

Экситонные характеристики монокристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$

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

Институт физики Академии наук Азербайджана,
370143 Баку, Азербайджан

(Поступила в Редакцию 25 июля 2000 г.)

На основании результатов экспериментальных исследований интерпретированы спектры поглощения монокристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ ($x = 0; 0.005; 0.01; 0.015$), установлен прямой разрешенный тип межзонного перехода, определены ширина запрещенной зоны, энергия связи, коэффициент температурного сдвига, борковский радиус и приведенная эффективная масса экситона.

Изучение физических свойств соединений типа $TlMC_2^{VI}$ ($M — In, Ga; C — S, Se, Te$) и твердых растворов на их основе имеет важное практическое значение для установления закономерностей свойство–состав и управления их оптическими свойствами.

Согласно кристаллографическим данным, слоистые монокристаллы $TlInS_2$ описываются пространственной группой C_{2h}^6-C2/c . В элементарной ячейке содержится 16 формульных единиц $TlInS_2$, в примитивной ячейке $Z = 8$ [1]. В [2] было показано, что фундаментальный край поглощения кристаллов $TlInS_2$ соответствует энергии 2.512 eV при 77 К и 2.363 eV при 300 К. В спектрах поглощения монокристаллов $TlInS_2$ при 10 К были обнаружены два экситонных пика с энергиями 2.58 и 2.87 eV [3]. В свою очередь известно [4], что кристаллы $CuInS_2$ обладают высоким коэффициентом поглощения ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) и прямыми межзонными переходами, что делает их перспективным материалом для изготовления фотопреобразователей.

Представлялось интересным изучение системы $TlInS_2-CuInS_2$, а именно влияния частичного замещения ионов таллия ионами меди в слоистых монокристаллах $TlInS_2$ на их экситонные характеристики, что и явилось целью настоящей работы.

Для определения взаимной растворимости соединений $TlInS_2-CuInS_2$ образцы сплавов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ готовили сплавлением исходных лигатур согласно стехиометрии в вакуумированных до $1.3 \cdot 10^{-3}$ Па кварцевых ампулах методом двухтемпературного синтеза. Однофазность полученных сплавов контролировали методами дифференциально-термического и рентгено-фазового анализов (ДТА и РФА) во всем концентрационном интервале. По данным ДТА, РФА и измерениям удельного сопротивления была построена диаграмма состояния системы $TlInS_2-CuInS_2$ [5], которая является квазибинарным сечением четверной системы $Tl-Cu-In-S$ и по характеру взаимодействия компонентов представляет собой эвтектическую диаграмму (эвтектика имеет состав 50 mol.% $TlInS_2$ и $CuInS_2$ и плавится при 995 К) с ограниченными областями твердых растворов до 3.0 mol.% со стороны $TlInS_2$ и до 2.0 mol.% со стороны $CuInS_2$. Методом Бриджмена–Стокбаргера выращены слоистые монокристаллы $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ при значениях x , равных 0, 0.005, 0.010, 0.015.

Образцы из $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ для измерений оптических свойств были получены скальванием по плоскости естественного скола от массивных монокристаллов и имели толщину порядка 20 μm . При измерении плоскость спайности кристаллов устанавливалась перпендикулярно оптической оси установки. Исследования экситонных спектров образцов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ выполнены на специальной установке для комплексных исследований оптических и фотоэлектрических спектров полупроводниковых кристаллов методами модуляционной спектроскопии. В основу установки входит вычислительный комплекс КСВУ-6М, позволяющий автоматизировать процесс записи и математической обработки спектров. Разрешающая способность установки составляла 0.1 meV. 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 20–200 К.

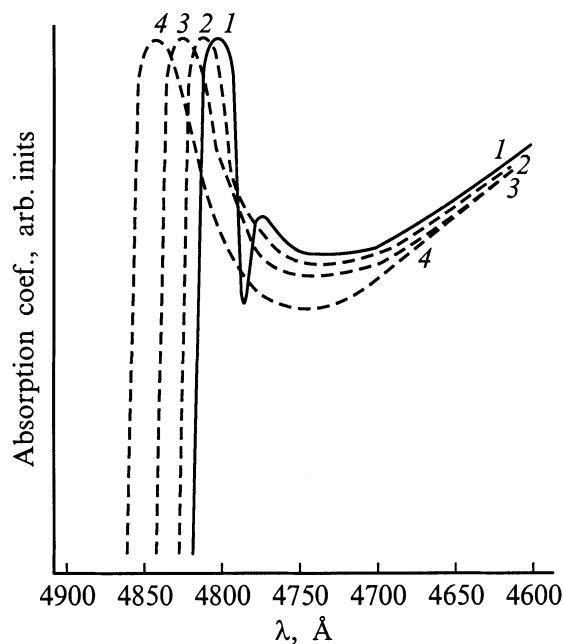


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла $TlInS_2$ при различных температурах. T , К: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80. $L = 23 \mu\text{m}$.

На рис. 1 представлены спектры поглощения монокристалла TlInS_2 при различных температурах, а на рис. 2, 3 и 4 — для кристаллов $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ при $x = 0.005, 0.010$ и 0.015 соответственно. Исследованная область длин волн составляла $4600\text{--}5050 \text{ \AA}$.

Изучение спектров поглощения монокристаллов $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ показало, что с уменьшением температуры край поглощения сдвигается в сторону высоких энергий, а вблизи края собственного поглощения наблюдается четко выраженная полоса поглощения, связанная с переходами в прямое экситонное состояние. В TlInS_2 (рис. 1) при 20 K обнаружен экситонный пик с энергией

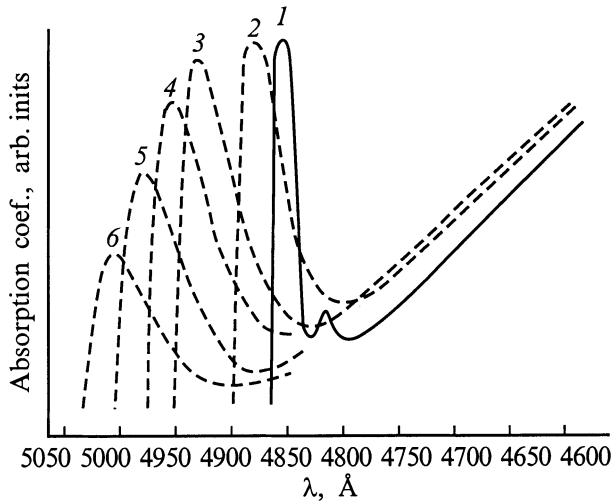


Рис. 2. Спектры поглощения монокристалла $\text{Tl}_{0.995}\text{Cu}_{0.005}\text{InS}_2$ при различных температурах. $T, \text{ K}$: 1 — 20, 2 — 70, 3 — 120, 4 — 140, 5 — 160, 6 — 180. $L = 20 \mu\text{m}$.

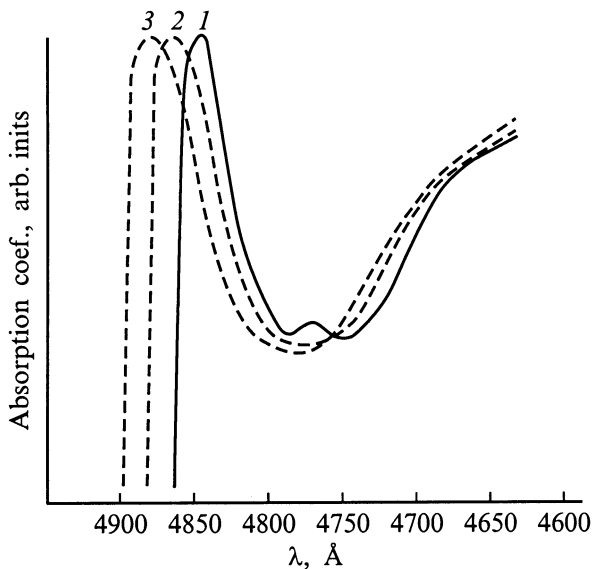


Рис. 3. Спектры поглощения монокристалла $\text{Tl}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{InS}_2$ при различных температурах. $T, \text{ K}$: 1 — 20, 2 — 60, 3 — 80. $L = 18 \mu\text{m}$.

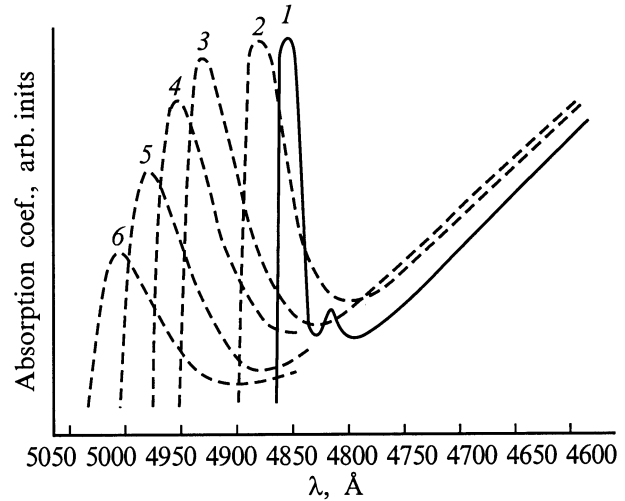


Рис. 4. Спектры поглощения монокристалла $\text{Tl}_{0.985}\text{Cu}_{0.015}\text{InS}_2$ при различных температурах. $T, \text{ K}$: 1 — 20, 2 — 60, 3 — 100, 4 — 140, 5 — 160, 6 — 180. $L = 17 \mu\text{m}$.

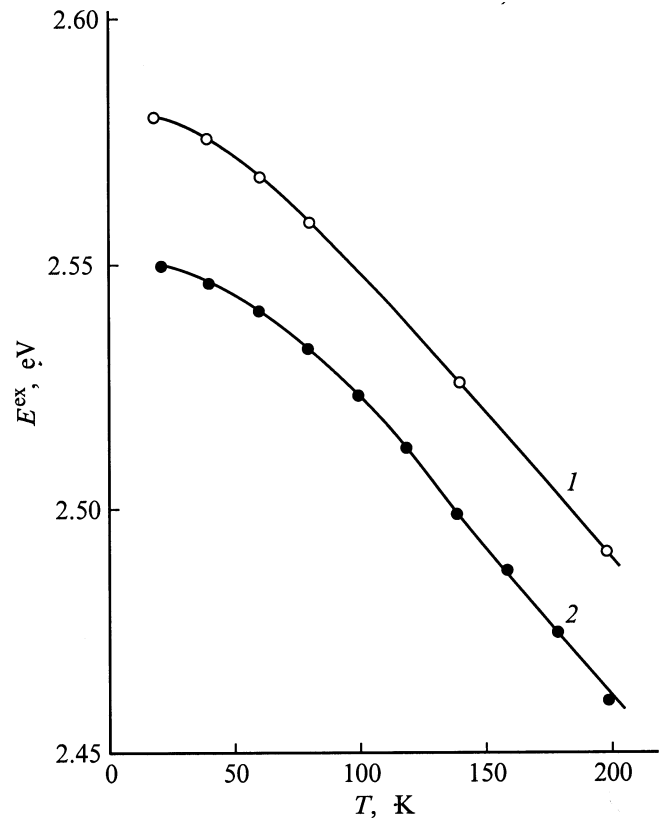


Рис. 5. Температурная зависимость энергетического положения максимума экситонной полосы поглощения в монокристаллах TlInS_2 (1) и $\text{Tl}_{0.985}\text{Cu}_{0.015}\text{InS}_2$ (2).

2.58 eV . Как было показано выше, такой же экситонный пик в TlInS_2 выявлен и в [3] при 10 K . По мере понижения температуры от 200 до 20 K максимум экситонной полосы поглощения смещался в сторону больших энергий.

Таблица 1. Энергетические положения максимумов экситонных пиков монокристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ ($x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$) при различных температурах

T, K	$E^{ex} (n = 1), eV$			
	$TlInS_2$	$Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS_2$	$Tl_{0.99}Cu_{0.01}InS_2$	$Tl_{0.985}Cu_{0.015}InS_2$
20	2.5800	2.5483	2.5609	2.5493
30		2.5462		
40	2.5758	2.5452	2.5583	2.5457
50		2.5415		
60	2.5680	2.5389	2.5504	2.5415
70		2.5337		
80	2.5588	2.5301	2.5415	2.5327
90		2.5255		
100		2.5198	2.5332	2.5229
110		2.5137		
120		2.5091	2.5249	2.5127
140	2.5250	2.4990	2.5132	2.4995
160		2.4870	2.5005	2.4880
180		2.4741	2.4890	2.4750
200	2.4915		2.4775	2.4608

Из рис. 1–4 видно, что для изученных кристаллов интенсивность экситонных пиков с повышением температуры от 20 до 80 К незначительно уменьшается, а при дальнейшем увеличении температуры от 80 до 200 К начинает существенно спадать. Кроме того, с ростом температуры экситонные пики довольно заметно уширялись. Экситонная полоса поглощения монокристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ была смещена в сторону меньших энергий по сравнению с монокристаллами $TlInS_2$. Энергии, соответствующие максимумам экситонных пиков при различных температурах, сведены в табл. 1.

Как видно из рис. 1–4, с увеличением содержания меди в исследуемых кристаллах наблюдалось уширение экситонной полосы поглощения.

На рис. 5 приведена температурная зависимость положения в спектре максимума экситонной полосы поглощения в монокристалле $Tl_{0.985}Cu_{0.015}InS_2$ (кривая 2). Для сравнения здесь же приведена зависимость $E^{ex}(T)$ для $TlInS_2$ (кривая 1). Результаты эксперимента показали, что зависимость $E^{ex}(T)$ имеет два наклона. Коэффициент температурного сдвига экситонного пика в $TlInS_2$ составлял $\partial E^{ex}/\partial T = -2.8 \cdot 10^{-4} eV/K$ в интервале $20 \leq T \leq 60 K$ и $-5.8 \cdot 10^{-4} eV/K$ в области $60 \leq T \leq 200 K$. В результате частичного замещения ионов таллия в $TlInS_2$ ионами меди коэффициент температурного сдвига этого экситонного пика менялся незначительно, например, для $Tl_{0.985}Cu_{0.015}InS_2$ $\partial E^{ex}/\partial T = -2.2 \cdot 10^{-4} eV/K$ в интервале $20 \leq T \leq 60 K$ и $-6.1 \cdot 10^{-4} eV/K$ в области $60 \leq T \leq 200 K$.

При низких температурах ($T = 20 K$) в спектре поглощения изученных кристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ ($x = 0, 0.005$ и 0.01) наряду с основной экситонной полосой наблюдалась вторая полоса, соответствующая $n = 2$ (рис. 1–3). Наибольшую амплитуду второй экситонный пик имел в кристаллах $TlInS_2$, а по мере роста содержания меди

в кристаллах амплитуда этого пика уменьшалась и, наконец, при $x = 0.015$ (рис. 4) второй экситонный пик вообще не проявлялся. Используя энергетические расстояния между максимумами, соответствующими основному и первому возбужденному состояниям экситона, мы определили энергию связи экситона (E_b^{ex}) в изученных кристаллах (табл. 2).

Следует отметить, что по мере роста содержания меди в кристаллах $TlInS_2$ энергия связи экситона возрастала. Из низкотемпературных ($T \approx 25 K$) исследований спектров поглощения монокристаллов $TlInS_2$, проведенных в [6], для энергии связи экситона было получено значение $25 meV$, которое хорошо согласуется с нашими данными. Полученные значения энергии связи экситона позволили оценить борковский радиус (a^*) и приведенную эффективную массу (m^*) экситона в кристаллах $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$, значения которых также приведены в табл. 2. При вычислениях a^* и m^* значение диэлектрической постоянной ($\epsilon \approx 11$) взято из работы [7].

Используя значения энергии связи экситона, мы определили также значения ширины запрещенной зоны, например, при $T = 20 K$ $E_g = 2.60 eV$ для $TlInS_2$ и $2.5793 eV$ для $Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS_2$.

Таблица 2. Экситонные характеристики монокристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInS_2$ при $T = 20 K$

Состав кристалла	Толщина кристалла, μm	E_1^{ex}, eV ($n = 1$)	E_2^{ex}, eV ($n = 2$)	E_b^{ex}, meV	$a^*, \text{Å}$	m^*
$TlInS_2$	23	2.5800	2.5947	20	33	$0.17m_0$
$Tl_{0.995}Cu_{0.005}InS_2$	20	2.5483	2.5710	31	21	$0.27m_0$
$Tl_{0.99}Cu_{0.01}InS_2$	18	2.5609	2.6012	54	12	$0.46m_0$

Таким образом, можно заключить, что частичное замещение таллия медью в монокристаллах TlInS_2 приводит к модифицированию спектров поглощения и изменению экситонных характеристик, т. е. дает возможность управлять оптическими параметрами этих монокристаллов.

Список литературы

- [1] D. Müller, H. Hahn. *Z. Anorg. All. Chem.* **B438**, 258 (1978).
- [2] G.D. Guseinov, E. Mooser, E.M. Kerimova, R.S. Gamidov, I.V. Alekseev, M.Z. Ismailov. *Phys. Stat. Sol.* **34**, 33 (1969).
- [3] J.A. Kalomiros, A.N. Anagnostopolus. *Phys. Rev.* **B50**, 11, 7488 (1994).
- [4] И.В. Боднар. *Неорган. материалы* **36**, 2, 157 (2000).
- [5] E.M. Kerimova, G.D. Guseinov, F. Mamedov. *Turkich J. of Physics* **21**, 2, 225 (1997).
- [6] М.Я. Бакиров, Г.И. Абуталыбов, Н.М. Зейналов. *ФТП* **17**, 7, 1357 (1983).
- [7] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. *ФТТ* **38**, 1, 14 (1996).