

TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4÷1,0) SİSTEMİ BƏRK MƏHLULLARININ OPTİK XASSƏLƏRİ

^{1,2}R.M. SƏRDARLI, ^{1,3}N.Ə. ƏLİYEVƏ, ¹G.E. MƏMMƏDOVA, ¹A.Ə. RƏSULOVA

¹ETN Radiasiya Problemləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

²Milli Aviasiya Akademiyası, Bakı, Azərbaycan

³Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti, Bakı, Azərbaycan

sardarli@yahoo.com, mob: +994509831028

TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemli bərk məhlullarının 400–1100 nm spektral intervalda, otaq temperaturunda əksolunma və buraxma spektrləri əsasında qadağan zonasının eninin konsentrasiyadan asılılığı araşdırılmışdır. Optik udma spektrləri analiz edilərək, TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4÷1,0) bərk məhlul sistemlərinin düzünə optik keçid (E_{gd}) və çəpinə optik keçid (E_{gi}) enerjiləri hesablanmışdır: uyğun olaraq tərkibin dəyişməsi ilə düzünə optik keçid $E_{gd}=1,33-2,32$ eV, çəpinə optik keçid isə $E_{gi}=1,19-2,28$ eV intervalında dəyişir. Həmçinin göstərilmişdir ki, tədqiq olunan bərk məhlulun tərkibinin dəyişməsi ilə buraxma əmsalının qiyməti də dəyişir. Alınmış təcrübə nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemində konsentrasiyanın dəyişməsi ilə kristalların qadağan zonasının eni artır.

Açar sözlər: udma spektrləri, düz və çəp keçidlər, qadağan olunmuş zona, bərk məhlul.

DOI:10.70784/azip.2.2025422

1. Giriş

A^{III}B^{III}C₂^{VI} birləşmələri sinfi, laylı və zəncirvari quruluşa malik aşağı ölçülü yarımkeçiricilərdən ibarətdir. Bu sinfə daxil olan TlInS₂ yarımkeçirici birləşməsi monoklin, TlInSe₂ birləşməsi isə tetragonal sinqoniyada kristallaşır. Kristal qəfəsinin parametrləri: TlInS₂ üçün a=10.90 Å, b=10.94 Å, c=15.18 Å, β=100.21°; TlInSe₂ üçün isə a = b = 8.075 Å, c = 6.847 Å [1,2]. X-şüaları difraksiyası, neytronların səpilməsi, nüvə maqnit rezonansı, EPR, Raman səpilməsi, ultrasəs və Brillüen səpilməsi, optik və dielektrik spektroskopiyaya kimi eksperimental metodlarla TlInS₂-nin fiziki xassələri tədqiq olunmuşdur [3-13]. Müəyyən edilmişdir ki, ferroelektrik yarımkeçirici olan TlInS₂ birləşməsində aşağı temperaturlarda bir neçə faza keçidi müşahidə olunur. 216 K-dən yuxarı temperaturda paraelektrik monoklinik fazada sabit olduğu, temperaturun azalması ilə o, ardıcıl faza keçidlərinə məruz qalır və əvvəlcə təxminən T~216 K temperaturda qeyri-mütənasib (incommensurate) fazaya, sonra isə T_c~200 K-də mütənasib (commensurate) ferroelektrik fazaya keçir [3, 4].

Tl xalkogenidlər qrupuna daxil olan TlInSe₂ yarımkeçirici birləşməsi, öz növbəsində, praktiki tətbiqlər baxımından çox əlverişli materialdır. Belə ki, bu maddənin hidrostatik təzyiqlə yüksək həssaslığa malik tenzovericilərin [14], geniş temperatur intervalında işləyən infraqırmızı şüalara həssas piroelektrik qəbuledicilərin [15] hazırlanmasında perspektivli materiallardır. Bir sıra işlərdə [16-17] 130–220 K temperatur intervalında TlInSe₂ kristallarının müxtəlif xüsusiyyətləri barədə məlumat verilmişdir. Müxtəlif fiziki xassələrin temperaturla anomal davranışını nəzərə alaraq, bir sıra tədqiqatçılar TlInSe₂ kristallarında geniş temperatur intervalında mövcud olan incommensurate modullaşdırılmış faza ideyasını irəli sürmüşlər [16-18]. Son illərdə tədqiqatlarda TlInSe₂-yə yeni maraq dalğası yaranıb. TlInSe₂-nin elektrik xarakteristikası geniş öyrənilmişdir [10-13, 19-24]. TlInSe₂-nin elektrik davranışında, məsələn, S-şəkilli cərəyan-gərginlik xüsusiyyətləri, mənfi diferensial müqavimət bölgəsindəki

gərginlik dəyişmələri və elektrik keçid effektləri kimi qeyri-xətti təsirlər göstərdiyi aşkar edilmişdir.

Qeyd edək ki, Tl xalkogenidlər qrupuna daxil olan TlGaSe₂, TlGaS₂, TlInS₂, TlInSe₂ və TlInTe₂ kristallarında kationlar və anionlar arasında əvəzlənmə aparmaq mümkündür və bu, konsentrasiyalar intervalında kəsilməz sıralar formalaşdıraraq bərk məhlullar əmələ gətirir. Son illərdə bərk məhlul birləşmələri həm fundamental tədqiqatlar, həm də potensial texnoloji tətbiqlər üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir, çünki onların kristal qəfəslərinin qeyri-sabitliyi müxtəlif növ faza keçidlərinin yaranmasına səbəb olur [25]. Ən çox öyrənilən TlInS₂ və TlInSe₂ kristalları bu sistemin materialları arasında yer alır. TlInS₂-TlInSe₂ sisteminin hal və tərkibi-xassə diaqramları [3] işdə öyrənilmişdir. Sistem xəlitələrini tədqiq etmək üçün DTA və RFA metodlarından istifadə edilmişdir. TlInS₂-TlInSe₂ sistemi xəlitələrinin termik analizinin nəticələri göstərmişdir ki, tədqiq olunan sistemdə geniş bərk məhlul oblastları mövcuddur. Sistemdə 70,0-80,0 mol% TlInS₂ konsentrasiya intervalında iki növ bərk məhlulun (α+β) birgə mövcudluq oblastı olduğu ehtimal edilir: burada α-bərk məhlulların monoklin TlInS₂, β-bərk məhlulların isə tetragonal TlInSe₂ quruluşunda kristallaşdığı güman olunur. Bu işin əsas məqsədi TlInS_{2(1-x)}Se_{2x} birləşmələrinin otaq temperaturunda fundamental udma oblastındakı optik xassələrin öyrənilməsidir.

2. Kristalların alınması və eksperiment

TlInS_{2(1-x)}Se_{2x} bərk məhlulunun nümunələri Bricsman-Stockbarger metodundan istifadə edilərək yetişdirilmişdir. Qarışıq stoxiometrik miqdarda maddə kvars ampulasına yerləşdirilmiş, sonra isə 10⁻⁶ vakuüm altında möhürlənmişdir. Diametri 10 mm və uzunluğu təxminən 25 mm olan kvars ampulları istifadə edilmişdir. Hazırlanmış nümunələrin kristallaşmasını yoxlamaq üçün rentgen şüaları əks etdirmə üsulundan istifadə olunmuşdur. Absorbsiya spektrləri təzə parçalanmış (001) səthlərdə ölçülmüşdür. Emissiya spektri 400-1100 nm spektral diapazonda. Spekord 210 Plus

spektrofotometrindən və ELC qütbləşmə metodundan istifadə edilərək ölçülmüşdür. Ölçmələr otaq temperaturunda aparılmışdır. Spektrometrin ölçmə dəqiqliyi ±3 nm-dir. Buna əsasən, Eg daha böyük dəqiqliklə, ±0,0004 eV dəqiqliyi ilə hesablanmışdır.

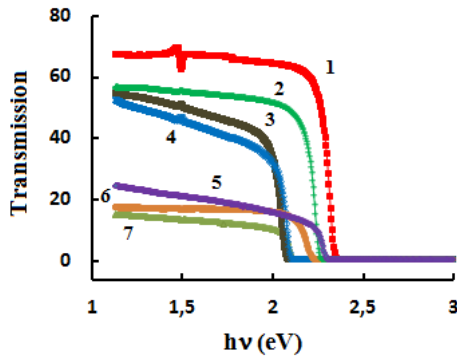
3. Alınmış nəticələr və müzakirə

TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x=0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemi üzrə bərk məhlul nümunələrinin otaq temperaturunda udma və buraxma spektrləri öyrənilmişdir. Şəkil 1-də, otaq temperaturunda TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) kristalları üçün buraxma əmsalının foton enerjisindən asılılığı göstərilmişdir. Əyriyədən göründüyü kimi, tədqiq olunan bərk məhlulun tərkibinin dəyişməsi ilə buraxma əmsalının qiyməti də dəyişir.

Udma əmsalı aşağıdakı ifadə ilə təyin edilir [26].

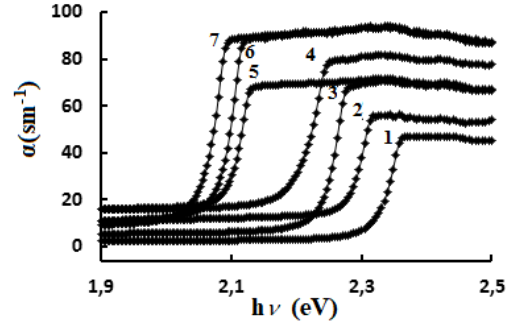
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \left[(1-R)^4 + 4R^2 T^2 \right]^{1/2}}{2T} \right) \quad (1)$$

Burada R - əksolunma (0,2605 ± 0,022), A - optik sıxlıq, α - optik udma sürəti və d isə nümunənin qalınlığıdır. R-in otaq temperaturunda qiymətindən istifadə etməklə optik udma dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Təbii laylardan alınan nümunələrdə, αd >> 1 şərtini ödəyən hissələrə bölünərək əks etdirmə ölçmələri aparılmışdır. Çoxsaylı əksolunma və interferensiyaları aradan qaldırmaq məqsədilə kristala düşən işıq kiçik bucaq altında kristala daxil edilir. Təcrübədə istifadə olunan nümunələrin qalınlığı təxminən d ≈ 300 μm olub. Əksər yarımkeçiricilərdə əsas udma dərəcəsi [26]-ya uyğun olaraq αhω = B(hω - Eg)ⁿ bərabərliyə tabe olur. Burada α - udma dərəcəsi, ω - bucaq tezliyi, n - sabit indeksdir və n 1/2, 3/2, 2 və 3 qiymətlərini ala bilər. Asılılığın xarakteri elektron keçidinin udma spektrindən asılıdır. Spektirin yüksək enerjili bölgəsində n=1/2 düzünə icazə verilən keçidi, n=3/2 qadağan olunmuş düzünə keçidi, spektrin aşağı enerjili hissəsində isə n=2 çəp keçidi və n=3 qadağan edilmiş çəp keçidini ifadə edir [27].

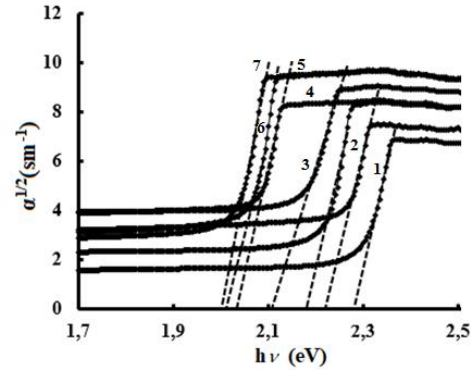


Şəkil 1. Otaq temperaturunda TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x=0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemi bərk məhlulları üçün buraxma əmsalının foton enerjisindən asılılığı: 1. x=1; 2. x=0,9; 3. x=0,8; 4. x=0,7; 5. x=0,6; 6. x=0,5; 7. x=0,4.

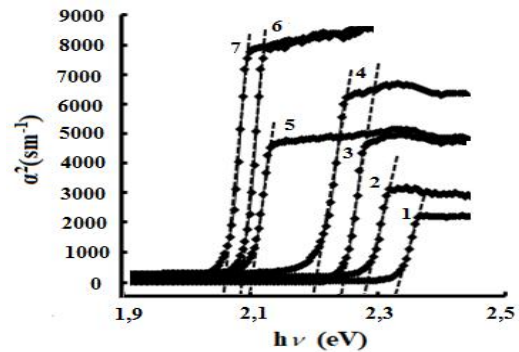
Şəkil 2-də otaq temperaturunda TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x=0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemli bərk məhlulların udma spektrləri göstərilmişdir. Təcrübədən alınmış nəticələrə əsasən, 300 K temperaturunda TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x=0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemi bərk məhlullarında udma intensivliyi 5 sm⁻¹ ilə 100 sm⁻¹ arasında dəyişir. TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} bərk məhlulunun tədqiq edilmiş nümunələri üçün qadağa zonasındakı udma enerjisinin düzünə və çəpinə optik keçidləri müəyyən edilmişdir.



Şəkil 2. TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemi üçün 300 K temperaturunda udma əmsalının (α) fotonun enerjisindən asılılığı göstərilmişdir. Burada: 1. x=1; 2. x=0,9; 3. x=0,8; 4. x=0,7; 5. x=0,4; 6. x=0,6; 7. x=0,5.



Şəkil 3. TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemli bərk məhlulların otaq temperaturunda çəpinə udma spektrinin fotonun enerjisindən asılılığı: 1. x=1; 2. x=0,9; 3. x=0,8; 4. x=0,7; 5. x=0,4; 6. x=0,6; 7. x=0,5.



Şəkil 4. TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemli bərk məhlulların otaq temperaturunda düzünə udma spektrinin fotonun enerjisindən asılılığı: 1. x=1; 2. x=0,9; 3. x=0,8; 4. x=0,7; 5. x=0,4; 6. x=0,6; 7. x=0,5.

Bu keçidlər düz xəttin aşağı fraqmental hissəsini müvafiq olaraq ($\alpha^{1/2}-h\nu$) və ($\alpha^2-h\nu$) asılılıqlardan istifadə etməklə, $\alpha^2 = 0$ və $\alpha^{1/2} = 0$ qiymətlərinə ekstrapolyasiya edilərək əldə edilir (şəkil 3, şəkil 4). Tədqiq edilən bərk məhlul nümunələri üçün düzünə və çəpinə optik keçidlərin qiymətləri müəyyən edilmiş və konsentrasiyadan asılı olaraq cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemli bərk məhlulların düzünə və çəpinə optik keçidlərin qiymətləri.

Tərkib	E _{gd}	E _{gi}
TlInSe ₂	1,33	1,19
TlInS _{2(1-x)} Se _{2x} (x=0,4)	2,05	2,01
TlInS _{2(1-x)} Se _{2x} (x=0,5)	2,08	2,05
TlInS _{2(1-x)} Se _{2x} (x=0,6)	2,08	2,05
TlInS _{2(1-x)} Se _{2x} (x=0,7)	2,18	2,11
TlInS _{2(1-x)} Se _{2x} (x=0,8)	2,25	2,2
TlInS _{2(1-x)} Se _{2x} (x=0,9)	2,28	2,23
TlInS ₂	2,32	2,28

Əldə olunan nəticələr ədəbiyyatla müqayisə edildikdə [8, 9, 27], foton enerjisinin absorpsiya sürətinə təsiri baxımından, tədqiq olunan TlInSe₂ və TlInS₂ materiallarının optik keçidlərinin qiymətləri arasında müəyyən fərqliliklərin olduğu müşahidə edilir. Xüsusilə, həllolma bölgəsində bu fərqlər əhəmiyyətli dərəcədə nəzərə çarpır, bu da materialların struktur və tərkib dəyişikliklərinə bağlı olaraq optik xüsusiyyətlərindəki müxtəlifliyi göstərir. Bu nəticələr, həmin materialların optoelektronikada istifadəsinə geniş imkanlar açır.

Nəticə

TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0) sistemli bərk məhlullarının 400–1100 nm spektral intervalda, otaq temperaturunda əksölünmə və buraxma spektrləri əsasında qadağan zonasının eninin konsentrasiyadan asılılığı araşdırılmışdır. Təcrübə nəticələrinə əsasən, tədqiq olunan bərk məhlullarda konsentrasiyasının artması ilə qadağan zonasının eni əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Beləliklə, TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} bərk məhlulunun düzünə və çəpinə optik keçidlərin qiymətləri tərkibin dəyişməsi ilə artır, bu da onun tətbiqi üçün yeni imkanlar yaradır.

- [1] H. Matsumoto, K. Kurosaki, H. Muta and S. Yamanaka. 2008 Systematic investigation of the thermoelectric properties of TIMTe₂ (M=Ga, In, or Tl) J. Appl. Phys. 104 073705 (32).
- [2] D. Muller, G. Eulenberger, H. Hahn. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thallium selenidstruktur. Z. anorg. Allg. Chem., 1973, 398, pp. 207-220.
- [3] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, A.P. Abdullayev, R.Sh. Aqayeva, F.T. Salmanov, N.A. Aliyeva, A.A. Orujova. Superionic conductivity and specific effects induced by γ -radiation nanofibrous A₃B₃C₆ type crystals. Journal of Radiation Reserchers. 2014, 1, № 1, p.38-50.
- [4] Э.М. Керимова. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов Баку «Елм». 2012. С 708.
- [5] A.M. Panich and R.M. Sardarly. Physical Properties of the Low Dimensional A₃B₆ and A₃B₃C₆ Compounds. Inc. NY: Nova Science Publishers, 2010, 287 p.
- [6] R.M. Sardarly, N.N. Gadzhieva, N.A. Aliyeva. et al. Radiation-stimulated conversion to superionic state of TlSe and TlS crystals. Problems of Atomic Science and Technology, 2024. (4), p.23-28.
- [7] R.M. Sardarly, N.A. Aliyeva, F.T. Salmanov et al. Optical properties of solid solutions of TlInS₂-TlInSe₂ system in fundamental absorption region. Journal of Baku Engineering University, 2017. Vol. 1, № 2, p.177-180.
- [8] P.M. Сардарлы, Ф.Т. Салманов, Н.А. Алиева. и др. Тип оптических переходов на краю фундаментального поглощения кристаллов TlGaSe₂ и TlInS₂, подвергнутых γ -облучению. Оптика и спектроскопия, 2019. Т.127, в.3, с.420-42.
- [9] R.M. Sardarly, F.T. Salmanov, N.A. Aliyeva et al. Type of Optical Transitions at the Fundamental Absorption Edge in TlGaSe₂ and TlInS₂ Crystals Subjected to γ -Radiation. Optics and Spectroscopy, 2019. 127, pp.454–458.
- [10] R.M. Sardarly, O.A. Samedov, N.A. Aliyeva et al. Conductivity on the localized states of (TlInSe₂)_{1-x}(TlGaTe₂)_x solid solutions. Semiconductors, 2015, 49, 12, p.1704-1709.
- [11] R.M. Sardarly, O.A. Samadov, N.A. Aliyeva et al. Conductivity over localized states of the system of (TlInSe₂)_{1-x}(TlGaTe₂)_x solid solutions expose γ -irradiation. Journal of Radiation Researches, Baku: 2016. vol.3, № 1, p.5-13.
- [12] F.T. Salmanov, R.M. Sardarly, R.M. Mukhtarov et al. Study of electrical conductivity and dielectric properties of TlGa_{1-x}InSe₂ solid solutions irradiated with γ -quants. Problems of Atomic Science and Technology, 2025. № 2, 156, p.49-52.
- [13] R.M. Sardarly, N.A. Aliyeva, R.A. Mammadov et al. AC conductivity of TlSe_{0.5}S_{0.5} compound exposed to gamma radiation. Journal of Radiation Researches, Baku: 2024. vol.12, № 2, pp. 5-10.
- [14] Э.Ю. Салаев, К.Р. Аллахвердиев, Ш.Г. Гасымов, Т.Г. Мамедов. Датчик гидростатического давления. Авторское свидетельство СССР № 1182291, 1984.
- [15] И.Г. Исмаилзаде, О.А. Сamedov, И.А. Эюбова, И.М. Алиев, М.С. Гаджиев, О.А. Амиров.

- Патент №4045089/31-25. Приемник ИК-излучения. опубли. 30.12.86.
- [16] *K.K. Mamedov, A.M. Abdullaev and E.M. Kerimova.* 1986 Heat capacities of TlInS₂ and TlInSe₂ crystals at low temperatures Phys. Status Solidi A. 94 115 (23)
- [17] *V.A. Aliev and M.A. Aldjanov.* 1998 Evidence for structural transformations in TlInSe₂ Cryst. Inorg. Mater. 34 207–9 (28)
- [18] *O.Z. Alekperov, M.A. Aljanov and E.M. Kerimova.* 1998 Low-temperature phase transition in TlInSe₂ crystals Turk. J. Phys. 22 1053–8 (30)
- [19] *R.M. Sardarly, A.P. Abdullayev, N.A. Aliyeva et al.* Superionic conductivity of solid solutions (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x. Semiconductors, 2018. 52, p.1111-1117.
- [20] *R.M. Sardarly, G.M. Ashirov, L.F. Mashadiyeva et al.* Ionic conductivity of the Ag₈GeSe₆ compound. Modern Physics Letters B, 2022, Vol. 36, № 32n33, p.2250171.
- [21] *R.M. Sardarly, F.T. Salmanov, N.A. Aliyeva et al.* Impedance Spectroscopy of (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInSe₂)_x Solid Solutions In Radio Frequency Range. Modern physics letters b, 2020, vol. 34, № 11, p. 2050113.
- [22] *G.N. Mammadova, T.K. Nurubeyli.* Optical Properties of TlInSe₂<Au> Single Crystals. J. Electrical Systems, 2024, vol.20, № 7, p. 2237-2243.
- [23] *P.H. Ismayilova, N.Z. Gasanov, A.A. Hajiyeva.* Influence of Doping of TlInS₂ Crystals with Cr and Au Transition Metals on Their Optical Absorption Edge. Semiconductors, 2025. 59, p.162–166.
- [24] *R.M. Sardarly, F.T. Salmanov, N.Ə. Əliyeva.* γ -kvantlarla şüalanmış (TlGaSe₂)_{1-x}(TlInS₂)_x bərk məhlullarının impedans xarakteristikaları. AJP Fizika section: Az,2019, v.XXV, № 2, s.34-35.
- [25] *T.S. Moss.* Optical Process in Semiconductors. Butterworths, London. 1959, 247.
- [26] *J.İ. Pankove.* Optical Process in Semiconductors. New York: Dover, 1975, 35.

R.M. Sardarly, N.A. Aliyeva, G.E. Mammadova, A.A. Rasulova

OPTICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4÷1,0) SOLID SOLUTIONS

The dependence of the bandgap width on the concentration was investigated based on the reflection and emission spectra of solid solutions of the TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0.4; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0) system in the spectral range of 400–1100 nm at room temperature. The optical absorption spectra were analyzed, and the in-plane optical transition (E_{gd}) and diagonal optical transition (E_{gi}) energies of the TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x= 0,4÷1,0) solid solution systems were calculated: accordingly, with the change in composition, the in-plane optical transition changes in the range $E_{gd}=1.33-2.32$ eV, and the diagonal optical transition changes in the range $E_{gi}=1.19-2.28$ eV. It was also shown that the value of the emission coefficient also changes with the change in the composition of the studied solid solution. Based on the experimental results obtained, it was determined that the width of the band gap of crystals increases with the change in concentration in the TlInSe_{2(1-x)}S_{2x} (x = 0.4; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9; 1.0) system.

Qəbul olunma tarixi: 27.11.2025