

Экситонные характеристики интеркалированного монокристалла $TlGaSe_2$

© С.Н. Мустафаева, Э.М. Керимова, Н.З. Гасанов

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 12 мая 1996 г. Принята к печати 3 июня 1997 г.)

Установлено, что интеркалирование монокристалла $TlGaSe_2$ ионами лития приводит к смещению энергетического положения экситонного пика поглощения, связанного с прямым краем, в длинноволновую область на $\Delta E = 15$ мэВ при 5 К. В результате интеркалирования кристаллов $TlGaSe_2$ коэффициент температурного сдвига этого экситонного пика вдвое уменьшался по абсолютной величине и составлял $\partial E^{ex}/\partial T = -1.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области $20 \lesssim T \lesssim 105$ К и $-0.25 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области $5 \lesssim T \lesssim 20$ К. Интеркалирование $TlGaSe_2$ ионами Li^+ почти не влияло на энергетическое положение экситона, связанного с непрямыми переходами.

Одним из преимуществ слоистых полупроводников является возможность интеркалирования их различными ионами, атомами, молекулами, что приводит к изменению межслоевого взаимодействия, степени анизотропии свойств этих полупроводников, позволяет управлять их физическими свойствами [1].

Цель настоящей работы — изучение влияния интеркалирования ионами лития на экситонные характеристики в слоистых монокристаллах $TlGaSe_2$.

Монокристаллы $TlGaSe_2$ были выращены вертикальным методом Бриджмена [1,2]. Характеристики полученных кристаллов находились в хорошем согласии с литературными данными [3,4]. Кристаллы $TlGaSe_2$ были ярко-красного цвета и легко скалывались на пластинки различной толщины. Интеркалирование пластинок монокристаллов $TlGaSe_2$ осуществляли методом тянущего электрического поля [5]. Этот метод успешно применялся для интеркалирования слоистых монокристаллов GaSe ионами различных металлов (Li, K, Na) [5,6]. В результате радиоизотопного анализа было установлено, что ионы всех перечисленных металлов хорошо внедряются в пространства между слоями. Монокристаллы $TlGaSe_2$ являются тройными аналогами GaSe, и интеркаляция была осуществлена аналогичным образом. В качестве интеркалянта были выбраны ионы лития (Li^+), позволяющие реализовать эффективную интеркаляцию без разрушения монокристалла $TlGaSe_2$ благодаря достаточно малому ионному радиусу ($r = 0.68 \text{ \AA}$). Монокристалл $TlGaSe_2$ в виде прямоугольного параллелепипеда, имеющего верхний металлический электрод, помещали в стеклянную ячейку с интеркалянтном (0.5-мольный водный раствор соли LiCl) таким образом, чтобы нижняя грань монокристалла $TlGaSe_2$, перпендикулярная слоям, соприкасалась с поверхностью раствора LiCl. Ячейка содержала графитовый электрод, находящийся под нижней гранью образца — монокристалла. К созданной системе прикладывалось постоянное напряжение: минус — к индиевому контакту, напаянному на всю верхнюю грань образца перпендикулярно слоям, плюс — к графитовому электроду. При этом электри-

ческое поле было направлено вдоль слоев монокристалла $TlGaSe_2$. Под действием электрического поля происходило внедрение ионов лития из раствора LiCl в межслоевые пространства монокристаллов $TlGaSe_2$. При этом через систему (графитовый электрод/водный раствор LiCl + монокристалл $TlGaSe_2$ /металлический электрод) проходил электрический ток. Оптимальный режим интеркалирования образцов задавался величиной плотности тока j и продолжительностью интеркалирования t так, что степень интеркалирования jt составляла $15 \div 20$ Кл/см² [1]. Результаты комплексного изучения электрических, фотоэлектрических и рентгенометрических характеристик интеркалированных литием монокристаллов $TlGaSe_2$ [1] свидетельствовали о том, что вследствие интеркалирования увеличивается степень анизотропии электро-, фото- и рентгенопроводимости, а это в свою очередь обусловлено изменением межслоевого взаимодействия за счет размещения между слоями ионов лития.

Исследования экситонных спектров образцов $TlGaSe_2$ выполнены на специальной установке для комплексных исследований оптических и фотоэлектрических спектров полупроводниковых кристаллов методами модуляционной спектроскопии. В основу установки входит комплекс спектральный вычислительный универсальный КСВУ-6М, позволяющий автоматизировать процессы записи и математической обработки спектров. Широкий температурный диапазон исследований достигался при помощи гелиевого оптического криостата типа УТРЕКС с системой стабилизации температуры (точность стабилизации составляла 0.02 К). Оптические измерения проведены в области температур $5 \div 120$ К.

В спектрах поглощения монокристаллов $TlGaSe_2$ нами были выявлены высоко- и низкоэнергетичная экситонные полосы. Высокоэнергетичный пик поглощения обусловлен экситоном, связанным с прямой запрещенной зоной, а низкоэнергетичный пик соответствует экситону, связанному с непрямой зоной.

На рис. 1 приведены спектры поглощения в интеркалированном монокристалле $TlGaSe_2(Li^+)$ при различных

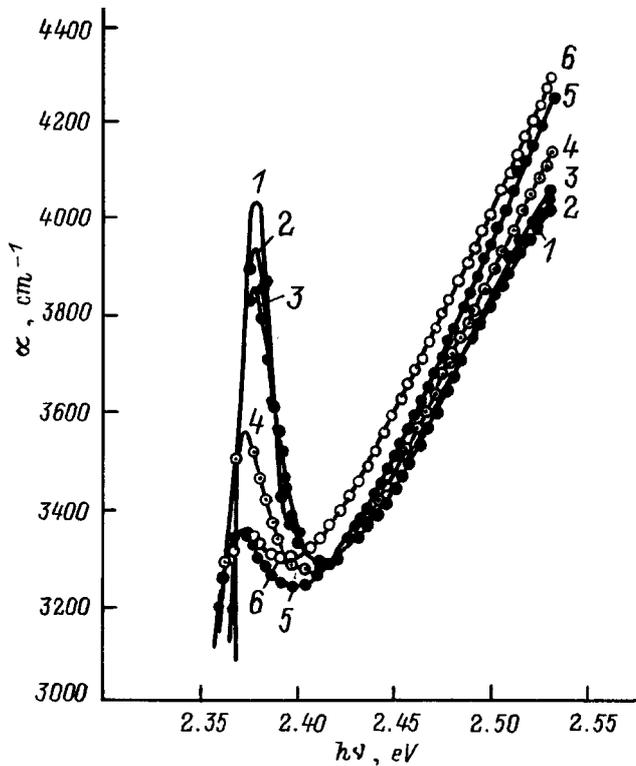


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения α в монокристалле $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Li}^+\rangle$ при различных температурах T , К: 1 — 10, 2 — 35, 3 — 45, 4 — 75, 5 — 95, 6 — 105. $L = 18$ мкм.

температурах. При этом свет был направлен перпендикулярно плоскости скола монокристалла; толщина исследованного образца $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Li}^+\rangle$ составляла $L = 18$ мкм. При всех температурах на спектрах четко выявляется высокоэнергетичная экситонная полоса поглощения, максимум которой по мере понижения температуры от 105 до 10 К смещается в сторону больших энергий.

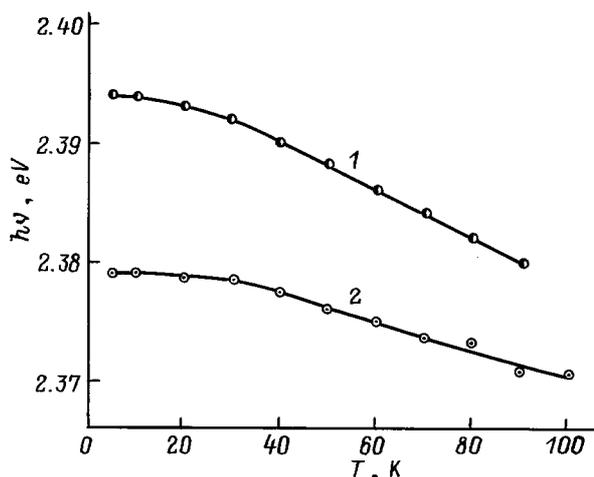


Рис. 2. Температурная зависимость энергетического положения максимума высокоэнергетичной экситонной полосы поглощения в монокристалле TiGaSe_2 до (1) и после (2) его интеркалирования ионами Li^+ . $L = 18$ мкм.

На рис. 2 (кривая 2) приведена температурная зависимость положения в спектре максимума высокоэнергетичной экситонной полосы поглощения в монокристалле $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Li}^+\rangle$. Для сравнения здесь же приведена кривая 1 для неинтеркалированного монокристалла TiGaSe_2 той же толщины $L = 18$ мкм. Следует отметить, что высокоэнергетичный экситон в спектрах поглощения монокристаллов TiGaSe_2 проявлялся в температурной области $5 \div 90$ К, а в монокристаллах $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Li}^+\rangle$ — в более широкой области температур, от 5 до 110 К. Энергетическое положение основного состояния прямого экситона в TiGaSe_2 изменяется от 2.3820 до 2.3937 эВ с понижением температуры от 90 до 10 К. Коэффициент температурного сдвига высокоэнергетичного экситонного пика в TiGaSe_2 соответствует $\partial E^{\text{ex}}/\partial T = -2 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в интервале $20 \leq T \leq 90$ К и $-0.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области $5 \leq T \leq 20$ К. В результате интеркалирования монокристалла TiGaSe_2 коэффициент температурного сдвига этого экситонного пика почти вдвое уменьшается по абсолютной величине и составляет $\partial E^{\text{ex}}/\partial T = -1.1 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области температур $20 \leq T \leq 105$ К и $-0.25 \cdot 10^{-4}$ эВ/град в области $5 \leq T \leq 20$ К.

Полученные экспериментальные результаты показали, что интеркалирование монокристаллов TiGaSe_2 ионами лития Li^+ смещает энергетическое положение экситонного пика поглощения, связанного с прямым краем, в длинноволновую область (например, при 5 К сдвиг составляет $\Delta E = 15$ мэВ). Энергетическое положение экситона, связанного с непрямым краем, в спектре поглощения монокристалла TiGaSe_2 не претерпело существенных изменений после интеркалирования. На рис. 3 приведены температурные зависимости энергетического положения низкоэнергетичного экситонного пика для неинтеркалированного (кривая 1) и интеркалированного ионами лития (кривая 2) монокристаллов TiGaSe_2 тол-

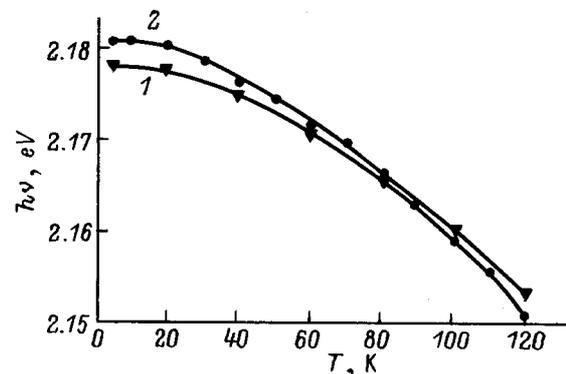


Рис. 3. Зависимость энергетического положения низкоэнергетичного экситонного пика от температуры для неинтеркалированного (1) и интеркалированного ионами Li^+ (2) монокристалла TiGaSe_2 . $L = 100$ мкм.

щиной 100 мкм. По-видимому, в монокристалле $TlGaSe_2$ зона, с которой связан высокоэнергетичный экситон, более чувствительна к изменению межслоевого взаимодействия, чем зона, с которой связан низкоэнергетичный экситон.

Таким образом, можно заключить, что интеркалирование монокристаллов $TlGaSe_2$ ионами лития приводит к изменению его экситонных характеристик — энергетического положения экситонного пика поглощения, связанного с прямым краем, и коэффициента его температурного сдвига, т.е. дает возможность управлять оптическими параметрами монокристаллов $TlGaSe_2$.

Авторы глубоко признательны проф. Ф.М. Гашимзаде за обсуждение результатов и ценные советы.

Список литературы

- [1] С.Н. Мустафаева. Изв. РАН. Неорг. матер., **30**, 1033 (1994).
- [2] С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли, И.А. Мамедбейли. Изв. РАН. Неорг. матер., **30**, 626 (1994).
- [3] T.J. Isaacs, J.D. Feichter. J. Sol. St. Chem., **14**, 260 (1975).
- [4] D. Müller, H. Hahn, Z. Anorg. Allgem. Chem., **438**, 258 (1978).
- [5] И.И. Григочак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк. Неорг. матер., **17**, 412 (1981).
- [6] З.Д. Ковалюк, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк. УФЖ, **27**, 1516 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Exciton characteristics of intercalated $TlGaSe_2$ single crystal

S.N. Mustafaeva, E.M. Kerimova, N.Z. Gasanov

Institute of Physics,
Academy of Sciences of Azerbaijan,
370143 Baku, Azerbaijan

Abstract It was shown that intercalation of $TlGaSe_2$ single crystal with lithium ions leads to a shift of the excitonic peak to longwave spectrum range ($\Delta E = 15$ meV at 5 K). This result is an evidence in favour of a quality change in exciton characteristics, i. e. their shift to the side of a larger anisotropy.

As a result of intercalation the coefficient of temperature shift of the excitonic peak in $TlGaSe_2$ was changed from $-2.0 \cdot 10^{-4}$ to $-1.1 \cdot 10^{-4}$ eV/K at $20 \leq T \leq 90$ K and from $-0.5 \cdot 10^{-4}$ to $0.25 \cdot 10^{-4}$ eV/K at $5 \leq T \leq 20$ K.