

05.2; 07

© 1992

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ  
НА ЭКСИТОННЫЕ ЛИНИИ КРИСТАЛЛА  $TlGaS_2$ Г.И. А б у т а л ы б о в, Н.А. Р а г и м о в а,  
С.З. Д ж а ф а р о в а, Э.И. М е х т и е в

Среди кристаллов со слоистой, а также цепочечной структурой особое место следует отнести кристаллам  $TlGaS_2$ , обладающим весьма важными и уникальными особенностями. К их числу относятся: смещение максимума экситонного пика поглощения с ростом температуры в сторону больших энергий [1]; парамагнитные свойства, связанные с собственными дефектами решетки, где роль парамагнитных центров играют двухвалентные ионы таллия [2]; сверхчувствительность фотолюминесценции к влиянию внешнего магнитного поля [3]; промежуточное положение кристаллической структуры  $TlGaS_2$  между слоистыми и цепочечными кристаллами [4] и ряд других особенностей, не свойственных остальным соединениям  $A^3B^6$  и  $A^3B^3C_2^6$ .

Существование в литературе довольно противоречивых интерпретаций [5-13] имеющихся данных требует получения дополнительного экспериментального материала, чтобы дать однозначное исчерпывающее объяснение накопившимся результатам.

В настоящей работе приводятся экспериментальные исследования спектров экситонного поглощения и фотолюминесценции монокристаллов  $TlGaS_2$  в широких интервалах давления 0-20 кбар и температур 1.8-190 К. Монокристаллы  $TlGaS_2$  выращены модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера. Рентгеновские измерения дают два варианта для симметрии моноклинной решетки  $TlGaS_2$  -  $C_2^4$  или  $C^4$  [14, 15]. Величины барического коэффициента кристаллов определялись по влиянию всесторонней деформации на спектры ультразвуковых линий фотолюминесценции  $\lambda_1 = 5957.2 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2 = 5955.6 \text{ \AA}$ .

Измерения осуществлялись следующим образом. Лазером ЛГН-502 в камере высокого гидростатического давления возбуждалась люминесценция кристалла  $TlGaS_2$ , которая после монохроматора ДФС-24 регистрировалась ФЭУ-79 с автоматической записью. Возбуждающее излучение  $\lambda = 4765 \text{ \AA}$  направлялось нормально к плоскости пластины монокристалла, а возбужденная люминесценция регистрировалась в противоположном направлении от той же плоскости. Оптическая камера высокого давления калибрована по сдвигу  $R_1$ -линии люминесценции рубина [16-18].

На рис. 1 представлена температурная зависимость энергетического положения экситонного пика поглощения  $E_{\text{экс}}(T)$  кристаллов  $TlGaS_2$ . В отличие от других полупроводников  $A^3B^6$  и  $A^3B^3C_2^6$ ,

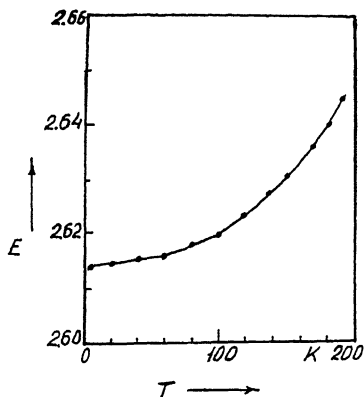


Рис. 1. Температурная зависимость энергетического положения экситонного пика поглощения  $E_{\text{экс}}(T)$  кристаллов  $TlGaS_2$ .

как видно из рисунка, рост температуры сопровождается смещением экситонной линии в сторону коротких волн, иначе говоря, рост температуры обуславливает увеличение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ).

Электрон-фононное взаимодействие не в состоянии объяснить подобное поведение  $E_g$  с температурой, поскольку полученные нами результаты об изменении энергии связи экситона с температурой свидетельствуют о том, что масса электронов больше массы дырок, по крайней мере в  $TlGaS_2$  и для других слоистых полупроводников.

На рис. 2 представлен спектр люминесценции  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  линий  $TlGaS_2$  и зависимость сдвига линии от гидростатического давления 0–20 кбар (вставка) при 1.8 К. Экспериментальные результаты показали, что фотолюминесценция в  $TlGaS_2$  наблюдалась только в том случае, когда энергия возбуждающего кванта была равна или превышала энергию образования прямого экситона, т.е. наблюдаемая линия является рекомбинационным излучением „связанных“ экситонов [19]. Отметим, что температурный коэффициент в интервале температур 1.8–190 К одинаков для свободных экситонов в спектрах поглощения и „связанных“ экситонов в спектрах фотолюминесценции (все попытки наблюдения линии, обусловленной излучательной рекомбинацией свободных экситонов оказались безуспешными).

Малая полуширина ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ), форма и высокая интенсивность позволяла нам точно определить изменение энергетического положения линии в зависимости от величины объемного сжатия до 20 кбар в интервале температур 2–15 К.

Зависимость энергетического положения линии фотолюминесценции (вставка на рис. 2) от величины гидростатического давления линейна. При

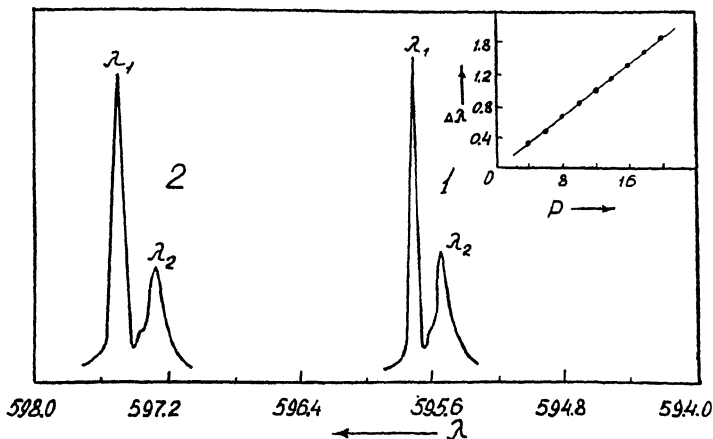


Рис. 2. Спектр люминесценции  $\lambda_1=595.72$  нм и  $\lambda_2=595.56$  нм линий  $TlGaS_2$  при 1.8 К: 1 – 0 бар, 2 – 20 кбар. Вставка: зависимость сдвига линии  $\lambda_1$  от гидродавления.

объемном сжатии линия смещается в сторону меньших энергий, т.е. уменьшение размеров образца (параметров решетки)  $TlGaS_2$  приводит к уменьшению энергии экситонной зоны. Величина барического коэффициента кристалла  $TlGaS_2$  равна  $8.9 \times 10^{-2}$  нм/кбар (для  $R_1$  – рубина –  $3.71 \times 10^{-2}$  нм/кбар [16]).

Следовательно, нагрев кристалла, приводящий к увеличению размеров образца, будет приводить к сдвигу энергетического положения экситона в коротковолновую сторону. Таким образом, комплексное исследование температурой и барической зависимости  $E$  однозначно показывают, что изменение ширины запрещенной зоны с температурой связано не с электрон-фононным взаимодействием, а с изменением параметров решетки.

В заключение отметим следующее:

1. Точность определения давления с учетом чувствительности, полуширины и формы линий по линии  $TlGaS_2$  на порядок выше, чем по  $R_1$ -линии рубина.
2. Интенсивность люминесценции  $TlGaS_2$  и рубина одного порядка.
3. Линии излучения  $TlGaS_2$  расположены в удобной для регистрации области спектра, возбуждаются коротковолновыми линиями аргон-ионного лазера.
4. Сдвиг линий излучения  $TlGaS_2$  линеен по давлению с точностью не меньшей, чем сдвиг линий рубина.

Все это позволяет использовать энергетические сдвиги ультраузкой линии  $TlGaS_2$  ( $\lambda_1=5957.2$  Å) для определения величины всестороннего сжатия при низких температурах.

- [1] А б у т а л ы б о в Г.И., С а л а е в Э.Ю. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 7. С. 2201-2203.
- [2] D z a f a r o v a S.Z., R a g i m o v a N.A., A b u t a l y b o v G.I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1991. V. 126. P. 501-509.
- [3] С а л а е в Э.Ю., А б у т а л ы б о в Г.И., А г е к я н В.Ф. // ДАН СССР. 1986. Т. 287. В. 2. С. 334-337.
- [4] А б у т а л ы б о в Г.И., А г е к я н В.Ф., Л и х о - л и т И.Л., М а с т е р о в В.Ф., С а л а е в Э.Ю., Ш т е л ь м а х К.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. В. 9. С. 434-436.
- [5] F i v a s R.C. // Nuovo Cimento. 1969. V. 63 B. N 1. P. 10-28.
- [6] S c h m i d Ph. // Nuovo Cimento. 1974. V. 21. P. 258-270.
- [7] S c h m i d Ph., V o i t c h o v s k y J.P. // Phys. Stat. Sol. 1974. V. 65. N 3. P. 1341-1345.
- [8] A n t o n i o h G., B i a n c h i D., E m i l - l i a n i V., P o d i n i P. // Nuovo Cimento. 1979. V. 54B. N 1. P. 211-227.
- [9] F a n H.Y., // Phys. Rev. 1951. V. 82. N 6. P. 900-905.
- [10] Б р о д и н М.С., Б л о н с к и й И.В., К р о ч у к А.С., Н и ц о в и ч Б.М., Ф р а н и в А.В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. В. 3(9). С. 1052-1057.
- [11] Б р о д и н М.С., Б л о н с к и й И.В., К р о ч у к А.С., Н и ц о в и ч Б.М., Ф р а н и в А.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 3. С. 681-684.
- [12] B r o d i n M.S., B l o n s k i I.V., N i t s o - v i c h B.M., K r o c h i k A.S., F r a n i v A.V. // Sol. St. Comm. 1982. V. 44. N 2. P. 181-185.
- [13] N i t s o v i c h B.M., P e s t r y a k o v B.M. // Phys. St. Sol. 1983. V. 115. N 2. P. 87-89.
- [14] M ü l l e r D., P o l t m a n E.E., H a h n H.E. // Zs. Naturforsch. 1974. V. 29B. N 1-2.
- [15] I s a a s I., H o f k i n s R.H. // J. Crys. Growth. 1975. V. 29. N 1. P. 121-123.
- [16] Ш а н о в М.Ф., С у б б о т и н С.И. // ПТЭ. 1977. Т. 4. Т. 4. С. 246-248.
- [17] F o r m a n R.A., P i e r m a r i n i G.I., B a r - n e t t I.D., B l o c k S. // Science. 1972. V. 176. P. 274-276.
- [18] B a r n e t t I.D., B l o c k S., P i e r m a r i - n i G.I. // Rev. Scient. Instrum. 1973. V. 44. P. 1-5.

А буталыбов Г.И., Алиев А.А., Агекян В.Ф.,  
Степанов Ю.А., Салаев Э.Ю. // ФТП. 1985.  
Т. 19. В. 2. С. 351-353.

Поступило в Редакцию  
10 декабря 1991 г.  
В окончательной редакции  
17 апреля 1992 г.