

Спектры пропускания инфракрасного излучения в TiS_3 : край фундаментального поглощения, фононы и экситоны¹⁾

К. Н. Болдырев⁺, Е. В. Мостовщикова*, А. Н. Титов*, В. Я. Покровский^{× 2)}, И. Г. Горлова[×]

⁺Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

[×]Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 июня 2024 г.

После переработки 9 сентября 2024 г.

Принята к публикации 9 сентября 2024 г.

Исследованы спектры пропускания инфракрасного и видимого излучения монокристаллическими вискерами TiS_3 при разных поляризациях света в диапазоне температур от комнатной до гелиевой. Определены абсолютные значения коэффициента поглощения. В области дальнего инфракрасного излучения наблюдались неизвестные ранее фононные моды. Изучена зависимость ширины запрещенной зоны \mathcal{E}_g от температуры и показано, что \mathcal{E}_g увеличивается на 50 мэВ при охлаждении от 300 до 5 К. Сравнение спектров, снятых при разных направлениях поляризации, указывает на анизотропию оптической щели. Ниже ~ 150 К обнаружен пик поглощения с энергией 1.28 эВ, который объясняется возбуждением экситонов.

DOI: 10.31857/S0370274X24100164, EDN: NQACFO

Трихалькогениды с общей формулой MX_3 , где М – переходные металлы IV группы – Ti, Zr, Hf, а X = S, Se, Te, исследуются с 1960 гг. [1–4]. Эти соединения интересны своей анизотропной структурой, которую можно назвать и слоистой, и квазиодномерной. Атомные слои, параллельные плоскости ab в этих материалах, соединяются друг с другом за счет сил ван дер Вальса. Внутри слоев цепочки атомов металла параллельные оси \mathbf{b} , изолированные друг от друга атомами халькогена, определяют направление наибольшей проводимости. Особенности структуры проявляются в анизотропии физических свойств. В частности, наблюдается анизотропия зонной структуры и характеристик носителей заряда. Соответственно, электрические, оптические, тепловые и фононные свойства этих материалов различны в разных направлениях кристалла, в том числе, в плоскости слоев.

Трисульфид титана (TiS_3) имеет оптическую ширину запрещенной зоны \mathcal{E}_g около 1 эВ [1, 5, 6], приблизительно как в кремнии. При этом температурные зависимости сопротивления и холловской концентрации носителей [7, 8] характеризуются энергией активации 35–40 мэВ, соответствующей энергии

донорного уровня [1, 5, 9, 10]. Таким образом, TiS_3 представляет собой полупроводниковый материал n -типа.

Сильно анизотропные электронные [11–13] и оптические [14–17] свойства, нелинейная проводимость [11, 18], возможность перестройки электронного спектра за счет эффекта поля [19–21], делают TiS_3 перспективным материалом для электронных и оптоэлектронных устройств [22]. TiS_3 способен поглощать свет в диапазоне от видимого до ближнего инфракрасного (ИК). Согласно расчетам [23] ширина запрещенной зоны TiS_3 практически не зависит от толщины, т.е. от количества слоев в исследуемом образце. На зонную структуру TiS_3 могут влиять деформация, особенно в направлениях в плоскости ab [23–25], и морфология кристалла: свойства нитевидных и плоских монокристаллов могут существенно отличаться [22]. Вместе с тем, на сегодняшний день энергетическая структура TiS_3 изучена недостаточно. Так, не исследованы состояния в области края зоны проводимости, в том числе – донорный уровень, не установлено, является ли TiS_3 прямозонным полупроводником.

В работе [14] исследована анизотропия в плоскости ab электрических и оптических свойств плоских монокристаллов TiS_3 толщиной в несколько атомных слоев. Показано, что спектры комбинационного рассеяния зависят от направления поляризации

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

излучения, как падающего, так и детектируемого. Наблюдается также сильный линейный дихроизм [14, 16, 26, 27] – зависимость оптического поглощения от кристаллографической ориентации материала по отношению к направлению поляризации падающего света. Величина дихроизма намного превышает значения, наблюдаемые в черном фосфоре – материале, перспективном для электроники и оптоэлектроники [28, 29]. В рассчитанных теоретически и полученных экспериментально спектрах [14, 26, 27] рост поглощения при направлении электрического поля $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ начинается при меньших энергиях фотона и происходит резче, чем при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$. Эти результаты указывают на анизотропию щели в TiS_3 , хотя авторы [14, 26, 27] анизотропию щели в явном виде не отмечают.

Исследования спектров отражения и поглощения трисульфида титана достаточно обширны (к предыдущим ссылкам добавим [30, 31]), однако все исследования проводились только вблизи комнатной температуры. Кроме того, за исключением недавней работы [26], исследований в поляризованном излучении не проводилось.

Для анализа фононной системы в основном рассматривались спектры комбинационного рассеяния и отражения [3, 4]. В настоящей работе исследуются спектры пропускания в дальней ИК области, дающие информацию об оптических фононах, их анизотропии и температурной эволюции. Также исследованы спектры пропускания в ближней ИК и видимой области, позволяющие определить форму края фундаментального поглощения и изучить другие состояния в этой области энергий.

Особый интерес к исследованию энергетической структуры TiS_3 связан с многочисленными указаниями на фазовый переход в коллективное состояние в этом квазиодномерном полупроводнике [18, 32]. Ряд особенностей проводимости [11], магнитотранспорта [8, 13] и эффекта поля [20] при $T \sim 50$ К указывает на возникновение коллективного состояния типа волны зарядовой плотности (ВЗП) [33]. Нелинейная проводимость, которая наблюдается ниже 50 К и резко возрастает при $T \leq 15$ К, может быть связана со скольжением ВЗП. Другим объяснением аномалий может быть формирование экситонного изолятора (переход Келдыша–Копаева) [34, 35], возможность которого в TiS_3 обсуждалась в [11, 36–38]. Хотя величина щели в TiS_3 , 1 эВ, явно велика по сравнению с энергией экситона, в [38] высказано предположение, что энергию экситона правильно сравнивать с энергией ионизации донорного уровня, 35–40 мэВ (возможно, минизоны [10]). Поэтому актуальность настоящей работы связана так-

же с исследованием спектров пропускания в области края фундаментального поглощения в температурном интервале, включающем область предполагаемого перехода.

Монокристаллические образцы TiS_3 были выращены методом газотранспортных реакций с использованием в качестве исходной шихты TiS_2 и избытка серы [39]. Кристаллы имеют вид ограниченных лент длиной несколько миллиметров, шириной до 500 мкм. Элементный состав с использованием просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G² 30 Twin был определен как $\text{TiS}_{3.0 \pm 0.2}$, т.е. в пределах погрешности соответствует стехиометрии.

Рентгенограмму порошка, полученного измельчением кристаллов, удалось индиферировать в пространственной группе P21/m (моноклинная сингония) с постоянными решетками $a = 4.966$; $b = 3.405$; $c = 8.801$; $\beta = 97.38$. Эти данные хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе [JCPDS-ICDD15-0783] и [2, 19, 40]. Структурные исследования наших монокристаллов свидетельствуют о возможном присутствии в них двойников, однако двойникование в TiS_3 не влияет на ориентацию осей a и b [41, 42], вдоль которых был направлен вектор \mathbf{E} при исследованиях в поляризованном излучении.

Были исследованы спектры пропускания в дальней и средней ИК области в диапазоне 40–700 см^{-1} (энергия фотона $\mathcal{E} = 5\text{--}90$ мэВ, длина волны 250–14 мкм) при температурах 10 и 300 К, а также в ближней ИК и видимой области 3300–16000 см^{-1} (420–1900 мэВ, 3–0.65 мкм), в области края фундаментального поглощения. Измерения были проведены как в неполяризованном, так и в линейно-поляризованном свете. Использовался всеволновой вакуумный фурье-спектрометр высокого разрешения Bruker IFS 125 HR. Для дальней ИК области в качестве детектора излучения использовался пироприемник DTGS, а в качестве источника излучения – глобар. Для ближней ИК и видимой области в качестве приемника использовались соответственно высокочувствительный InGaAs и охлаждаемый жидким азотом InSb, а в качестве источника – галогенная лампа. Для поляризации излучения в дальней ИК области спектра применялся проволочный поляризатор, а в ближнем ИК и видимом диапазонах – призма Глана–Тейлора с автоматизированной сменой угла.

Для охлаждения образца вплоть до $T = 4$ К применялся криостат замкнутого гелиевого цикла CryoMech PT403 с термоконтроллером LakeShore 335 и диодным датчиком температуры. Точность установки и регистрации температуры составляла ± 0.5 К во всем температурном диапазоне.

Были исследованы 3 образца шириной примерно 300 мкм, толщиной $d = 7 \pm 1$ мкм (образец # 1), $d = 6 \pm 1$ мкм (образец # 2), $d = 9 \pm 0.5$ мкм (образец # 3).

Получены спектры пропускания TiS_3 в дальней ИК области. Детали измерений приведены в качестве дополнительных материалов (см. рис. S1 и табл. S1). Спектры пропускания приведены на рис. S1. Наблюдается ряд полос поглощения на оптически активных фоновых. Они перечислены в табл. S1. В спектрах пропускания кроме минимумов, связанных с фоновыми полосами, о которых ранее сообщалось в литературе, обнаружены дополнительные неглубокие минимумы при частотах $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 375 \text{ см}^{-1}$. По-видимому, это неизвестные ранее фоновые моды. При понижении температуры от комнатной до 10 К (рис. S1b) заметно сужение фоновых полос и дополнительных минимумов. Значительных изменений в спектре, которые могли бы указывать на структурный фазовый переход, не обнаружено.

Особо отметим глубокий минимум пропускания при 326 см^{-1} . В области этого минимума пропускание падает почти на порядок сильнее, чем в области других минимумов (рис. 1). Как видно из табл. S1, этот минимум вызван мощными фононами ТО с частотой 320 см^{-1} и LO с частотой 340 см^{-1} . Поскольку положение минимума соответствует энергии 40 мэВ, что близко к энергии активации концентрации электронов, $n(T)$ в TiS_3 [7, 8], в этой области энергий можно ожидать поглощение на электронах при возбуждении их в зону проводимости с примесного уровня: согласно [1, 9], этот уровень находится на $\sim 40 \text{ мэВ}$ ниже ее дна. Однако на фоне столь сильного фоновонного поглощения электронный вклад выделить трудно.

На рисунке 1 также четко виден минимум пропускания на частоте 221 см^{-1} . В дополнительных материалах показано, что поглощение в этой области можно объяснить фононами (ТО-колебание с частотой около $215\text{--}220 \text{ см}^{-1}$, LO – около 225 см^{-1}), однако однозначного вывода о природе этого провала мы пока сделать не можем.

Перейдем к спектрам пропускания в ближней ИК области. На рисунке 2а показаны спектры пропускания t монокристалла TiS_3 в зависимости от энергии кванта, $t(\mathcal{E})$, измеренные в неполяризованном свете в области края фундаментального поглощения TiS_3 при различных температурах. Уменьшение пропускания с ростом энергии в области 1.1–1.2 эВ связано с приближением к краю фундаментального поглощения. Видно, что понижение температуры приводит к сдвигу края поглощения в сторону больших энергий.

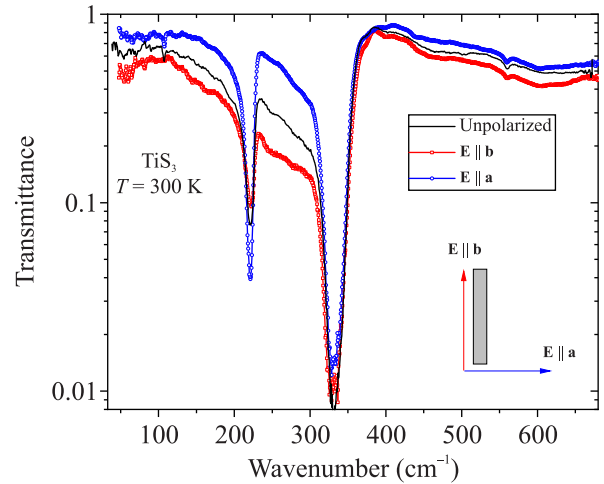


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры пропускания монокристалла TiS_3 # 1 при $T = 300 \text{ К}$ в неполяризованном и в линейно-поляризованном свете (см. рис. S1a), представленные в полулогарифмическом масштабе

Для более точного определения ширины запрещенной зоны из данных оптического пропускания была рассчитана оптическая плотность $D \equiv \ln(1/t)$. Поскольку $t \approx (1 - R)e^{-\alpha d}$, а коэффициент отражения R близок к 0.1 и слабо меняется в интервале 500–1000 нм [30], пренебрегаем им по сравнению с единицей и получаем обычное в таком приближении выражение $D \approx \alpha d$.

На рисунке 2b показаны рассчитанные из спектров $t(\mathcal{E})$ зависимости $D(\mathcal{E})$. На правой оси показаны соответствующие значения α . Из рисунка 2b также виден сдвиг кривых в сторону высоких энергий с понижением температуры, отражающий рост запрещенной зоны. Вблизи края поглощения при температурах 200 и 300 К заметно небольшое “плечо” при 1.23 и 1.25 эВ соответственно. Ниже 200 К в этой области появляется узкий интенсивный пик с максимумом при 1.28 эВ, который может быть связан с экситонами [17, 43]. В целом, с понижением температуры щель становится “жестче”, т.е. край поглощения становится резче.

Для более детального изучения анизотропных оптических свойств и зонной структуры спектры пропускания были измерены в линейно поляризованном свете как при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, так и при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$. На рисунке 3 показаны спектры оптической плотности при $T = 5 \text{ К}$ (а) и $T = 300 \text{ К}$ (б) в линейно поляризованном свете. Видно, что положение края поглощения, а также вид спектров оптической плотности $D(\mathcal{E})$, зависят от направления поляризации света и при комнатной температуре, и при $T = 5 \text{ К}$. Для поляризации, параллельной металлическим цепочкам ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$), край

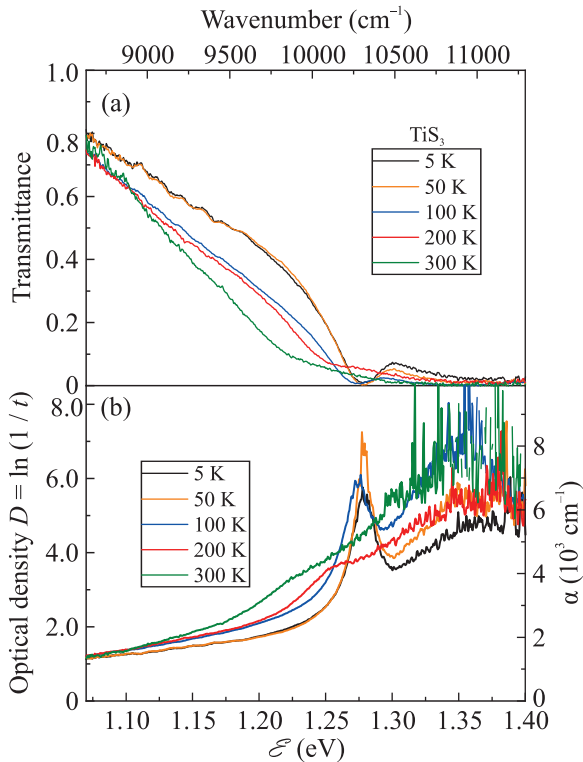


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры пропускания (a) и оптической плотности (b) в неполяризованном свете монокристалла TiS_3 #1 при температурах от 300 до 5 К. На правой оси приведены соответствующие значения коэффициента поглощения

гораздо резче, а рост $D(\mathcal{E})$ для энергий выше края фундаментального поглощения происходит гораздо быстрее. Аналогичные изменения в спектре поглощения при смене направления поляризации недавно наблюдались авторами [26] при комнатной температуре. Отметим также качественное сходство наблюдаемых нами спектров и их зависимости от направления \mathbf{E} с расчетными [14, 15, 26, 27], хотя в работах [14, 27] край поглощения находится заметно выше по энергии.

Для определения типа межзонных переходов спектры (рис. 2b, 3) были перестроены в виде графиков Тауца [44] (см. дополнительные материалы, рис. S2). Анализ спектров, полученных в естественном излучении, указывает на то, что непрямой характер переходов более вероятен. В то же время анализ спектров в поляризованном излучении приводит к неоднозначным результатам. Добавим, что авторам предыдущих работ, в которых рассматривался характер межзонных переходов в TiS_3 [5, 6, 12, 16, 19, 23, 27, 30, 31, 45–51], также не удалось определить, является ли TiS_3 прямозонным полупроводником.

Хотя метод графика Тауца не позволил установить характер межзонных переходов, мы попытались с его помощью определить значения \mathcal{E}_g . Если переходы прямые, для $\mathbf{E}||\mathbf{a}$ оценки дают $\mathcal{E}_g \sim 1.1$ эВ при комнатной температуре и 1.18 эВ при 5 К. Для $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ получено $\mathcal{E}_g \sim 0.98$ эВ при 300 К и 1.02 эВ при 5 К. Если переходы непрямые, соответствующие значения – 0.91 и 0.96 эВ.

По-видимому, недостаточная точность метода Тауца в нашем случае связана с размытием края щели, а также с близостью к нему донорного уровня (минизоны) и экситонной линии. Благодаря этим факторам оценки \mathcal{E}_g , приведенные выше, могут оказаться заниженными. Наиболее существенная ошибка в величине \mathcal{E}_g может возникнуть при $\mathbf{E}||\mathbf{a}$, если поглощение вблизи $\mathcal{E} = 1.28$ эВ связано с возбуждением экситонов. Если же край поглощения определять по началу резкого роста D , величину щели при $\mathbf{E}||\mathbf{a}$ можно оценить как 1.4–1.5 эВ (рис. 3a), т.е. существенно выше, чем при $\mathbf{E}||\mathbf{b}$. Таким образом, наши экспериментальные данные указывают на различие значений \mathcal{E}_g для направлений поляризации вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{b} , так же как и результаты работ [14–16, 26, 27]. Аналогичным образом различаются и спектры фотопроводимости (при 77 К) [47].

Вне зависимости от интерпретации спектров поглощения наблюдается рост \mathcal{E}_g примерно на 50 мэВ при понижении температуры от 300 К до 5 К.

Отдельно обсудим результаты исследования пропускания, указывающие на возникновение экситонных состояний. Как видно из рис. 2 и 3, изменение спектров пропускания и оптической плотности с понижением температуры не сводится просто к уменьшению размытия края поглощения и сдвигу его вверх по энергии. Ниже 200 К появляется пик поглощения с энергией 1.28 эВ. Логично связать этот пик с возбуждением экситонов [6, 43, 47]. Из спектров $D(\mathcal{E})$ видно, что амплитуда пика существенно зависит от направления поляризации (рис. 3). Наибольшей амплитуды пик достигает при $\mathbf{E}||\mathbf{a}$. На рисунке 4 показана поляризационная зависимость оптической плотности при $T = 5$ К, измеренная на образце #2. В ходе измерений длина волны фиксировалась, и вектор поляризации проходил значения от 0 до 180° . В таком представлении предполагаемый экситонный пик выглядит как узкая красная полоса в районе 10275 cm^{-1} (1.28 эВ). Вертикальность полосы означает отсутствие сдвига пика при вращении вектора поляризации. При $T = 5$ К полоса наиболее четко видна при направлении \mathbf{E} вдоль оси \mathbf{a} . При поляризации $\mathbf{E}||\mathbf{b}$ пик на этом образце полностью исчезает. Таким образом, высота пика опре-

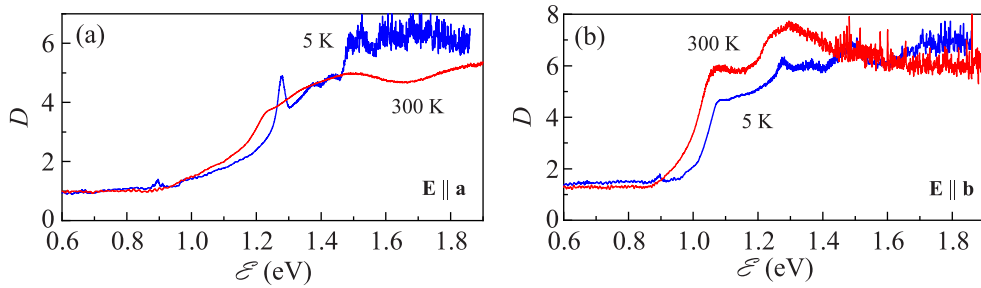


Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры оптической плотности монокристалла TiS_3 # 1, измеренные при $T = 300$ К (красные кривые) и 5 К (синие кривые) в линейно поляризованном свете: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (а) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (б)

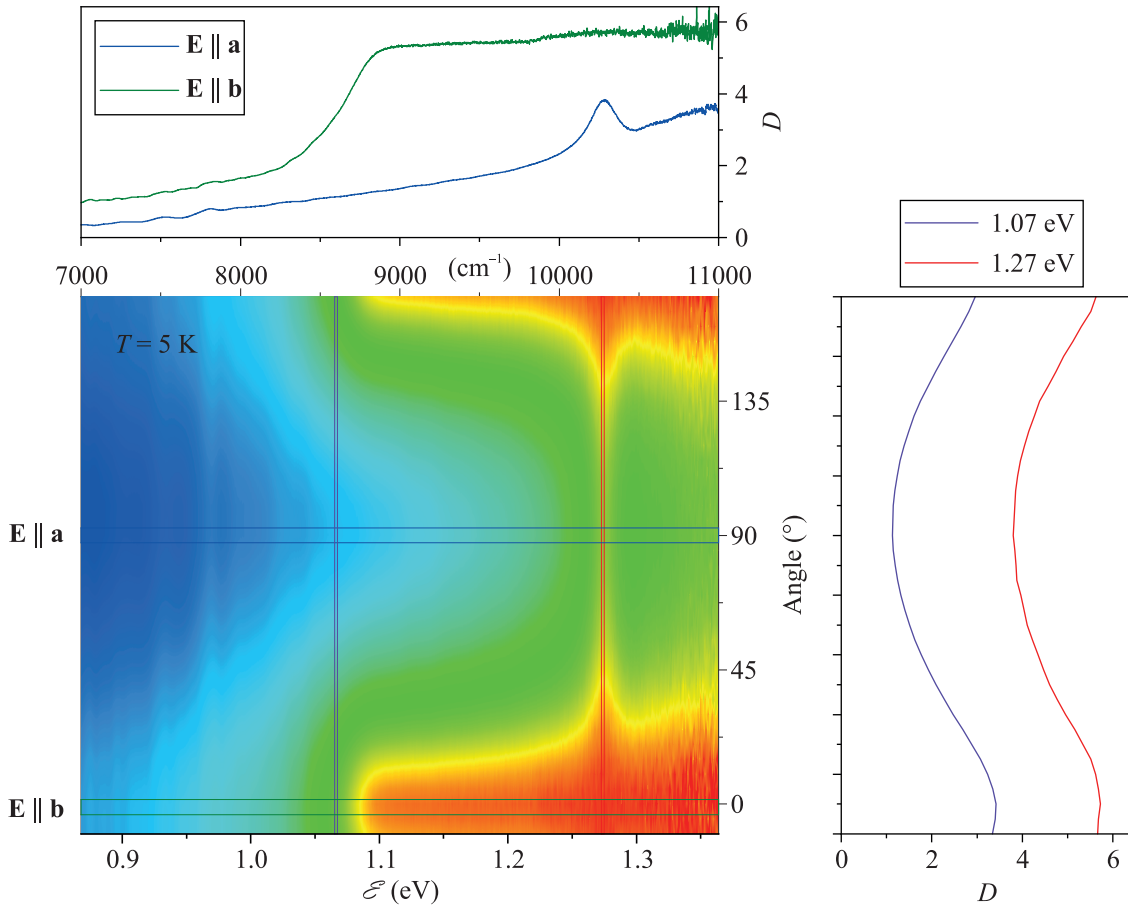


Рис. 4. (Цветной онлайн) Карта оптической плотности монокристалла TiS_3 # 2 при различных направлениях поляризации падающего света (от 0 до 180°) при температуре 5 К. Две горизонтальные линии показывают диапазон усреднения оптической плотности по углам. Сверху – срезы карты интенсивностей. Синий цвет соответствует поляризации поперек вискера ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$), зеленый – вдоль ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$). Шкала энергий общая, приведена в эВ (снизу) и в cm^{-1} (сверху). Справа – угловые зависимости оптической плотности: срезы карты при постоянной энергии при $\mathcal{E} \sim 1.27$ эВ (экситонный пик), и $\mathcal{E} \sim 1.07$ эВ (область края поглощения)

деляется проекцией \mathbf{E} на ось \mathbf{a} . Вероятно, небольшой пик при 1.28 эВ, заметный на рис. 3 при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, связан с неидеальной ориентацией образца # 1 относительно \mathbf{E} .

Считая, что при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ край поглощения находится в области 1.4–1.5 эВ (рис. 3а), приходим к заключе-

нию, что максимум поглощения находится по энергии ниже края щели. Так и должно быть, если пик связан с возбуждением экситонов. В этом случае энергия связи экситона определяется как разность \mathcal{E}_g при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ (1.4–1.5 эВ) и энергии экситонной линии (1.28 эВ), что дает оценку 0.1–0.2 эВ.

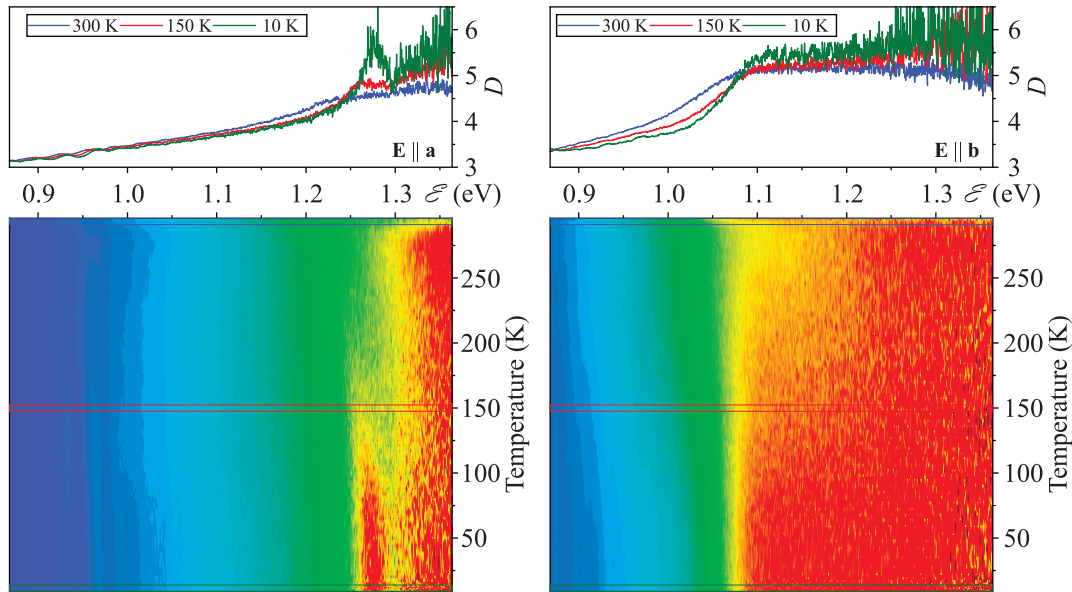


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектры оптической плотности образца # 2 в поляризованном свете при разных температурах. Верхние панели: $T = 300, 150$ и 5 К. Нижние панели: температурные карты оптической плотности монокристалла TiS_3 . Слева: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$. Справа: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$

Авторы работы [43] при расчете спектров поглощения монослоя TiS_3 из первых принципов получили, что положение и интенсивность экситонной полосы зависит от направления линейной поляризации относительно кристаллографических направлений. В случае поляризации параллельной цепочкам ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$), интенсивность существенно (примерно на порядок) выше, чем в перпендикулярном направлении ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$). Согласно [43] отличаются и энергии связи экситонов: для поляризаций электрического поля параллельно осям \mathbf{a} и \mathbf{b} , они равны 0.59 и 0.68 эВ соответственно. Эти расчеты не соответствуют нашим экспериментальным данным, согласно которым экситонный пик наблюдается только для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$.

В работе [6] сообщается о существенно меньшей по сравнению с [43] энергии связи экситона – 0.130 эВ. Эта величина, полученная как разность туннельной и оптической щелей, близка к нашей экспериментальной оценке.

Близкие по энергии пики – $1.23, 1.41$ и 1.34 эВ, в зависимости от толщины образца наблюдались в спектрах фотопроводимости нановискеров TiS_3 при 77 К [47]. Авторы также связали эти пики с возбуждением экситонов. Оценки энергии связи экситонов дали еще меньшие значения, 60 – 70 мэВ. При этом, однако, согласно [47], экситонные пики должны быть четко видны лишь при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$, что явно противоречит нашему эксперименту. В то же время при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ на плоском монокристалле толщиной

200 нм в работе [47] наблюдается небольшой пик фотопроводимости как раз при $\mathcal{E} \sim 1.28$ эВ, однако авторы его не обсуждают.

На наш взгляд, появление экситонов именно при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ имеет простое качественное объяснение. Низкие значения проводимости вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{c} при $T < 200$ К [11] могут свидетельствовать о ее прыжковом характере в направлениях поперек цепочек. Если электрон и дырка находятся на разных проводящих цепочках, их рекомбинация потребует преодоления барьера, и, соответственно, их связанное состояние может быть устойчивым. Для возбуждения такого экситона необходима электромагнитная волна с направлением поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$.

С целью поиска влияния предполагаемых фазовых переходов на поглощение была детально исследована температурная эволюция спектров. На рисунке 5 показаны спектры оптической плотности того же образца, измеренные в поляризованном свете в диапазоне температур 5 – 300 К. Видно, что при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ экситонная полоса становится заметной в районе 150 – 200 К на частоте ~ 10275 cm^{-1} (1.27 эВ). При понижении температуры наблюдается небольшое ее смещение в сторону больших энергий. При этом не видно каких-либо резких изменений в положении, ширине или контрастности полосы в области температур предполагаемых фазовых переходов (15 и 50 К). Примерно при 120 К четко формируется экситонный пик, однако неясно, как он может быть связан с фазовым переходом.

С другой стороны, появление экситонных состояний может приводить к наблюдаемым особенностям транспортных свойств, например, к нелинейной проводимости [52].

Таким образом, нами проведено комплексное исследование оптических свойств монокристаллических вискертов TiS_3 в широком спектральном и температурном диапазоне. В области дальнего ИК излучения наблюдались неизвестные ранее фононные моды.

Из анализа спектров вблизи края поглощения нельзя сделать однозначный вывод о характере межзонных переходов (см. дополнительные материалы). На вид спектров в области края фундаментального поглощения при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ влияние может оказывать донорный уровень (минизона), находящийся на ~ 40 мэВ ниже дна зоны проводимости (либо края подвижности). При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ форма края при низких температурах по существу определяется пиком поглощения при 1.28 эВ, который превращается в широкое “плечо” выше ~ 150 К. С учетом этих оговорок мы оцениваем щель при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ величиной $\mathcal{E}_g \approx 1$ эВ при комнатной температуре. При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ мы считаем, что край поглощения следует определять по началу резкого роста оптической плотности D , что дает $\mathcal{E}_g = 1.4\text{--}1.5$ эВ, т.е. существенно выше, чем при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$.

При понижении температуры до 5 К – значения \mathcal{E}_g возрастают на 40–50 мэВ.

Пик поглощения при 1.28 эВ, наблюдаемый при температурах ниже ~ 150 К, можно объяснить возбуждением экситонов. По нашим оценкам, экситонный уровень оказывается на 0.1–0.2 эВ ниже края щели, что соответствует оценке энергии связи экситона [6]. Интенсивность экситонного пика определяется проекцией электрического поля волны на ось \mathbf{a} кристалла. Возбуждение экситонов именно при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ можно объяснить тем, что при такой поляризации электрон и дырка оказываются на разных проводящих цепочках, т.е. разделены барьером, и их связанное состояние устойчивее, чем в случае возбуждения их на одной цепочке.

При понижении температуры ниже 120 К мы, вплоть до 5 К, не наблюдали значительных изменений в спектрах, указывающих на структурный фазовый переход.

Финансирование работы. Обработка и анализ результатов, а также написание статьи, выполнены В. Я. Покровским при поддержке Российского научного фонда, проект # 22-12-00319. Подготовка кристаллов TiS_3 к исследованиям проводились И. Г. Горловой в рамках Госзадания Института радиотехники и электроники имени

В. А. Котельникова Российской академии наук. Оптические и инфракрасные исследования проводились К. Н. Болдыревым в рамках Госзадания FFUU-2024-004.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. H. G. Grimmeis, A. Rabenau, H. Hann, and P. Neiss, *Z. Electrochem* **65**, 776 (1961) (in German).
2. S. Furuseth, L. Brattas, and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand. A* **29**, 623 (1975).
3. S. Jandl, J. Deslandes, and M. Banville, *Infrared Phys.* **22**, 327 (1982).
4. S. P. Gwet, Y. Mathey, and C. Sourisseau, *Phys. Stat. Sol. (b)* **123**, 503 (1984).
5. H. Yi, T. Komesu, S. Gilbert, G. Hao, A. J. Yost, A. Lipatov, A. Sinitskii, J. Avila, C. Chen, M. C. Asensio, and P. A. Dowben, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 052102 (2018).
6. A. J. Molina-Mendoza, M. Barawi, R. Biele, E. Flores, J. R. Ares, C. Sanchez, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, R. D’Agosta, I. J. Ferrer, and A. Castellanos-Gomez, *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1500126 (2015).
7. E. Finkman and B. Fisher, *Solid State Commun.* **50**, 25 (1984).
8. I. G. Gorlova, S. G. Zybtshev, V. Ya. Pokrovskii, N. B. Bolotina, S. Yu. Gavrilkin, A. Yu. Tsvetkov, and A. N. Titov, *Physica B* **460**, 11 (2015).
9. A. S. Shkvarin, Yu. M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, A. I. Merentsov, and A. N. Titov, *Journal of Structural Chemistry* **55**, 1039 (2014).
10. S. J. Gilbert, H. Yi, T. Paudel, A. Lipatov, A. J. Yost, A. Sinitskii, E. Y. Tsymbal, J. Avila, M. C. Asensio, and P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **126**, 17647 (2022).
11. И. Г. Горлова, С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 281 (2014).
12. J. Dai and X. C. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7572 (2015).
13. И. Г. Горлова, В. Я. Покровский, С. Ю. Гаврилкин, А. Ю. Цветков, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 180 (2018).
14. J. O. Island, R. Biele, M. Barawi, J. M. Clamagirand, J. R. Ares, C. Sanchez, H. S. J. van der Zant, I. J. Ferrer, R. D’Agosta, and A. Castellanos-Gomez, *Sci. Rep.* **6**, 22214 (2016).
15. S. Liu, W. Xiao, M. Zhong, L. Pan, X. Wang, H.-X. Deng, J. Liu, J. Li, and Z. Wei, *Nanotechnology* **29**, 184002 (2018).
16. S. Hou, Z. Guo, J. Yang, Y.-Y. Liu, W. Shen, C. Hu, Sh. Liu, H. Gu, and Z. Wei, *Small* **17**, 2100457 (2021).
17. A. Khatibi, R. H. Godiksen, S. B. Basuvalingam, D. Pellegrino, A. A. Bol, B. Shokri, and A. G. Curto, *2D Mater.* **7**, 015022 (2020).
18. И. Г. Горлова, В. Я. Покровский, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 320 (2009).

19. J. O. Island, A. J. Molina-Mendoza, M. Barawi, R. Biele, E. Flores, J. M. Clamagirand, J. R. Ares, C. Sanchez, H. S. J. van der Zant, R. D'Agosta, I. J. Ferrer, and A. Castellanos-Gomez, *2D Mater.* **4**, 022003 (2017).
20. И. Г. Горлова, А. В. Фролов, А. П. Орлов, В. Я. Покровский, Воей Бу Пай, Письма в ЖЭТФ **110**, 400 (2019).
21. M. Randle, A. Lipato A. Kumar et al. (Collaboration), *ACS Nano* **13**, 803 (2019).
22. N. Tripathi, V. Pavelyev, P. Sharma, S. Kumar, A. Rymzhina, and P. Mishra, *Materials Science in Semiconductor Processing* **127**, 105699 (2021).
23. J. Kang and L.-W. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 14805 (2016).
24. J. Kang, H. Sahin, and F. M. Peeters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27742 (2015).
25. M. Li, J. Dai, and X. C. Zeng, *Nanoscale* **7**, 15385 (2015).
26. S. Ho Suk, S. Nah, M. Sajjad, S. B. Seo, J. Song, N. Singh, and S. Sim, *Adv. Optical Mater.* **11**, 2300370 (2023).
27. Y. Jin, X. Li, and J. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18665 (2015).
28. S. Zhao, B. Dong, H. Wang, H. Wang, Y. Zhang, Z. V. Han, and H. Zhang, *Nanoscale Adv.* **2**, 109 (2020).
29. F. Xia, H. Wang, and Y. Jia, *Nat. Commun.* **5**, 4458 (2014).
30. I. J. Ferrer, J. R. Ares, J. M. Clamagirand, M. Barawi, and C. Sanchez, *Thin Solid Films* **535**, 398 (2013).
31. M. Abdulsalam and D. P. Joubert, *Phys. Status Solidi B* **253**, 868 (2016).
32. M. D. Randle, A. Lipatov, I. Mansaray, J. E. Han, A. Sinitiskii, and J. P. Bird, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 210502 (2021).
33. P. Monceau, *Adv. Phys.* **61**, 325 (2012).
34. Л. В. Келдыш, Ю. В. Копаев, ФТТ **6**, 2791 (1964).
35. W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 439 (1967).
36. I. G. Gorlova, S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, N. B. Bolotina, I. A. Verin, and A. N. Titov, *Physica B* **407**, 1707 (2012).
37. Z. Jiang, Y. Li, Sh. Zhang, and W. Duan, *Phys. Rev. B* **98**, 081408(R) (2018).
38. I. G. Gorlova, S. A. Nikonov, S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, and A. N. Titov, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 153102 (2022).
39. А. С. Шкварин, Ю. М. Ярмошенко, М. В. Яблонских, А. И. Меренцов, А. Н. Титов, ЖСХ **55**, 1095 (2014).
40. S. K. Srivastava and B. N. Avasthi, *J. Mater. Sci.* **27**, 3693 (1992).
41. Н. Б. Болотина, И. Г. Горлова, И. А. Верин, А. Н. Титов, А. В. Аракчеева, Кристаллография **61**, 888 (2016).
42. I. N. Trunkin I. G. Gorlova, N. B. Bolotina, V. I. Bondarenko, Y. M. Chesnokov, and A. L. Vasiliev, *J. Mater. Sci.* **56**, 2150 (2021).
43. E. Torun, H. Sahin, A. Chaves, L. Wirtz, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **98**, 075419 (2018).
44. J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, 2nd ed., Publisher New York, Dover (1975).
45. O. Gorochov, A. Katty, N. Le Nagard, C. Levy-Clement, and D. M. Schleich, *Mater. Res. Bull.* **18**, 111 (1983).
46. I. J. Ferrer, M. D. Macia, V. Carcelen, J. R. Ares, and C. Sanchez, *Energy Procedia* **22**, 48 (2012).
47. Z. Lian, Z. Jiang, T. Wang, M. Blei, Y. Qin, M. Washington, T.-M. Lu, S. Tongay, Sh. Zhang, and S.-F. Shi, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 073101 (2020).
48. J. Wu, D. Wang, H. Liu, W.-M. Lau, and L.-M. Liu, *RSC Adv.* **5**, 21455 (2015).
49. R. Biele, E. Flores, J. R. Ares, C. Sanchez, I. J. Ferrer, G. Rubio-Bollinger, A. Castellanos-Gomez, and R. D'Agosta, *Nano Res.* **11**, 225 (2018).
50. F. Iyikanat, H. Sahin, R. T. Senger, and F. Peeters, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19, 10709 (2015).
51. E. Flores, J. R. Ares, I. J. Ferrer, and C. Sanchez, *Phys. Status Solidi RRL* **10**, 802 (2016).
52. Y. Takahide, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, Sh. Uji, and H. M. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 136602 (2006).