

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ 2H SnS₂

© Г.Б.Дубровский, Н.С.Жданович

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 12 апреля 1995 г.)
В окончательной редакции 26 июня 1995 г.)

Выполнены измерения оптического пропускания кристаллов 2H SnS₂ в области спектра от 0.5 до 25 μm . Из анализа интерференционных картин, записанных на образцах разной толщины, получены спектральные зависимости показателя преломления n и коэффициента отражения R . Определенные таким образом значения коэффициента отражения использовались при вычислениях коэффициента поглощения. Установлено, что форма края основной полосы поглощения 2H SnS₂ характерна для непрямых разрешенных переходов с $E_g = 2.18 \pm 0.02$ eV при участии фонона с энергией около 70 meV. Измерения ИК-пропускания показали наличие основного фононного пика при энергии 69 meV и еще двух более слабых пиков при энергиях 53 и 75 meV.

Лисульфид олова принадлежит к обширному семейству слоистых соединений типа MX₂ (M — металл, X — халькоген), имеющих структуру CdJ₂ (или С-6). Основу структуры этих соединений составляет плотная упаковка гексагональных слоев атомов халькогена, каждый второй слой октаэдрических пустот в которой вдоль оси с кристалла заполнен атомами металла. В результате образуются следующие друг за другом в этом направлении одинаковые «сэндвичи» X–M–X, связь между которыми значительно слабее связи внутри них и носит, по-видимому, ван-дер-ваальсовский характер.

Первые исследования SnS₂ относятся к 60-м годам, однако за прошедшие 30 лет опубликовано немногим более десятка работ по изучению физических свойств этого соединения. Установлено, что кристаллы SnS₂ являются широкозонными полупроводниками с непрямым энергетическим зазором и обладают, как и большинство других ди-халькогенидов, ярко выраженным политипизмом. Ширина запрещенной зоны E_g SnS₂ очень сильно зависит от политипной структуры и изменяется от 0.81 eV для структуры 50H до 3.38 eV для 18R [1], т.е. диапазон изменения E_g в SnS₂ почти в три раза больше, чем в классическом политипном материале — карбиде кремния, в котором он составляет лишь около 0.9 eV [2]. Наиболее распространенным политипом SnS₂ является 2H, выход которого в газотранспортной реакции, по нашим данным [3], составляет не менее 95%. Второе место по распространенности занимает политип 4H. Все другие политипы с более сложной структурой обнаруживаются редко и только среди мелких

кристалликов, измерения электрических и оптических свойств на которых затруднительны. Это объясняет тот факт, что в большинстве исследований SnS_2 даже при отсутствии рентгеноструктурного анализа измеряемые образцы считаются относящимися к модификации 2Н.

Полученные данные о ширине запрещенной зоны 2Н SnS_2 значительно расходятся. Так, из измерений поглощения на краю основной полосы были получены следующие значения E_g : 2.21 [4], 2.07 [5], 2.22 [6], 2.29 [7], 2.12 [8] и 2.17 eV [9]. Из измерений фотопроводимости было определено значение $E_g = 2.34$ eV [10], а электрические измерения дали величину $E_g = 2.18$ eV [1,11]. Эти расхождения могут быть связаны как с различиями в методиках определения E_g , так и с разной политипной структурой образцов или (что еще более вероятно) с наличием прослоек других политипов в тех случаях, когда рентгеноструктурный анализ образцов не проводился.

С целью уточнения данных о ширине запрещенной зоны кристаллов 2Н SnS_2 в данной работе основное внимание уделялось отбору образцов по политипной структуре с помощью рентгеновских методов и тщательному анализу результатов оптических измерений.

1. Эксперимент

Кристаллы SnS_2 выращивались обычным методом газотранспортной реакции с иодом в качестве переносчика в двухзонной горизонтальной печи [3]. Полученные образцы имели вид плоскопараллельных пластинок площадью до 2 cm^2 с совершенными зеркальными поверхностями. Большинство образцов имело золотисто-желтый цвет, однако встречались, в основном среди мелких кристаллов, образцы других цветов: более темные и даже непрозрачные. Было установлено, что кристаллы красноватого и коричневого цветов чаще всего представляют собой сростки политипа 2Н с другими политипными структурами. Для оптических измерений с помощью рентгеноструктурного анализа отбирались наиболее совершенные кристаллы модификации 2Н, не содержащие прослоек других политипов. Все отобранные образцы имели желтый или (при малой толщине) зеленоватый цвет.

Были выполнены измерения спектров пропускания отобранных таким образом кристаллов 2Н SnS_2 в области длин волн от 0.52 до $25 \mu\text{m}$. Измерения проводились на спектрофотометрах Spexord и UR-20 с непрерывной записью спектров и на приборе СФ-4 по точкам. В области прозрачности на всех образцах наблюдались прекрасные интерференционные картины, которые использовались для определения показателя преломления n , а из него коэффициента отражения R .

Для определения порядкового номера N интерференционных полос мы записывали интерференционные картины на образцах разной толщины, начиная с самых тонких ($d \simeq 1 \mu\text{m}$), на которых можно было наблюдать первый порядок интерференции. Последовательное увеличение толщины образцов позволяло проследить смещение интерференционных полос с толщиной и пронумеровать их для всех толщин вплоть до $\approx 100 \mu\text{m}$. Таким образом был получен спектральный ход показателя преломления, представленный на рис. 1. На этом рисунке показана также спектральная зависимость коэффициента отражения R , вычисленного из n .

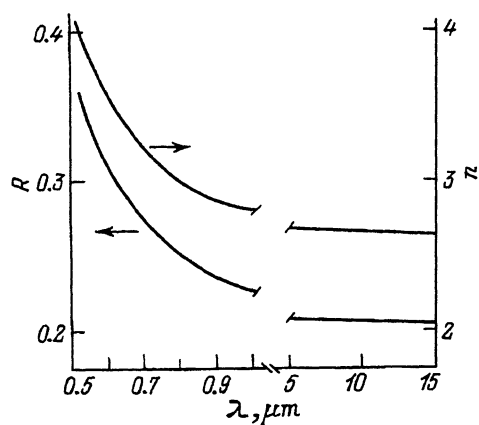


Рис. 1. Спектральные зависимости показателя преломления n и коэффициента отражения R 2H SnS₂, полученные из интерференции.

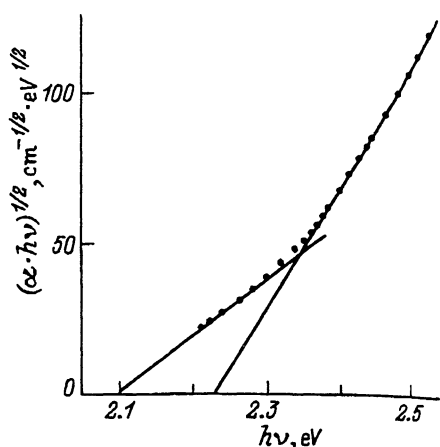


Рис. 2. Зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ в области края основной полосы поглощения для образца 2H SnS₂ толщиной 7 μm .

В приближении одного классического осциллятора дисперсия показателя преломления вблизи края основной полосы поглощения описывается формулой [12]

$$\frac{n_{\infty}^2 - 1}{n^2 - 1} = 1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}, \quad (1)$$

где $\nu_0 = c/\lambda_0$ — собственная частота осциллятора, n_{∞} — показатель преломления при $\lambda \rightarrow \infty$. Для всех измеренных образцов полученные значения n хорошо укладываются на прямые линии в координатах $(n^2 - 1)^{-1}$ в зависимости от λ^{-2} для длин волн от 0.52 до 2 μm . Из этих графиков были получены значения $n_{\infty} = 2.65 \pm 0.05$ и $\lambda_0 \approx 0.4 \mu\text{m}$. Разброс этих значений связан главным образом с погрешностями в определении толщины образцов.

При вычислении коэффициентов поглощения по данным измерений пропускания использовались значения коэффициентов отражения, полученные из интерференции описанным выше способом. Вычисления производились по известной формуле, учитывающей многократные отражения. Полученные таким образом данные по поглощению в области края основной полосы представлены на рис. 2 для образца 2H SnS₂ толщиной около 7 μm .

2. Обсуждение результатов

Полученная нами спектральная зависимость показателя преломления 2H SnS₂ в области длин волн $\lambda > 1 \mu\text{m}$ практически совпадает с данными, приведенными в [5], [6]. В коротковолновой области ($\lambda < 1 \mu\text{m}$) результаты, полученные в этих работах, различаются, при этом полученные нами значения n оказываются близкими к приведенным в [5] и существенно превышают данные работы [6]. Вероятно, эти расхождения обусловлены различным политипным составом исследованных образцов.

Форма края основной полосы поглощения, как известно, определяется механизмом переходов. В опубликованных работах нет единого мнения о механизме переходов в 2H SnS₂. Полученные нами данные по поглощению на краю основной полосы хорошо описываются зависимостью

$$\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g \pm E_{ph})^2, \quad (2)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны и E_{ph} — энергия фонона. Как видно из рис. 2, на котором представлена зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$, в спектре края 2H SnS₂ в этих координатах наблюдаются два отчетливых прямолинейных участка, первый из которых можно сопоставить переходам с поглощением, а второй — с испусканием фонона. Такая зависимость характерна для непрямых разрешенных переходов между параболическими зонами, плотность состояний в которых $N(E) \sim E^{1/2}$ [13]. Нам представляется маловероятным выдвинутое в [6] предположение о двумерности плотности состояний в 2H SnS₂, поскольку эта структура является базисной для этого материала, т.е. в ней отсутствуют какие-либо сверхструктурные возмущения.

Из данных рис. 2 ширина запрещенной зоны 2H SnS₂ определяется точкой на оси абсцисс, лежащей посередине между точками пересечения этой оси двумя указанными прямыми. Усредняя по всем измеренным образцам, мы получаем величину $E_g = 2.18 \pm 0.02$ eV, совпадающую с результатами электрических измерений [1,11] и близкую к последнему из опубликованных значений, полученных из оптических измерений, $E_g = 2.17 \pm 0.01$ eV [9].

Расстояние между точками пересечения оси абсцисс двумя прямыми зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ характеризует удвоенную энергию фонона, принимающего участие в процессе непрямых переходов. Таким образом, из данных рис. 2 мы получаем оценку энергии фонона $E_{ph} = 70$ meV. Поскольку все измерения проводились при нормальном падении света на образец, т.е. при поляризации света $\mathcal{E} \perp c$, это может быть продольный оптический фонон LO .

Ранее лишь в одной работе из измерений фотолюминесценции были определены фононы с такими высокими энергиями, а именно $LO_1 = 62$ meV и $LO_2 = 70$ meV [9]. Во всех остальных работах приводятся значительно более низкие энергии оптических фононов в 2H SnS₂. Так, анализ спектров отражения SnS₂ в далекой ИК-области, выполненный в [14], дал энергии двух оптических фононов, равные 39 и 44 meV, а из измерений спектров рамановского рассеяния были получены значения 25 и 44 meV [15]. Такие же низкие значения энергии оптических фононов (от 20 до 39 meV) были получены в [16] для структур 4H и 6H SnS₂ из измерений фотолюминесценции при гелиевых температурах. Из рассмотрения авторами этой работы схемы образования фоновнного спектра указанных политипов, основанной на представлениях о сверхрешетке, следует, что энергия LO -фонона в 2H SnS₂ должна быть равна 39 meV.

При анализе фононов с низкими энергиями обычно используются модели, учитывающие взаимные колебания атомов соседних слоев (сандвичей). В то же время было показано [17], что энергии фононов, отражающих колебания соседних атомов внутри каждого слоя, значительно превышают энергии межслойных колебаний. Это позволяет предположить, что фононы с энергиями около 70 meV соответствуют внутренним колебаниям в слоях (скорее всего, колебаниям октаэдрических связей Sn-S).

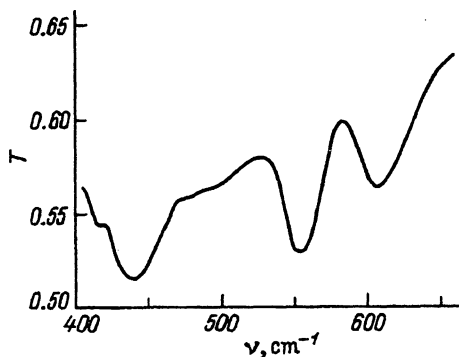


Рис. 3. Спектр пропускания образца 2H SnS₂ толщиной около 100 μm в ИК-области спектра от 15 до 25 μm.

Мы предприняли попытку прямого обнаружения полос поглощения, обусловленных этими высокоэнергичными фононами. С этой целью были выполнены измерения оптического пропускания наиболее толстых ($\approx 100 \mu\text{m}$) образцов 2H SnS₂ в области спектра от 15 до 25 μm. Результаты измерений на одном из таких образцов показаны на рис. 3. Из этих данных видно, что имеются три довольно слабых полосы поглощения с энергиями 53, 69 и 75 meV. Наиболее интенсивной из них является полоса с энергией 69 meV, отчетливо проявляющаяся во всех измеренных образцах. Ранее широкая бесструктурная полоса поглощения в области 16–20 μm наблюдалась также в [4], но никаких предположений о ее природе высказано не было. Значение 69 meV хорошо согласуется с приведенной выше оценкой энергии LO-фонона, полученной из анализа формы края основной полосы поглощения, а также с энергией LO₂-фонона, определенной в [9].

Авторы выражают свою признательность А.В.Голубкову и А.В.Прокофьеву за выращивание кристаллов SnS₂, Т.Б.Жуковой и А.С.Колосовой за проведение рентгеноструктурного анализа образцов, а также Н.Н.Нестеровой за помощь в проведении оптических измерений.

Список литературы

- [1] Acharya S., Srivastava O.N. Phys. Stat. Sol. (a) **65**, 717 (1981).
- [2] Choyke W.J. Mat. Res. Bull. **4S**, 141 (1969).
- [3] Голубков А.В., Дубровский Г.Б., Прокофьев А.В. ФТТ **36**, 9, 2666 (1994).
- [4] Greenaway D.L., Nitsche R. J. Phys. Chem. Sol. **26**, 9, 1445 (1965).
- [5] Domingo G., Itoga R.S., Kannewurf C.R. Phys. Rev. **143**, 2, 536 (1966).
- [6] Lee P.A., Said G., Davis R., Lim T.H. J. Phys. Chem. Sol. **30**, 12, 2719 (1969).
- [7] Powell M.J. J. Phys. **C10**, 15, 2967 (1977).
- [8] George J., Joseph K.S. J. Phys. **D15**, 6, 1109 (1982).
- [9] Shibata T., Kambe N., Miranushi Y., Miura T., Kishi T. J. Phys. **D23**, 6, 719 (1990).
- [10] Patil S.G., Tredgold R.N. J. Phys. **D4**, 5, 718 (1971).
- [11] Acharya S., Srivastava O.N. Phys. Stat. Sol. (a) **56**, 1, K1 (1979).
- [12] Walton A.K., Moss T.S. Proc. Phys. Soc. **81**, 3, 509 (1963).
- [13] McLean T.P. Progr. in Semicond. **5**, 55 (1960).
- [14] Lucovsky G., Mikkelsen J.C., Liang W.Y., White R.M., Martin R.M. Phys. Rev. **B14**, 4, 1663 (1976).
- [15] Smith A.J., Meek P.E., Liang W.Y. J. Phys. **C10**, 8, 1321 (1977).
- [16] Горбань И.С., Губанов В.А., Орленко В.Ф. ФТТ **23**, 1, 126 (1981).
- [17] Zallen R., Slade M. Phys. Rev. **B9**, 4, 1627 (1974).