəzərə alaraq sobanın temperaturunu 1550 K-ə qədər qaldıraraq bu temperaturda 3-4 gün saxlayaraq ərinti yavaş-yavaş qarışdırılır ki, bu da əriməkdə olan komponentlər arasındakı qarşılıqlı təsirin tam getməsi, onların bir-birinə diffuziyası və kristalın qalıqlarının tam həll olunması üçün vacibdir. Ondan sonra ampula otaq temperaturuna qədər soyudulur. Alınan polikristalların birləşmələri RFA və mikrostruktur analizlə yoxlanılır.

Sintez edilmiş TlGaS<sub>2</sub> <Ni 1mol%> kristalının nümunələri toz halına salınaraq CuK<sub>α</sub> mənbəyindən şüalandırılmaqla rentgen difraktoqramı çəkilmişdir. Ölçmələr BRUKER XBD D2-PHASER cihazında aparılmışdır. Difraktoqramın təsnifatı və araşdırılması EVA və Topaz-4.2 proqramları vasitəsilə aparılıb. Difraktoqramın analizi tədqiq olunan maddənin TlGaS<sub>2</sub> birləşməsinin [4]-dəki qəfəs parametrlərinin olduğu kimidir.

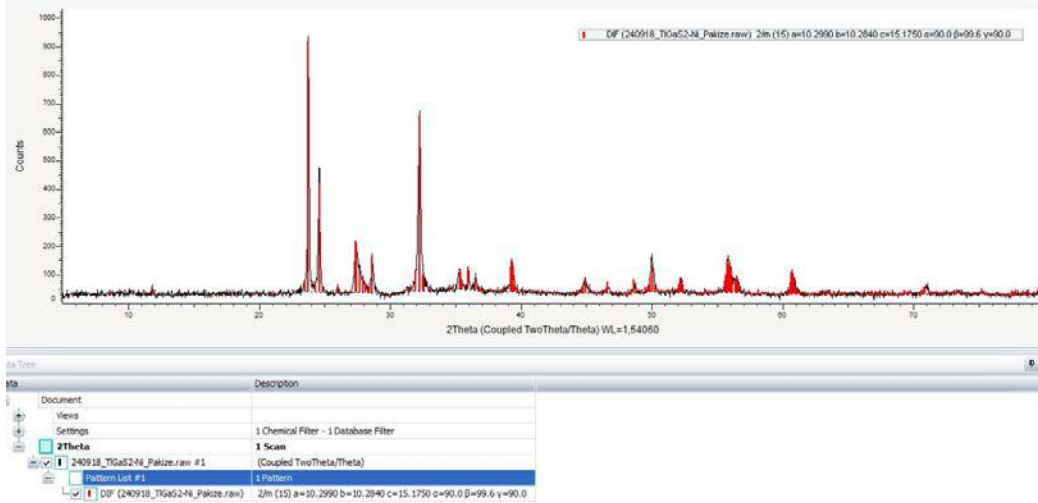
## KEÇİD METALI Ni İLƏ ASQARLANMIŞ TlGaS<sub>2</sub> MONOKRİSTALLARININ OPTİK XASSƏLƏRİ

Tədqiqatımızın nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, TlGa<sub>0,99</sub>Ni<sub>0,01</sub>S<sub>2</sub> bir fazalıdır, bütün difraksiya əks-olmaları birgilyətli olaraq elementar qəfəs parametrləri [4,5]-də verilmiş monoklin TlGaS<sub>2</sub>-yə uyğundur.

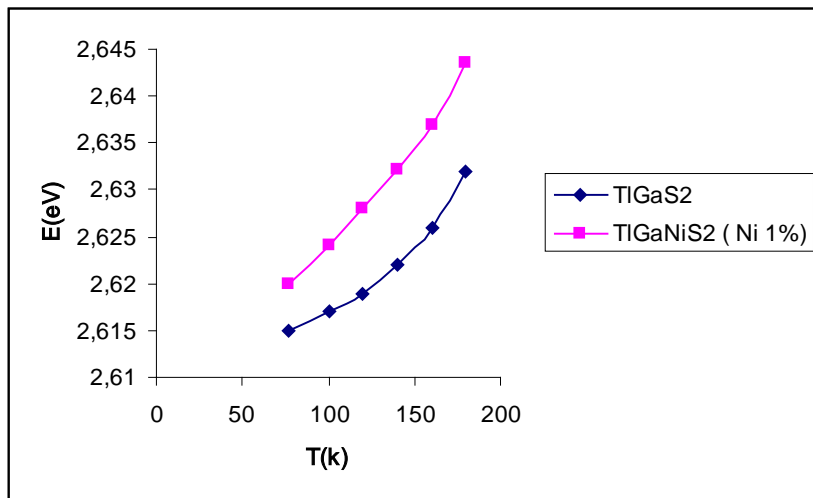
Beləliklə tədqiq etdiyimiz TlGaS<sub>2</sub> <Ni 1mol%> kristalı monoklin fazasına aiddir və TlGaS<sub>2</sub> kristalı ilə izo-strukturludur.



Şəkil 1. TlGaS<sub>2</sub> kristalının difraktoqramması.



Şəkil 2. TlGaS<sub>2</sub><Ni 1mol%> kristalının difraktoqramması.



Şəkil 3. TlGaS<sub>2</sub> və TlGa<sub>0,99</sub>Ni<sub>0,01</sub>S<sub>2</sub> monokristallarında eksiton pikinin enerjisinin temperaturdan asılılığı.

Optik ölçmələr üçün  $\text{TlGaS}_2<\text{Ni } 1\text{mol}\%$  mono-kristalları Bricmen metodu ilə yetişdirilmişdir [7] Mono-kristal yetişdirmək üçün polikristal xırdalanaraq uzunluğu 15sm olan qalın divarlı, ucu iynəvari olan kvarts ampulaya doldurulur.  $10^{-3}$  Pa qədər vakuumlaşdırılmış kvarts ampula kvarts tutacağı köməyi ilə iki temperaturu peçin 1-ci zonasına yerləşdirilir. Bu zonada peçin temperaturu  $1165 \pm 30$  K ( $\text{TlGaS}_2$  –nin ərimə temperaturundan yüksək), qədər tədricən qaldırılır. Ampula bu temperaturda 5-10 saat saxlanılır, vibrasiya edilir ki həll olma prosesi uğurla getsin. Sonra xüsusi mexanizmin köməyi ilə 0,5-1 mm/saat sürətlə 2-ci zonaya buraxılır. Burada temperatur ərimə temperturundan 50 K aşağı olur. Ampulanın iynəvari formada olan ucu nisbətən soyuq zonaya keçən zaman ucda olan kristallaşma mərkəzlərindən biri ampulanın yuxarı hissəsinə doğru böyüyür, yəni kristallaşmanı yuxarıya doğru yüksəldir. Kristallaşma zonasında temperatur qradienti 40 K /saat olmalıdır. Kristallaşma zonasını kecdikdən sonra ampula tablama zonasına daxil olur ki, burada temperatur  $T=2/3T_m$ -dir. Tablama prosesi kristalın bərkiməsi zamanı meydana çıxan daxili gərginliyi azaldır. Bu zonada 1-2 gün saxlanılır. Sonra ampula otaq temperaturuna qədər soyudulur. Peçin temperaturunu 10K/saat sürətlə azaltmaqla buna nail olunur.

$\text{TlGaS}_2<\text{Ni } 1\text{mol}\%$  laylı yarımkeçirici kristalların optik udulma spektrini öyrənmək üçün nümunələr mono-kristal külçədən ayrılmış və qalınlıqları 20-80mkm olan nazik lövhələr şəklində hazırlanmışdır. Optik buraxma spektrlərinin tədqiqi əsasında MDR-23 monoxromatoru və 77-300 K intervalda temperaturu

sabit saxlayan UTREKS azot kriostatı olan qurğunun köməyi ilə aparılmışdır. Şua qəbuledicisi kimi FEU-100 cihazından istifadə olunmuşdur. Qurğunun ayırd etmə qabiliyyəti 2 Å-dır.

$\text{TlGaS}_2<\text{Ni } 1\text{mol}\%$  mono-kristalının optik udma kənarı 77-300 K temperatur intervalında tədqiq olunmuşdur. Eksperiment göstərdi ki, temperaturun azalması ilə udulma sərhədi uzundalğalı oblasta doğru sürüşür. 77-200 K temperaturda məxsusi udma sərhədi yaxınlığında düz keçidə məxsus eksiton zolağı müşahidə olunur. Müxtəlif temperaturlarda eksiton pikinin enerjisinin temperatur əmsalı təyin olunmuşdur. 77-200K temperatur intervalında  $\text{TlGaS}_2<\text{Ni } 1\text{mol}\%$ -də eksiton pikinin enerjisinin temperatur əmsalı  $\text{TlGaS}_2$  –də olduğu kimi müsbət işarəlidir. Şəkil 3-də  $\text{TlGaS}_2$  və  $\text{TlGa}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{S}_2$  mono-kristallarında eksiton pikinin enerjisinin temperaturdan asılılığı verilmişdir.

$\text{TlGaS}_2$ -də Ga ionlarının keçid metalı Ni ilə qismən əvəz olunması nəticəsində eksiton pikinin temperatur qradienti dəyişir, məsələn 77-200 K-də  $\text{TlGaS}_2$  üçün  $dE/dT=1,6 \cdot 10^{-4}$  eV/K,  $\text{TlGa}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{S}_2$  üçün isə  $dE/dT=2,28 \cdot 10^{-4}$  eV/K, başqa sözlə nəzərə çarpacaq dərəcədə böyükdür.  $\text{TlGa}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{S}_2$  bərk məhlulunda qadağan zonanın eninin böyüməsi  $\text{TlGaS}_2$ -yə nəzərən 5-6 meV təşkil edir, məsələn 77 K-də  $\text{TlGaS}_2$  üçün  $E^{ek}=2,615$  eV,  $\text{TlGa}_{0,99}\text{Ni}_{0,01}\text{S}_2$  üçün isə  $E^{ek}=2,620$  eV. Başqa sözlə nəzərə alsaq ki, eksitonun əlaqə enerjisi temperaturdan asılı olaraq çox az dəyişir. Ga→Ni qismən əvəz olunması nəticəsində  $\text{TlGaS}_2$ -nin qadağan zonasının eni böyüyür.

- 
- [1] *T.I. Isaacs, R.H. Hopins.* Crystal growth, symmetry and physical properties of thallium gallium disulphide,  $\text{TlGaS}_2$ . J.Cryst. Growth, 1975, v. 29, p. 121-122.
- [2] *T.I. Isaacs, I.D. Feichtner.* Growth and optical properties of  $\text{TlGaS}_2$  and  $\text{TlInS}_2$ . J.Sol. State Chem., 1975, v.14, p. 260-263.
- [3] *B. Gürbulak, S. Duman, A. Ateş.* The Urbach tails and optical absorption in layered semiconductor  $\text{TlGaSe}_2$  and  $\text{TlGaS}_2$  single crystals, Czech. J. Phys. 55 (2005) 93-103, <https://doi.org/10.1134/S1063783412090284>.
- [4] *G.E. Delgado, Mora A.J., Perez F.V. et al.* Crystal structure of the ternary semiconductor compound thallium gallium sulfide,  $\text{TlGaS}_2$ . Physica B: Condens. Mater. 2007. Vol. 391., № 2. P.385-388. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030>
- [5] *W.Hengel, H.D.Hocheimer, C Carlone. et al.* Phys.Rev.B 1982.V. 26, № 6.P.3211-3221.
- [6] Periodic Table of Elements Sorted by Ionic Radius, <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/ionicradius.html>
- [7] *Э.М. Керимова.* Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов, Баку, ЕЛМ, 2012, 708с.

**P.H. İsmayilova, N.Z. Gasanov, A.A. Hacıyeva, M.C. Najafzade**

#### **OPTICAL PROPERTIES OF $\text{TlGaS}_2$ SINGLE CRYSTALS DOPED WITH TRANSITION METAL NI**

As a result of the synthesis and growth of  $\text{TlGaS}_2$  crystals doped with transition metal Ni, quality single crystals were obtained. The optical absorption edge of single crystals in the temperature range of 77-300 K was studied and the dependence of the forbidden zone width on temperature was determined.