

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 535.341; 535.342; 535.343.2; 538.958

DOI: <https://doi.org/10.30970/eli.13.13>

ВПЛИВ ОДНОВІСНОГО ТИСКУ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО Tl₂S У ДІЛЯНЦІ КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ. І. ЕКСПЕРИМЕНТ

В. Белюх, Б. Павлик, Г. Данилюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
belyukh@electronics.lnu.edu.ua*

Вперше досліджено вплив одновісного тиску ($p||c$) на оптичні властивості монокристалічного Tl₂S у ділянці краю фундаментального поглинання (КФП). Показано, що експоненціальний характер КФП зберігається навіть за умови багатократних і тривалих дій одновісного тиску на зразки Tl₂S. Це дає підстави зробити висновок, що експоненціальна форма КФП у кристалічному Tl₂S не спричинена особливостями взаємодії між шарами у цьому шаруватому напівпровіднику, а зумовлена властивостями самих шарів Tl₂S. З'ясовано, що тривале перебування зразків кристалічного Tl₂S під одновісним тиском (2–3 МПа) призводить до формування дуже виразної додаткової експоненціальної залежності у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП. Експоненціальний характер цієї ділянки спектра поглинання є наслідком утворення неупорядкованої структури дефектів у ван-дер-ваальсових щілинах шаруватого кристала Tl₂S, спричиненого дією одновісного тиску.

Ключові слова: край фундаментального поглинання, правило Урбаха, одновісний тиск, топологічне розупорядкування.

Вступ.

Дослідження властивостей шаруватих кристалів, до яких належить і напівпровідник Tl₂S, важливо, насамперед, з точки зору виявлення і вивчення ефектів, властивих лише низькорозмірним системам [1]. У даному разі мова йде про так звані квазідвовимірні системи. Квазідвовимірність таких шаруватих кристалів зумовлена різними типами хімічного зв'язку у шарах (сильний іонно-ковалентний зв'язок) і між шарами (слабкий ван-дер-ваальсовий зв'язок). Це призводить до того, що електрони у таких кристалах змушені рухатись переважно в площині шару. Власне саме тому шаруваті кристали розглядають як системи зі зниженою розмірністю. З огляду на це ідея використати одновісний тиск уздовж осі c (тобто, перпендикулярно до площини шарів) для дослідження ефектів низькорозмірності в оптичних властивостях шаруватого кристала Tl₂S є цілком логічною. Тому дещо дивує порівняно незначна кількість праць, у яких досліджений вплив саме одновісного тиску на фізичні властивості шаруватих кристалів. Слід зазначити, що вплив тиску на оптичні властивості шаруватих кристалів, наприклад,

таких як GaSe, GaS, InSe, досліджений досить ґрунтовно [2-5]. Однак, всі ці праці стосуються досліджень впливу високого гідростатичного тиску (до 10 ГПа). Це, безперечно, дуже важливі дослідження, але дещо іншого спрямування. Річ у тім, що всебічний гідростатичний тиск не дає змоги виявити настільки виразно ефекти, пов'язані з різними типами хімічного зв'язку в шаруватих кристалах, як це можна зробити за допомогою одновісного тиску. Особливо це стосується шаруватих кристалів пластинчатого типу, до яких належить і кристал Tl₂S. Короткий опис фізичних властивостей кристала Tl₂S і достатньо повний перелік посилань, які стосуються досліджень його властивостей, наведений в [6]. У праці [7] ми уточнили фізичний механізм формування експоненціального КФП у кристалічному Tl₂S, запропонований в [6], і висловили припущення про можливу універсальність такого фізичного механізму для непрямозонних напівпровідників. Інших праць, які б стосувались досліджень оптичних властивостей шаруватого кристала Tl₂S за період з часу публікації [6], ми не знайшли. Вплив тиску на фізичні властивості Tl₂S практично не вивчений. Є лише одна праця [8], у якій представлено результати досліджень впливу одновісної деформації на кристал Tl₂S. Таким чином, наша праця є, можливо, першим дослідженням впливу тиску на оптичні властивості Tl₂S. У першій частині ми представляємо експериментальні результати і даємо їх інтерпретацію в якісному плані.

Методика досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості монокристалічного Tl₂S.

Кристали Tl₂S були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера. Вісь росту знаходилась в площині (0001). Структуру одержаних монокристалів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу на рентгеновському дифрактометрі HZG-4a (випромінювання CuK_α-лінії з довжиною хвилі $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). На підставі одержаних рентгенограм були розраховані параметри гексагональної [$a=b=12,148(4) \text{ \AA}$, $c=18,183(8) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=2323,8(7) \text{ \AA}^3$] і ромбоїдричної [$a=b=c=9,269(5) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=81,878^\circ$, $V=774,6(7) \text{ \AA}^3$] елементарних комірок (див. рис.1 і 2 в [6]). Отримані значення параметрів елементарних комірок є дуже близькими до значень, одержаних у праці [9], яку вважають основним орієнтиром для дослідників структури кристала Tl₂S. Це дає всі підстави стверджувати, що досліджувані нами кристали Tl₂S є структурно досконалими і відповідають стехіометричному складу. Зразки для оптичних досліджень одержували шляхом сколювання кристалів Tl₂S по площині спайності (0001). Поверхні одержаних зразків були доброї якості і ніякої додаткової обробки (механічної чи хімічної) не потребували. Товщина зразків Tl₂S знаходилась в межах 0,02-0,2 мм, а площа – 50-70 мм². Оптичні вимірювання цих кристалів виконували на спектрофотометрі UV3600 Shimadzu і, частково, на значно модифікованому і удосконаленому спектрофотометрі ИКС-12 [10]. Для реалізації поставленого завдання були розроблені спеціальні тримачі зразків з можливістю створювати одновісний тиск. Одновісний тиск перпендикулярно до площини шару ($p||c$) створювали за допомогою однієї чи декількох пружин. Значення тиску вибирали у відповідності з попереднім градуванням пружин. Зразок знаходився між двома кварцовими або скляними пластинками. Як вже було зазначено у праці [6], зразки кристалічного Tl₂S в умовах оточуючої атмосфери досить швидко окислюються, що, здавалось би, унеможливило проведення тривалих оптичних вимірювань одного і того самого зразка. Однак дуже швидко з'ясувалось, що затиснуті між двома, наприклад, кварцовими або скляними пластинками, зразки практично не окислюються завдяки тісному контакту кварцу (скла)

з поверхнею зразка, який і унеможлилював доступ атмосферного повітря до поверхні Tl_2S . Усі вимірювання виконували за однієї початкової установки зразка в тримачі для зразків без жодних змін його положення відносно тримача і, відповідно, без контактів поверхонь зразка з атмосферним повітрям. Зауважимо, що оптичні вимірювання з найменшим натяком на інтерференцію, зумовлену наявністю повітряних прошарків між поверхнею зразка і кварцової (скляної) пластини, припиняли до внесення необхідних коректив. Дослідження впливу одновісного тиску на оптичні властивості шаруватого напівпровідника Tl_2S у ділянці КФП були виконані на декількох зразках. У даній праці представлені результати найбільш тривалої серії оптичних вимірювань зразка № 2-5 (товщина $d=55\pm 1$ мкм).

Результати досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості кристалічного Tl_2S у ділянці КФП та їх обговорення.

Як і у наших попередніх працях [6,7], спектри поглинання, $\alpha(\hbar\omega)$, розраховували на основі експериментально вимірянних спектрів пропускання і відбивання, розв'язуючи таку систему рівнянь [11]:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{(1-R_0)^2 \cdot \exp(-\alpha d)}{1-R_0 \cdot \exp(-2\alpha d)} \\ R = R_0(1+T \cdot \exp(-\alpha d)) \end{array} \right\}, \quad (1)$$

де d – товщина зразка, T і R – експериментально виміряні коефіцієнти пропускання і відбивання відповідно, а R_0 – коефіцієнт відбивання на межі поділу „оточуюче середовище – зразок”. Слід відзначити, що така методика визначення коефіцієнта поглинання α повністю враховує багатократне відбивання електромагнітної хвилі в зразку і, можливо, є найкращою. Однак, на наш погляд, вона має один істотний недолік. Річ у тім, що у цій методиці розрахунок поглинутої зразком енергії електромагнітної хвилі (а відповідно, і коефіцієнта поглинання α) виконують на основі вимірювань інтенсивності відбитої від зразка та інтенсивності пройденної через зразок електромагнітних хвиль. Зрозуміло, що у цьому разі розсіяне електромагнітне проміння автоматично розглядають як поглинуте зразком. Але це не завжди так. Наприклад, у разі часткового дифузного відбивання (розсіяння) поверхнею зразка електромагнітне проміння не поглинається, а розсіюється у навколишнє середовище. Тому за певних умов значення α , розраховане за такою методикою, може бути завищеним.

На рис. 1 показана динаміка зміни спектрів поглинання зразка № 2-5 на першому етапі досліджень. Як і у всіх виміряних зразках монокристалічного Tl_2S форма КФП цього зразка має експоненціальний характер (рис. 1, крива 1), тобто відповідає правилу Урбаха [12]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)}{kT}\right] \quad (2)$$

де k – стала Больцмана; \hbar – стала Планка; α_0 , ω_0 , σ – параметри, які визначають у процесі припасування теоретичних експонент до експериментальних спектрів поглинання.

Одразу ж після вимірювання вихідного (as grown) зразка був створений одновісний тиск $p=1$ МПа і після ≈ 3 годин перебування зразка під цим тиском були виконані вимірювання (рис.1, крива 2). Поступово ми збільшували тиск, довівши його до $p=3$ МПа (рис. 1, криві 3,4). Не аналізуючи поки що можливий фізичний механізм таких змін у спектрі поглинання кристалічного Tl_2S , зазначимо таке: по-перше, форма КФП залишається експоненціальною; по-друге, рівень поглинання у ділянці прозорості матеріалу безпосередньо перед КФП поступово зростає (рис. 1, криві 2, 3, 4).

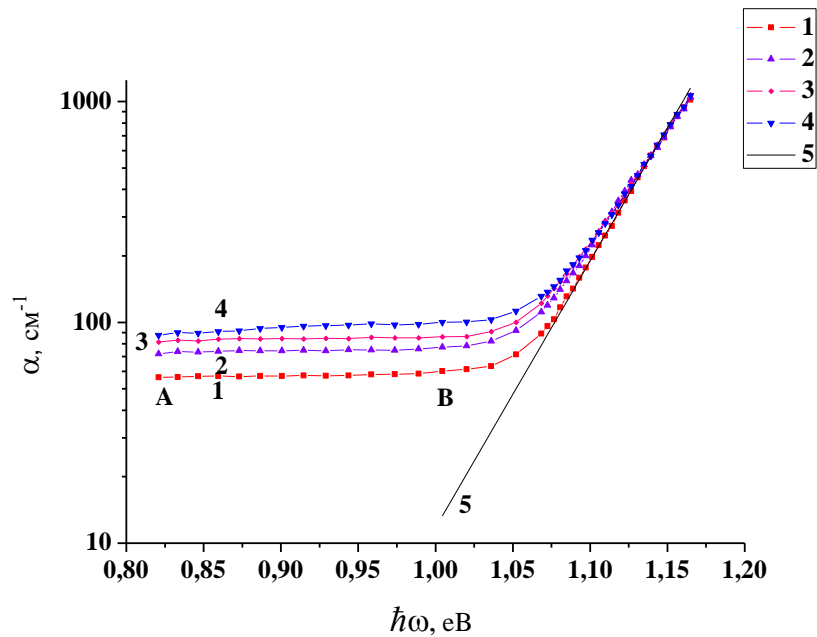


Рис. 1. Динаміка зміни спектра поглинання монокристалічного Tl_2S (зразок № 2-5, товщина $d=55\pm 1$ мкм) під дією одновісного тиску уздовж осі c (перший етап вимірювань):

1 – недеформований вихідний (as grown) зразок, вимірювання виконані за 1 годину після виготовлення зразка; 2 – приблизно після 3-х годин перебування зразка під тиском $p=1$ МПа; 3 – після знаходження зразка під тиском $p=2$ МПа упродовж 1 доби; 4 – зразок перебував під тиском $p=2$ МПа упродовж 6 діб, потім тиск був збільшений до $p=3$ МПа і приблизно після 2-х годин перебування зразка під цим тиском виконані оптичні вимірювання; 5 – теоретична експонента, припасована до експериментальних даних за допомогою приблизно визначених “урбахівських” параметрів α_0 , ω_0 , σ . Для кращого сприйняття інтерпретації результатів вимірювань ділянка прозорості матеріалу безпосередньо перед КФП позначена як АВ.

На другому етапі досліджували динаміку зміни спектра поглинання від часу перебування зразка під тиском (рис. 2). Для цього був створений тиск $p = 2,2$ МПа і через певний час виконували оптичні вимірювання. Легко зауважити, що при цьому змінювався не тільки рівень поглинання у ділянці прозорості, але й форма спектра поглинання саме у ділянці прозорості АВ матеріалу (рис. 2, криві 3, 4, 5). Після закінчення останнього вимірювання (рис. 2, крива 5) тиск на зразок був знятий і одразу

ж виконанні вимірювання. Як бачимо, зразок частково відновив свої властивості, але у ділянці прозорості сформувався додатковий “хвіст” поглинання (рис. 2, крива 6).

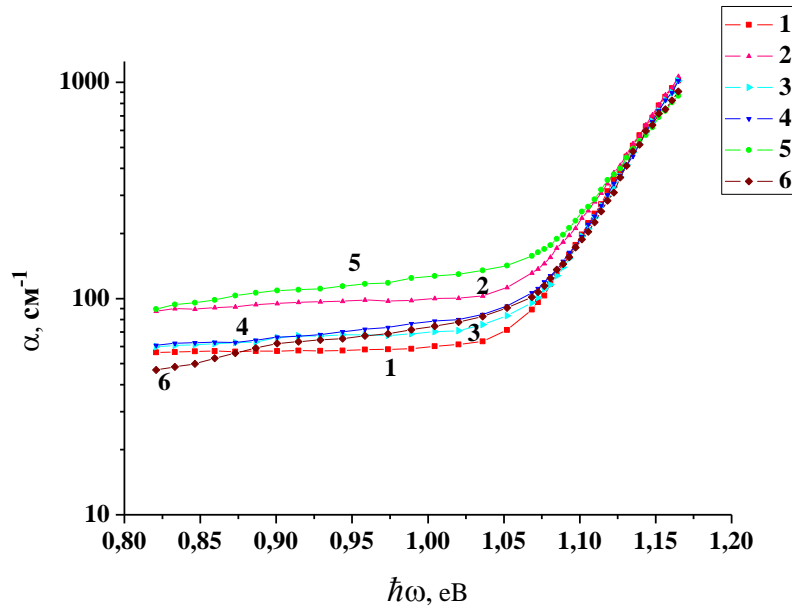


Рис. 2. Динаміка зміни спектра поглинання кристалічного Tl_2S (зразок № 2-5) під дією одновісного тиску уздовж осі c (другий етап вимірювань): 1 – недеформований вихідний (as grown) зразок; 2 – зразок перебував під тиском $p=2$ МПа упродовж 6 діб, потім тиск був збільшений до $p=3$ МПа і приблизно після 2-х годин перебування зразка під цим тиском виконані оптичні вимірювання (крива 4, рис. 1); 3 – тиск зменшений до $p=2,2$ МПа і через добу виконані вимірювання; 4 – через 7 діб після знаходження зразка під тиском $p=2,2$ МПа; 5 – через 20 діб після знаходження зразка під тиском $p=2,2$ МПа; 6 – одразу ж після зняття тиску після останнього вимірювання.

Потім тиск на зразок знову був доведений до рівня $p=2,2$ МПа і через досить тривалі проміжки часу ми виконували оптичні вимірювання зразка, який знаходився під дією одновісного тиску (рис. 3). Результати вимірювань виразно демонструють появу додаткової експоненціальної залежності в спектрі поглинання у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП. Ця експоненціальна ділянка, практично не змінюючи свого нахилу, поступово піднімається при збільшенні часу перебування зразка під тиском (рис. 3, криві 3,4,5). Цікаво те, що навіть після такого тривалого перебування під тиском зразок все ж частково відновлює свої властивості, якщо повністю зняти тиск (рис. 3, криві 6,7). Однак слід зауважити, що форма додаткової експоненціальної ділянки (або додаткового експоненціального “хвоста”) при цьому не змінюється, лише зменшується рівень поглинання у ділянці прозорості матеріалу.

Спочатку проаналізуємо одержані результати в якісному плані. Докладний кількісний аналіз з використанням моделі формування експоненціального КФП [6,7] ми плануємо зробити у другій частині цієї праці. Починаючи аналіз результатів дослідження впливу одновісного тиску на оптичні властивості шаруватого кристала Tl_2S , насамперед, необхідно з’ясувати причину високого рівня поглинання ($\alpha \approx 50-60$ cm^{-1})

у ділянці прозорості навіть вихідного (as grown) зразка (ділянка АВ, крива 1, рис. 1). Одразу ж слід зазначити, що причиною такого високого рівня поглинання не може бути ростова структурна недосконалість досліджуваних кристалів. Як було зазначено вище, результати рентгеноструктурного аналізу вирощених кристалів Tl_2S однозначно вказують на властиву цьому кристалу структуру і стехіометрію.

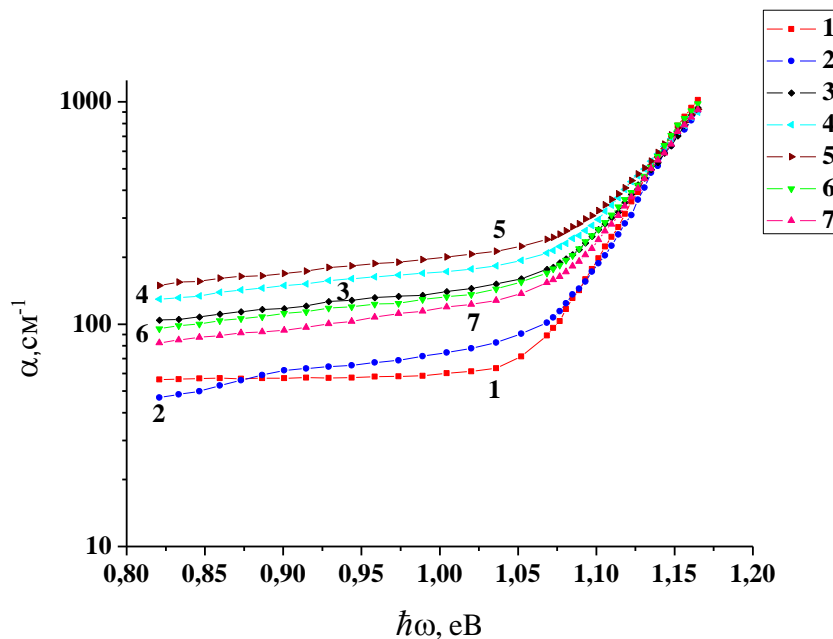


Рис. 3. Динаміка зміни спектра поглинання кристалічного Tl_2S (зразок № 2-5) під дією одноосісного тиску уздовж осі c (третій етап вимірювань): 1 – недеформований вихідний (as grown) зразок; 2 – одразу ж після зняття тиску на другому етапі вимірювань (крива 6, рис. 2); 3 – після вимірювань попереднього спектра тиск доведений до $p = 2,2$ МПа і через 5 діб виконані вимірювання; 4 – через 8 діб знаходження зразка під тиском $p = 2,2$ МПа; 5 – через 11 діб знаходження зразка під тиском $p = 2,2$ МПа; 6 – одразу ж після зняття тиску після останнього вимірювання; 7 – за 2 доби після зняття тиску.

Основною причиною такого високого рівня поглинання ϵ , на наш погляд, властиве кристалу Tl_2S досить сильне топологічне розупорядкування. Як зазначав ще один з перших дослідників структури цього кристала Л. І. Ман [13], кристалічна структура Tl_2S подібна до структури типу анти- CdI_2 ($a = 4,24$ Å, $c = 6,84$ Å), але з приблизно втричі більшими параметрами ґратки a і c . У першому наближенні можна вважати, що атоми Tl займають місця атомів I, а атоми S місця Cd. Автор [13] наголосив на дуже важливій відмінності у структурах CdI_2 і Tl_2S . У CdI_2 атоми I утворюють найщільнішу гексагональну упаковку, у той час як атоми Tl в Tl_2S такої упаковки не утворюють. Гексагональна упаковка атомів Tl відрізняється від ідеальної – вона розтягнута в площині шарів (0001). На це вказує, зокрема, різна віддаль між атомами талію в площині шару (Tl – Tl = 3,52 – 4,35 Å). Іншими словами, октаедри із атомів Tl є у значній мірі спотвореними, а атоми S не знаходяться точно у центрах октаедрів (див. рис.1 у праці

[6]). У вже згадуваній праці [9] також особливий акцент зроблено на тому, що структура Tl_2S відповідає структурі сильно деформованого анти- CdI_2 . Зокрема, якщо в ідеальній структурі міжатомні відстані $Tl - S$ в октаедрах STl_6 повинні бути рівними, то в експериментально визначеній структурі ця відстань змінюється від 2,82 до 3,09 Å, тобто, приблизно на 10%. Ще більший розкид є у значеннях міжатомних відстаней $Tl - Tl$ в октаедрах STl_6 : від 3,52 до 4,61 Å, тобто, приблизно на 30% (!). Отже, на основі структурних досліджень Tl_2S , виконаних, зокрема, у працях [9,13], можна зробити важливий висновок про наявність сильного топологічного розупорядкування у цьому кристалі. Тому, *по-перше*, внаслідок такого топологічного розупорядкування сколота поверхня зразка не є ідеальним відбивачем: частина енергії падаючої електромагнітної хвилі дифузно розсіюється у навколишнє середовище. Очевидно, що за такої методики розрахунку коефіцієнта поглинання α , яку ми використовуємо, його значення буде у цьому разі дещо завищеним навіть тільки з цієї причини (див. попередні пояснення). Зрозуміло, однак, що з огляду на добру якість сколотих поверхонь досліджуваних зразків, цей чинник не може бути основною причиною таких великих значень α в області прозорості. *По-друге*, в об'ємі цього кристала також наявне сильне розсіяння фотонів. Питання про те, як відбувається це розсіяння фотонів потребує окремого розгляду і вивчення. На нашу думку, тут, насамперед, має місце пружне (релеївське) розсіяння фотонів, зумовлене саме топологічним розупорядкуванням кристала Tl_2S . У цьому разі розсіяне електромагнітне проміння має таку ж саму частоту, що і падаюче. Релеївське розсіяння можна безпосередньо спостерігати тільки в такому середовищі, у якому в розташуванні структурних елементів (атомів, молекул) є суттєва хаотичність [14]. Саме така хаотичність і властива структурам з топологічним розупорядкуванням [15]. За умови релеївського розсіяння молекулярна система залишається у фіксованому квантовому стані, а розсіяння зумовлене періодичною деформацією цього стану електричним полем падаючої електромагнітної хвилі [14]. У цьому разі втрата енергії падаючої на зразок електромагнітної хвилі зумовлена саме розсіянням фотонів, а не безпосереднім поглинанням їх у зразку. Але у методиці розрахунку коефіцієнта поглинання, яку ми використовуємо (наголосимо на цьому ще раз!), втрати електромагнітної енергії внаслідок розсіяння відносять до поглинутої зразком енергії. Саме це і є основною причиною високих значень коефіцієнта поглинання α у ділянці прозорості АВ кристала Tl_2S (рис. 1, крива 1).

На початковому етапі досліджень внаслідок слабкості ван-дер-ваальсового зв'язку між шарами дія одновісного тиску призводить до зближення шарів, а також до деякого зсуву їх один відносно одного в площині (0001). Такий ефект є фактично аналогічний зростанню рівня топологічного розупорядкування, а це, відповідно, спричиняє подальше збільшення рівня поглинання у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП (рис. 1, криві 2,3). Допоки ділянка у спектрі поглинання перед КФП залишається майже горизонтальною зростання коефіцієнта поглинання, на нашу думку, відбувається головню внаслідок розсіяння фотонів на порушеннях періодичності кристалічної ґратки, зумовлених як властивим кристалу Tl_2S топологічним розупорядкуванням, так і зближенням шарів і зміщенням їх один відносно одного під дією одновісного тиску. Деформація зразка у цей період є переважно пружною. Такий висновок впливає, на наш погляд, із горизонтальності ділянки спектра поглинання зразка у ділянці прозорості. Річ у тім, що у разі пружної деформації у просторі між шарами (а тим більше, у самих шарах) не виникають дефекти типу обірваних зв'язків, вакансій, міжвузлових атомів,

тобто таких, які створюють додаткові енергетичні стани в забороненій зоні напівпровідника Tl_2S . Пружна деформація призводить лише до зростання топологічного розупорядкування у кристалі. Тому інтенсивність розсіяння електромагнітної хвилі, що падає на поверхню зразка, є приблизно однаковою в усьому спектральному діапазоні безпосередньо перед КФП. Відповідно ділянка АВ у спектрах поглинання, $\alpha(\hbar\omega)$, залишається горизонтальною (рис. 1, криві 1,2,3). Збільшення ж тиску до $p=3$ МПа призводить вже не тільки до збільшення рівня поглинання в області прозорості, але й до зміни форми цієї ділянки спектра (рис. 1, крива 4). Отже, дія одновісного тиску спричинила появу дефектів в просторі між шарами. На цьому етапі це, найвірогідніше, обірвані зв'язки між атомами у ван-дер-ваальсових щілинах. На нашу думку збільшення концентрації таких дефектів призводить до такого ж результату, як і збільшення концентрації домішок: утворенню поблизу дна зони провідності і верхівки валентної зони хвостів густини станів у межах забороненої зони [16]. Оскільки дефекти розподілені у ван-дер-ваальсових щілинах хаотично, то локальна взаємодія може бути слабшою або сильнішою в залежності від концентрації дефектів у певній області кристала. Як підкреслено в [16], ширина забороненої зони, E_g , залишається сталою, але в розподілі густини станів з'являються ділянки з енергіями нижче зони провідності і вище валентної зони, які просторово розділені (див. рис. 1.7 в [16]). Унаслідок подальшої тривалої дії одновісного тиску зростає концентрація дефектів у ван-дер-ваальсових щілинах. Тепер внесок механізму поглинання електромагнітного проміння, зумовленого дефектами у просторі між шарами, стає суттєвим, що і проявляється у формуванні додаткової експоненціальної ділянки в спектрі поглинання у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП (рис. 2, криві 3,4). Оскільки розподіл таких дефектів є хаотичним, то одновісно деформований кристал Tl_2S можна розглядати як напівпровідник, невпорядкований за структурою дефектів. У цьому розумінні для пояснення експоненціальної форми цієї ділянки у спектрі поглинання може бути застосований підхід, розвинутий В.Л.Бонч-Брусевичем та ін. в [17]. Таким чином, зростання рівня поглинання у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП на цьому етапі досліджень зумовлене, на нашу думку, двома основними причинами: 1) зростанням розсіяння внаслідок збільшення топологічного розупорядкування, і 2) зростанням інтенсивності переходів електронів на "дефектні" рівні, які виникають внаслідок зближення і відносного зсуву шарів. Відтак, залежність $\alpha(\hbar\omega)$ у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП можна подати у такому вигляді:

$$\alpha = \alpha_p + \alpha_m \cdot \exp(B \cdot \hbar\omega), \quad (3)$$

де α_p – складова поглинання, яка зумовлена розсіянням внаслідок структурного розупорядкування (цей доданок не залежить від частоти, однак залежить від тиску), α_m і B – коефіцієнти пропорційності, які також не залежать від частоти і залежать від тривалості перебування зразка під тиском. При зменшенні одновісного тиску утворені дефекти вже повністю не "заліковуються" і додаткова експоненціальна ділянка у спектрі поглинання вже не зникає. Тривале перебування зразка під тиском призводить до істотного збільшення рівня поглинання в області прозорості і до появи вже виразної експоненціальної залежності $\alpha(\hbar\omega)$ в області прозорості безпосередньо перед КФП (рис.2, крива 5). Таким чином, експоненціальний характер цієї додаткової ділянки можна пояснити, насамперед, зростанням концентрації дефектів у ван-дер-ваальсових щілинах. За умови повного зняття одновісного тиску на зразок рівень поглинання в області

прозорості суттєво зменшується (рис. 2, крива 6). Зрозуміло, що таке часткове відновлення властивостей зразка зумовлене зникненням пружних деформацій. Однак поява у міжшаровому просторі цілої низки дефектів, які не “заліковуються” навіть при повному усуненні тиску на зразок, зумовлює необоротні зміни в структурі зразка Tl_2S , а відповідно і у його оптичних властивостях. Подальша дія одновісного тиску на зразок уже повністю формує цю додаткову ділянку (рис. 3, криві 3, 4, 5), експоненціальний характер якої зберігається навіть за умови повного усунення тиску (рис. 3, криві 6, 7). Зауважимо, що механізм поглинання фотонів, зумовлений переходами електронів на “дефектні” рівні, наявний і у недеформованому зразку. Однак, з огляду на значно меншу концентрацію дефектів, таке поглинання є набагато менш інтенсивним, ніж у одновісно деформованому зразку, і його внесок у сумарний спектр поглинання є незначним.

Висновки.

Таким чином, результати досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості шаруватого кристала Tl_2S переконливо доводять, що експоненціальний характер КФП зберігається навіть за умови багатократних і тривалих дій одновісного тиску на зразок. Цей експериментальний факт дає змогу зробити такі висновки. По-перше, експоненціальна форма КФП у кристалічному Tl_2S не зумовлена особливостями взаємодії між шарами у цьому шаруватому напівпровіднику. Зокрема, наявність залишкових механічних напружень між шарами чи поява додаткових дефектів у ван-дер-ваальсових щілинах не змінюють експоненціальний характер КФП в Tl_2S . По-друге, “урбахівський” КФП у цьому матеріалі зумовлений властивостями самих шарів Tl_2S . Такі висновки цілком узгоджуються з раніше запропонованим фізичним механізмом формування експоненціального КФП у непрямозонних напівпровідниках.

Експериментально показано, що тривале перебування зразків кристалічного Tl_2S під одновісним тиском (2–3 МПа) призводить до формування дуже виразної додаткової експоненціальної залежності у ділянці прозорості безпосередньо перед КФП. Експоненціальний характер цієї ділянки спектра поглинання є наслідком утворення невпорядкованої структури дефектів у ван-дер-ваальсових щілинах шаруватого кристала Tl_2S , спричиненого дією одновісного тиску.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Panich A. M.* Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20. – P. 1–42.
2. *Gauthier M., Polian A., Besson J. M., Chevy A.* Optical properties of gallium selenide under high pressure // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40, № 6. – P. 3837–3854.
3. *Mejatty M., Segura A., Le Toullec R., Besson J. M., Chevy A., Fair H.* Optical absorption edge of GaS under hydrostatic pressure // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1978. – Vol. 39, № 1. – P. 25–28.
4. *Goñi A. R., Cantarero A., Schwarz U., Syassen K., Chevy A.* Low-temperature exciton absorption in InSe under pressure // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45, № 8. – P. 4221–4226.
5. *Ulrich C., Olguin D., Cantarero A., Goñi A. R., Syassen K., Chevy A.* Effect of Pressure on Direct Optical Transitions of γ -InSe // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2000. – Vol. 221, № 2. – P. 777–787.
6. *Belyukh V.M., Danylyuk A.D., Glukhov K.E., Stakhira I.M.* Optical Properties and

- Band Structure of a Layered Tl_2S Crystal // *Physics of the Solid State*. – 2013. – V. 55, № 11. – P. 2317–2323.
7. *Белюх В., Павлик Б., Данилюк Г.* Можливий фізичний механізм формування експоненціального краю фундаментального поглинання у непрямозонних напівпровідниках // *Електроніка та інформаційні технології*. – 2019. – Випуск 12. – С. 133–145.
 8. *Логвиненко А. А., Спитковский И. М., Стахира И. М.* Особенности взаимодействия атомов в слоистых кристаллах // *Физика твердого тела*. – 1974. – № 9. – С. 2743–2745.
 9. *Giester G., Lengauer C.L., Tillmanns E., Zemann J.* Tl_2S : Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V.168, № 1. – P.322-330.
 10. *Биленький Б. Ф., Данилюк Ю. В.* Осветительная приставка с криостатом к однолучевым инфракрасным спектрометрам // *ПТЭ*. – 1980. – Т. 4. – С. 235–237.
 11. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
 12. *Urbach F.* The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol. 92, № 5. – P. 1324.
 13. Ман Л. И. Определение структуры Tl_2S методом дифракции электронов / Л. И. Ман // *Кристаллография*. – 1970. – Т. 15, № 3. – С. 471–476.
 14. *Борн М., Кунь Х.* Динамическая теория кристаллических решеток. – М.: Изд-во ин. литературы, 1958. – 488 с.
 15. *Займан Дж.* Модели беспорядка. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
 16. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
 17. *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайнер Р. и др.* Электронная теория неупорядоченных полупроводников. – М.: Наука, 1981. – 384 с.

THE EFFECT OF UNIAXIAL PRESSURE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF SINGLE-CRYSTAL Tl_2S IN THE REGION OF FUNDAMENTAL ABSORPTION EDGE. I. EXPERIMENT

V. Belyukh, B. Pavlyk, H. Danylyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
belyukh@electronics.lnu.edu.ua*

The effect of uniaxial pressure ($p||c$) on the optical properties of Tl_2S single crystal in the region of fundamental absorption edge (FAE) was first investigated. Tl_2S crystals were grown by the Bridgman-Stockbarger method. The growth axis was in the plane (0001). The structure of the obtained single crystals was investigated by X-ray HZG-4a diffractometer (CuK_{α} -line radiation with wavelength $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Based on the obtained X-ray diffraction patterns, the parameters of the hexagonal [$a=b=12,148(4) \text{ \AA}$, $c=18,183(8) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $V=2323,8(7) \text{ \AA}^3$] and rhombohedral [$a=b=c=9,269(5) \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=81,878^\circ$, $V=774,6(7) \text{ \AA}^3$] unit cells were calculated. Samples for optical studies were obtained by cleaving Tl_2S crystals along the cleavage plane (0001). To accomplish this task, special sample holders were developed with the ability to create uniaxial pressure. The pressure varied in the range of 0-3 MPa. Studies of the effect of uniaxial pressure on the optical properties of a layered semiconductor Tl_2S in the region of the FAE were

performed on several samples. This article presents the results of the longest series of optical measurements of sample No. 2-5 (sample thickness, $d = 55 \pm 1 \mu\text{m}$). Studies of this sample were carried out in three stages, at which both the influence of the pressure value and the duration of the sample's stay under pressure were studied.

The results of studies of the effect of uniaxial pressure on the optical properties of a Tl_2S layered crystal convincingly show that the exponential shape of the FAE is maintained even under the action of multiple and prolonged uniaxial pressures (up to 3 MPa) on the sample. This experimental fact makes it possible to draw the following conclusions. Firstly, the exponential shape of the FAE in a Tl_2S crystal is not due to the features of the interaction between layers in this layered semiconductor. In particular, the presence of residual mechanical stresses between the layers or the appearance of new defects in the van der Waals gaps do not change the exponential nature of the FAE in Tl_2S . Secondly, the exponential edge of fundamental absorption in this material is the properties of the Tl_2S layers themselves. Such conclusions are completely consistent with our previously proposed mechanism for the formation of an exponential edge of fundamental absorption in indirect gap semiconductors.

It was found that prolonged exposure of crystalline Tl_2S samples under uniaxial pressure (2–3 MPa) leads to the formation of an additional exponential dependence in the absorption spectra in the transparency region immediately before the FAE. The exponential nature of this part of the absorption spectrum is a consequence of the formation of a disordered defect structure in the van der Waals gaps of the Tl_2S layered crystal caused by uniaxial pressure.

Key words: fundamental absorption edge, Urbach rule, uniaxial pressure, topological disorder.

Стаття: надійшла до редакції 20.03.2020,
доопрацьована 25.03.2020,
прийнята до друку 30.03.2020