

- [3] Деркаченко В. Н., Кадошцева А. М., Крынецкий И. Б. и др. Тезисы Всесоюзного совещания по физике низких температур, НТ-19, АН БССР, 1976, с. 594—595.
- [4] Bougee J. E., Natann J. J. Phys., 1975, vol. 36, N 5, p. 391—402.
- [5] Балбашов А. М., Черволенкис А. Я., Антонов А. В., Бахтеузов В. Е. Изв. АН СССР, сер. физ., 1971, т. 35, № 6, с. 1243—1247.
- [6] Кринчик Г. С., Чепурова Е. Е., Эгамов Ш. В. ЖЭТФ, 1978, т. 74, № 2, с. 714—719.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
15 июля 1987 г.

УДК 537.226.4; 538.956

Физика твердого тела, том 30, в. 2, 1988
Solid State Physics, vol. 30, N 2, 1988

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПИРАРГИРИТА В ИНТЕРВАЛЕ 80—300 К

Д. Ф. Байса, Д. Д. Колендрицкий, М. И. Головей, И. Ю. Роман,
А. И. Коваленко

Монокристаллы пираргирита (Ag_3SbS_3), как и прустита, обладают рядом необычных физических свойств, а также являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике, акустике, квантовой электронике, что и обуславливает в настоящее время их всестороннее исследование. Изучению же температурной зависимости фундаментального поглощения в этих кристаллах посвящено всего несколько работ [1, 2], некоторые результаты которых противоречивы. В [1], например, показано, что при больших коэффициентах поглощения K имеют место прямые разрешенные переходы, тогда как при $K \approx 0 - 350 \text{ см}^{-1}$ — непрямые переходы. Причем ход спектральной зависимости K в температурной области 77—300 К существенно не изменяется. Однако в [2] приводятся данные, свидетельствующие о том, что такое изменение имеет место при $T \approx 150 \text{ К}$ и только для E (вектор напряженности электрического поля световой волны) параллельно C (оптическая ось кристалла), из чего делается вывод об изменении типа зона-зонных переходов. Авторы считают, что при этом скачком изменяется пороговое значение энергии прямых переходов, что может свидетельствовать о существовании в монокристаллах пираргирита фазового перехода I рода. Однако, это не подтверждается другими независимыми измерениями, хотя особенности некоторых физических свойств в этой температурной области наблюдались [3, 4]. Все это свидетельствует о том, что нет единой точки зрения относительно типа междузонных переходов в монокристалле пираргирита и особенностей их поведения при изменении температуры от 300 до 80 К. Для выяснения этих вопросов были проведены детальные температурные исследования края поглощения монокристаллов пираргирита в поляризованном свете при больших K .

Исследования проводились на монокристаллах пираргирита, выращенных методом Бриджмена. После ориентации слитков на рентгеновской установке из них вырезались плоскопараллельные пластинки так, что оптическая ось C находилась в плоскости образца. Толщина образцов d изменялась от 20 до 30 мкм. Установка для измерения спектров поглощения была собрана на базе монохроматора SPM-2 с фотоэлектрической приставкой (ФЭУ-106). В качестве поляризатора использовалась призма Николя. Спектральная ширина щели составляла 0.001—0.002 эВ. Точ-

ность стабилизации температуры — 0.1 К, скорость охлаждения — 1 град/мин.

Спектры поглощения монокристалла пираргирита толщиной 25 мкм для $E \perp C$ приведены на рис. 1. С понижением температуры край поглощения смещается в коротковолновую область спектра и форма его не из-

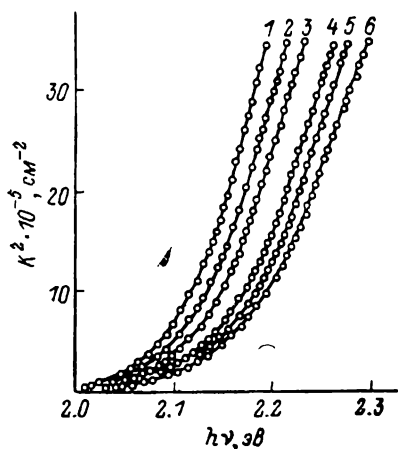


Рис. 1. Спектры поглощения монокристалла пираргирита для света, поляризованного перпендикулярно оси C при различных температурах. T, K : 1 — 300, 2 — 250, 3 — 210, 4 — 150, 5 — 120, 6 — 88.

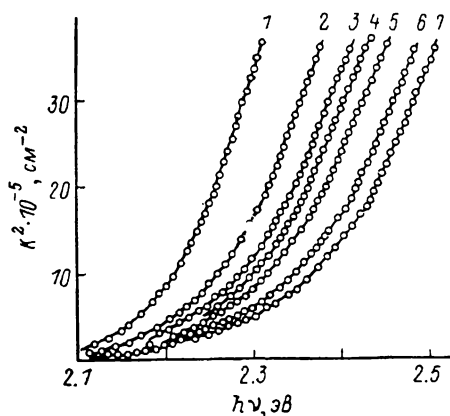


Рис. 2. Спектры поглощения пираргирита для света, поляризованного вдоль оси C при различных температурах. T, K : 1 — 300, 2 — 220, 3 — 182, 4 — 160, 5 — 140, 6 — 97, 7 — 88.

меняется. В случае $E \parallel C$ (рис. 2) при больших коэффициентах поглощения $K \approx 1300-2000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается параллельное смещение края с понижением температуры, а при $K \approx 900-1300 \text{ см}^{-1}$ его форма несколько изменяется. Для окончательного выяснения механизмов, ответственных за электронные переходы в этой области спектра, проводятся дополнительные исследования, о результатах которых будет сообщено в дальнейшем.

Для простых параболических зон спектральная зависимость коэффициента поглощения в случае прямых разрешенных переходов запишется в виде [5]

$$K(h\nu) = A_1 \frac{(h\nu - E_g^{np})^{1/2}}{h\nu}, \quad (1)$$

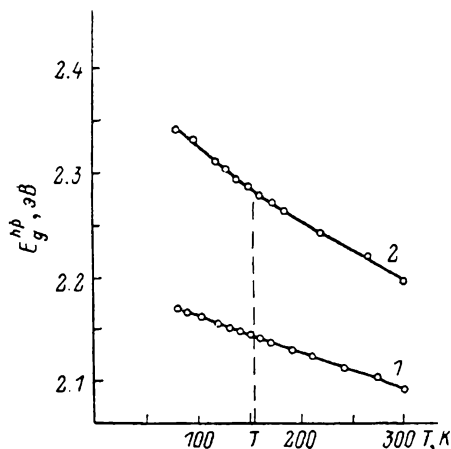


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов.

где $h\nu$ — энергия фотонов, E_g^{np} — ширина прямой энергетической зоны, A_1 — величина, пропорциональная матричному элементу вероятности перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости.

Анализ спектров поглощения показал, что во всем температурном интервале 300—80 К при больших коэффициентах поглощения K экспериментальные точки в координатах K^2 и $h\nu$ ложатся на прямую линию. Это может свидетельствовать о том, что края поглощения пираргирита в этой спектральной области формируются прямыми разрешенными переходами. Экстраполируя экспериментальные кривые $K^2 = A^2 (h\nu - E_g^{np})$

на линейном участке до пересечения с осью $h\nu$, можно определить ширину запрещенной зоны для прямых разрешенных переходов. При $T=300$ К $E_g^{пр} = 2.093$ и 2.195 эВ соответственно для $E \perp C$ и $E \parallel C$. На рис. 3 приведена температурная зависимость $E_g^{пр}$ для света, поляризованного перпендикулярно (кривая 1) и параллельно (кривая 2) оси C . Видно, что величина поляризационного смещения при температуре 300 К составляет $\Delta E_g^{пр} \approx 0.102$ эВ и с понижением температуры существенно увеличивается. Обнаружено (кривая 1), что температурный коэффициент ширины запрещенной зоны для $E \perp C$ не зависит от температуры и равен $(\partial E_g^{пр}/\partial T) \approx 3.396 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, тогда как для $E \parallel C$ при температуре ~ 155 К зависимость $E_g^{пр}(T)$ претерпевает излом, так что $(\partial E_g^{пр}/\partial T)_{T < 155 \text{ К}} \approx 8.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $(\partial E_g^{пр}/\partial T)_{T > 155 \text{ К}} \approx 5.7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Видно, что при $T \sim 155$ К только для света, поляризованного параллельно оси C , коэффициент ширины запрещенной щели испытывает скачок $\Delta(\partial E_g^{пр}/\partial T) \approx 2.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

В монокристаллах пираргирита, как и прустита [8], зона проводимости формируется 5- s -состояниями ионов серебра (Ag^+), а валентная зона — свободными p -функциями атомов серы (S). Причем ионы Ag^+ связаны слабой ионной связью с пирамидами SbS_3 . Катионная подрешетка пираргирита очень подвижная. Поэтому излом на зависимости $E_g^{пр}(T)$ (рис. 3, кривая 2) может свидетельствовать о том, что при этой температуре ($T \approx 155$ К) начинается разупорядочение катионной подрешетки, т. е. ионы серебра перераспределяются между возможными незанятыми положениями в элементарной ячейке. Тот факт, что излом наблюдается только для $E \parallel C$, указывает на преимущественное перераспределение ионов вдоль оси C кристалла.

Мы уже отмечали, что поляризационное смещение для прямых переходов равно ~ 0.102 эВ и с понижением температуры увеличивается, как и в случае монокристаллов прустита. Поэтому объяснение поляризационного смещения расщеплением валентной зоны, обусловленным спин-орбитальным взаимодействием [1], является, на наш взгляд, ошибочным. В этом случае величина $\Delta E_g^{пр}$ не должна сильно зависеть от температуры. Зависимость $\Delta E_g^{пр}$ от температуры может свидетельствовать, что поляризационное смещение связано с расщеплением зоны проводимости на подзоны, близкие по энергии, но разные по симметрии.

Л и т е р а т у р а

- [1] Довгий Я. О., Корольшин В. Н., Мороз Е. Г. Кристаллография, 1971, т. 16, № 5, с. 1043—1044.
- [2] Абгарян Г. А., Мелконян Р. А. УФЖ, 1984, т. 29, № 4, с. 603—604.
- [3] Морозовский Н. В. УХЖ, 1981, т. 47, № 10, с. 1043—1046.
- [4] Беляев А. Д., Гололобов Ю. П., Мачулин В. Ф., Бутко В. И., Роман И. Ю. ФТТ, 1986, т. 28, № 1, с. 197—200.
- [5] Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [6] Буцко Н. И., Крушельницкая Т. Д., Попель А. М. Препринт, ИТФ АН УССР: 131Р, Киев, 1979. 24 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
15 июля 1987 г.