

# Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

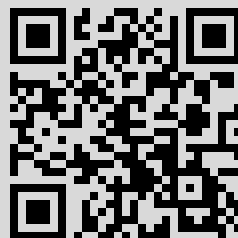
D. V. Gitsu, I. N. Grincheshen, V. F. Krasovskii,  
V. I. Morozova, N. N. Syrbu, N. S. Popovich, Optical  
properties of  $\text{TlSbS}_2$  single crystals, *Dokl. Akad. Nauk  
SSSR*, 1989, Volume 306, Number 1, 82–85

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you  
have read and agreed to these terms of use  
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 178.168.20.213

January 5, 2021, 15:48:19



Академик АН МССР Д.В. ГИЦУ, И.Н. ГРИНЧЕМЕН,  
В.Ф. КРАСОВСКИЙ, В.И. МОРОЗОВА, Н.Н. СЫРБУ, Н.С. ПОПОВИЧ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{TlSbS}_2$

Среди полупроводников группы  $\text{TlB}^5\text{C}_2^6$  интерес представляют широкозонные кристаллы  $\text{TlSbS}_2$  и  $\text{TlSbSe}_2$ . Свойственная им ярко выраженная слоистая структура, возможность получения сколов с совершенной поверхностью, высокая фоточувствительность [1, 2] указывают на перспективность их использования в качестве фотодетекторов [3] с широкой областью чувствительности.

В ранних работах [4, 5], посвященных изучению оптических свойств кристаллов  $\text{TlSbS}_2$ , в области края собственного поглощения была обнаружена структура линий, интерпретированная как непрямые переходы с участием фононов, а ширина запрещенной зоны  $E_g = 1,556$  эВ при  $T = 300$  К. В более поздних работах [6, 7] по результатам анализа спектрального распределения коэффициента поглощения в интервале температур 2–300 К сделан вывод о наличии прямых минимальных межзонных переходов в  $\text{TlSbS}_2$  и определена величина  $E_g = 1,907$  эВ при 2 К.

Однако авторам этих работ не удалось наблюдать экситонную серию линий даже при 2 К. Поэтому экситонный характер перехода был установлен из спектров поглощения и отражения по линиям  $n = 1$ .

В данной работе приведены результаты исследования поглощения, отражения и люминесценции монокристаллов  $\text{TlSbS}_2$  в поляризованном свете. Оптические спектры изучались при температуре кристаллов 2 К на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24, при 77 К на базе МДР-2 и на установке "Specord M-40".

Синтез соединения  $\text{TlSbS}_2$  проводили при  $T = 650$  °С, используя при этом составные элементы следующей чистоты: Тl — 000, Sb — ОСЧ, S — ОСЧ. Методом горизонтальной зонной плавки были выращены большие качественные монокристаллы  $\text{TlSbS}_2$  *n*-типа размерами  $1 \times 1 \times 15$  см<sup>3</sup>. Темновое удельное сопротивление  $\rho \sim 10^{10}$  Ом · см при  $T = 300$  К. Для исследований использовались свежесколотые ориентированные пластины, полученные из больших слитков. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение  $\text{TlSbS}_2$  обладает триклинной симметрией.

Таблица 1

Энергетическое положение пиков отражения в  $\text{TlSbS}_2$  при 77 К

Обозначение пика	Энергетическое положение		Обозначение пика	Энергетическое положение	
	$E \perp b$	$E \parallel b$		$E \perp b$	$E \parallel b$
$E_0$	1,878	—	$E_6$	—	3,322
$E_1$	—	1,996	$E_7$	3,682	3,533
$E_2$	2,269	2,169	$E_8$	3,967	—
$E_3$	2,541	2,541	$E_9$	—	4,810
$E_4$	2,727	—	$E_{10}$	—	5,206
$E_5$	—	2,876	$E_{11}$	—	5,454

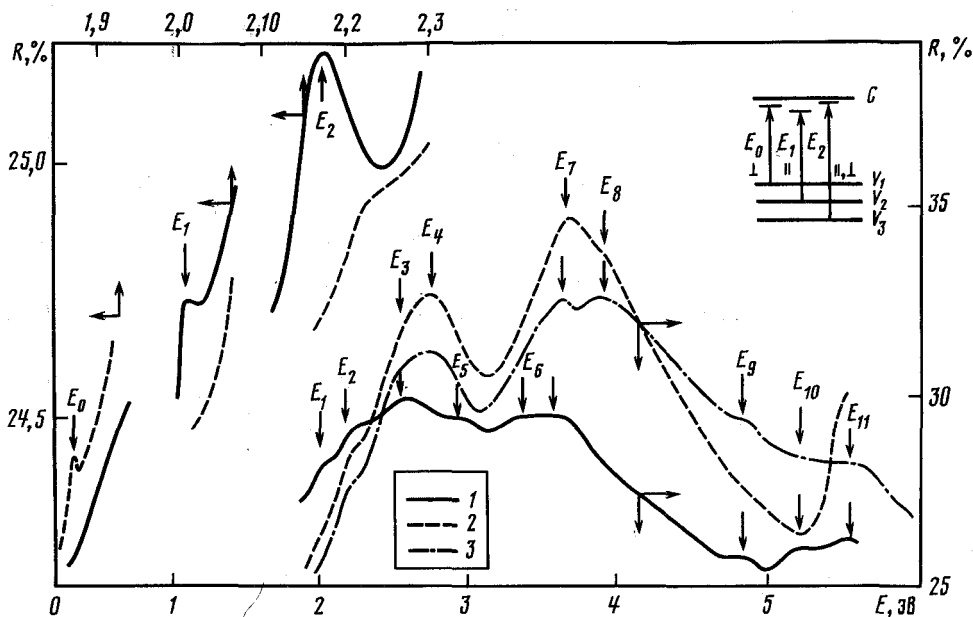


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов  $\text{TlSbS}_2$  при 77 К в поляризованном свете. 1 —  $E \parallel b$ , 2 —  $E \perp b$ , 3 — неполяризованный свет. В левой части рисунка увеличены фрагменты спектра в области края поглощения (кривые сдвинуты друг относительно друга на 1%)

Типичные спектры отражения свежесколотых монокристаллов  $\text{TlSbS}_2$  изображены на рис. 1, где сплошной линией показан спектр, записанный от грани кристалла, содержащей ось  $b$ , в поляризации  $E \parallel b$ , штриховой линией — в поляризации  $E \perp b$  и штрихпунктирной — в неполяризованном свете. Энергетические положения пиков отражения приведены в табл. 1. В спектрах видны две группы наиболее интенсивных пиков в области 2,6 и 3,7 эВ, причем большинство пиков отражения поляризованы. Так, в перпендикулярной поляризации проявляются линии  $E_0, E_2 - E_4, E_7, E_8$ , а в параллельной спектр богаче, в нем отсутствуют только линии  $E_0, E_4$  и  $E_8$ .

В левой части рисунка увеличены фрагменты спектров в области 1,8–2,3 эВ. Несмотря на небольшую амплитуду пиков  $E_0, E_1, E_2$ , их контур позволяет предположить, что они обусловлены состояниями  $n = 1$  трех экситонов. При этом первый из них разрешен в перпендикулярной поляризации, второй в параллельной, а третий в обеих.

На рис. 2 (кривые 1, 2) показано спектральное распределение коэффициента поглощения для поляризаций падающего света  $E \perp b$  и  $E \parallel b$  при 77 К. Видно, что в поляризации  $E \perp b$  край поглощения резкий, величина коэффициента поглощения в максимуме достигает  $5400 \text{ см}^{-1}$ . В поляризации  $E \parallel b$  край поглощения тоже резкий, однако в области 1,87 эВ наблюдается ярко выраженная ступенька, где коэффициент поглощения составляет  $1200 \text{ см}^{-1}$ . Затем коэффициент поглощения растет более медленно и второй максимум наблюдается в области энергий 1,97–1,98 эВ.

Исследование краевого поглощения при 2 К (рис. 2, кривые 3, 4) подтверждает прямой экситонный характер края поглощения в  $\text{TlSbS}_2$ . В обеих поляризациях наблюдаются узкие пики при  $E = 1,887 \text{ эВ}$ . Величины коэффициента поглощения в максимумах составляют для  $E \perp b$   $7400 \text{ см}^{-1}$ , для  $E \parallel b$   $3200 \text{ см}^{-1}$ . Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что существует корреляция между линиями в спектрах поглощения

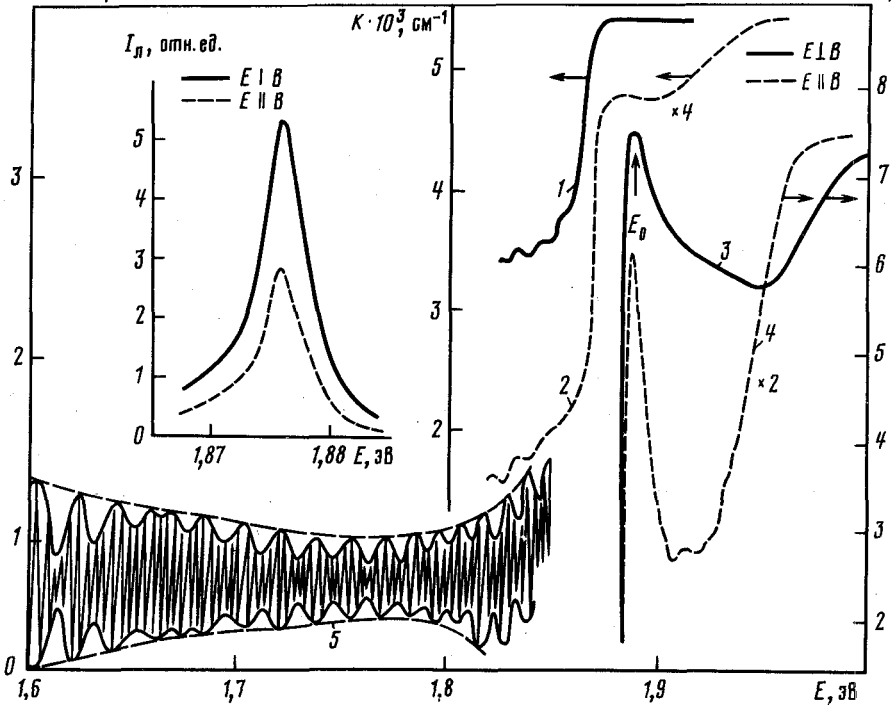
$\Delta T / \Delta \lambda$ , отн. ед. $K \cdot 10^3, \text{см}^{-1}$ 

Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2 – при 77 К, 3, 4 – при 2 К, толщина кристалла  $d = 8$  мкм), модулированного по длине волны пропускания, 5 – при 77 К,  $d = 40$  мкм) и люминесценции (на врезке при 2 К) монокристаллов  $\text{TlSb}_2$

и отражения. При этом, исходя из того, что пик  $E_0$  в отражении виден в перпендикулярной поляризации и величина коэффициента поглощения в этой поляризации существенно выше, можно сделать вывод, что этот пик обусловлен разрешенными переходами в экситонное состояние  $n = 1$ . В параллельной поляризации он запрещен, однако низкая симметрия кристалла приводит к частичному снятию запрета, что дает возможность наблюдать этот переход в спектрах пропускания.

На прямой запрещенный характер минимального межзонного перехода в поляризации  $\text{TlSb}_2$  указывает также линейность коротковолнового участка спектра поглощения, перестроенного в координатах  $(kh\nu)^{2/3} = f(h\nu)$ .

В "запрещенной" поляризации в области 1,90–1,94 эВ наблюдается слабая структура линий, природа которых могла бы быть связана с возбужденными состояниями экситона, однако точно установить их положение по низкотемпературным спектрам пропускания не удается.

Люминесценция исследованных кристаллов возбуждалась линией 4880 Å  $\text{Ar}^+$ -лазера. Зарегистрированы линии люминесценции в обеих поляризациях, причем в параллельной поляризации интенсивность люминесценции в 2 раза меньше (рис. 2, врезка). Линии люминесценции значительно уже пика  $E_0$  в поглощении, и максимум их сдвинут относительно  $E_0$  в длинноволновую сторону на 11 мэВ. Этот сдвиг становится понятным, если учесть, что линия люминесценции попадает в область энергий, где коэффициент поглощения возрастает на 2–3 порядка, т.е. с учетом самопоглощения в кристалле пик люминесценции хорошо коррелирует с максимумом поглощения как по энергетическому положению, так и по интенсивности (в "квазизапрещенной" поляризации  $E \parallel b$  интенсивность люминесценции в  $\sim 2$  раза меньше).

На основании результатов, полученных по спектрам поглощения, отражения и люминесценции, можно предложить модель структуры энергетических зон  $\text{TlSbS}_2$  в области края фундаментального поглощения (врезка на рис. 1). Дальнейшее уточнение этой модели и установление симметрии зон будут возможны после теоретического расчета зонной структуры.

На кристаллах  $\text{TlSbS}_2$  для довольно широкого диапазона изменения толщины слоя (8–60 мкм) наблюдается ярко выраженная интерференционная картина. Исследование интерференции на большом числе образцов различной толщины показало, что в области энергий  $E < E_0$  существуют три частоты осцилляций, существенно отличающиеся одна от другой. Эта картина особенно отчетливо проявляется в  $\lambda$ -модулированных спектрах пропускания (рис. 2, кривая 5). Глубина модуляции составляла 1 Å.

Наличие трех частот осцилляций свидетельствует о существовании в  $\text{TlSbS}_2$  трех различных коэффициентов преломления. В интервале энергий 1,45–1,87 эВ эти коэффициенты преломления монотонно возрастают в пределах  $n_1 = 4,4\text{--}5,8$ ,  $n_2 = 0,9\text{--}1,5$ ,  $n_3 \approx 0,1$ .

В работе [8] с помощью дифракции рентгеновских лучей показано, что  $\text{TlSbS}_2$  обладает триклинной симметрией (пространственная группа с центром симметрии  $P_1$ , 16 атомов и один слой в элементарной ячейке). Слоистая структура строится с помощью сильно связанных цепочек Sb и S. Слои соединяются через атомы Tl, которые слабо связаны с S или Sb. Это приводит к легкому скалыванию в плоскости (а–в). Из кристаллической структуры в работе делается предположение об ожидаемой сильной анизотропии физических свойств в трех направлениях. Характерным проявлением этой анизотропии и является наличие трех существенно различных коэффициентов преломления в  $\text{TlSbS}_2$ .

Интерференционная картина наблюдается в кристаллах  $\text{TlSbS}_2$  не только в области прозрачности, но и в области  $E > E_0$ , где для обеих поляризаций в  $\lambda$ -модулированных спектрах пропускания при 77 К проявляется серия из 4–5 эквидистантных линий. Тщательное исследование энергетических положений этих линий позволяет объяснить их существование интерференцией света в тонкой пластине  $\text{TlSbS}_2$ .

Институт прикладной физики  
Академии наук МССР, Кишинев

Поступило  
15 I 1988

Кишиневский политехнический институт им. С. Лазо

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Житарь В.Ф., Попович Н.С., Гицу Д.В., Радауцан С.И. – Физ. и техн. полупроводников, 1974, т. 8, вып. 5, с. 996–997.
2. Гицу Д.В., Гринчешен И.Н., Красовский В.Ф., Попович Н.С. – Там же, 1988, т. 22, вып. 5, с.996–997.
3. Гринчешен И.Н., Попович Н.С. – Там же, 1985, т. 19, вып. 2, с. 230–233.
4. Боггорс И.В., Степанов Г.И., Чиник Б.С., Канцер Ч.Т. – ФТТ, 1970, т. 12, № 2, с. 643–644.
5. Степанов Г.И., Боггорс И.В., Чиник Б.С., Донцой П.И. – ФТТ, 1970, т. 12, № 6, с. 1797–1800.
6. Rouquette B., Allegre J., Gil B. et al. – Phys. Rev. B, 1986, vol. 33, № 6, p. 4114–4118.
7. Rouquette P., Allegre J., Mathieu H. et al. – Sol. State. Commun., 1986, vol. 59, № 12, p. 899–903.
8. Rey N., Jumas J.C., Olivier-Fourcade, Philippot E. – Acta cryst., 1983, vol. C39, № 8, p. 971–974.