

## 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 интеркалянт (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/см<sup>2</sup> [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

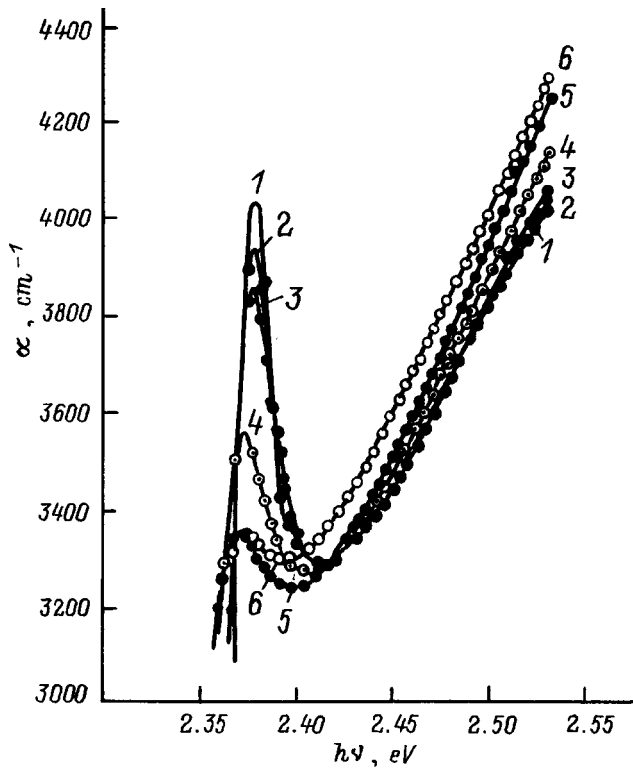


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения  $\alpha$  в монокристалле  $\text{TiGaSe}_2\langle\text{Li}^+\rangle$  при различных температурах  $T$ , К: 1 — 10, 2 — 35, 3 — 45, 4 — 75, 5 — 95, 6 — 105.  $L = 18$  мкм.

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.

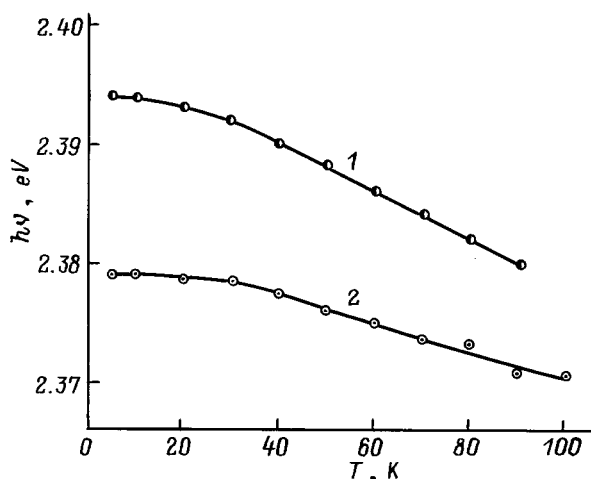


Рис. 2. Температурная зависимость энергетического положения максимума высокоэнергетичной экситонной полосы поглощения в монокристалле  $\text{TiGaSe}_2$  до (1) и после (2) его интеркалирования ионами  $\text{Li}^+$ .  $L = 18$  мкм.

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  $\text{TiGaSe}_2$  той же толщины  $L = 18$  мкм. Следует отметить, что высокоэнергетичный экситон в спектрах поглощения монокристаллов  $\text{TiGaSe}_2$  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  $\text{TiGaSe}_2$  изменяется от 2.3820 до 2.3937 эВ с понижением температуры от 90 до 10 К. Коэффициент температурного сдвига высокоэнергетичного экситонного пика в  $\text{TiGaSe}_2$  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  $\text{TiGaSe}_2$  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  $\text{TiGaSe}_2$  ионами лития  $\text{Li}^+$  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  $\text{TiGaSe}_2$  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  $\text{TiGaSe}_2$  тол-

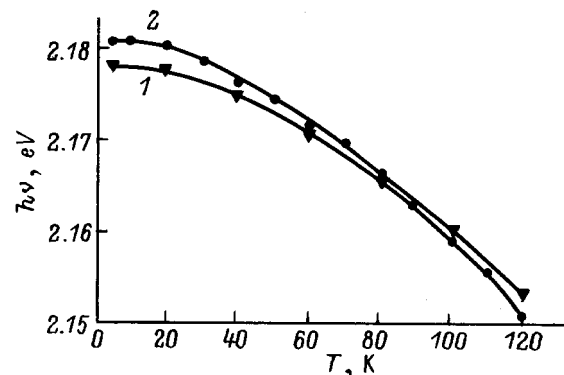


Рис. 3. Зависимость энергетического положения низкоэнергетичного экситонного пика от температуры для неинтеркалированного (1) и интеркалированного ионами  $\text{Li}^+$  (2) монокристалла  $\text{TiGaSe}_2$ .  $L = 100$  мкм.

щиной 100 мкм. По-видимому, в монокристалле  $TiGaSe_2$  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  $TiGaSe_2$  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  $TiGaSe_2$ .

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 $TiGaSe_2$ 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  $TiGaSe_2$  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  $TiGaSe_2$  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.