

УДК 535.34; 661.868.3.511; 669-172
PACS number(s): 78.66; 78.20.C; 78.70.D

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОГО Tl_2S В ДІЛЯНЦІ КРАЮ ВЛАСНОГО ПОГЛИНАННЯ

Й. Стахіра, В. Белюх, Г. Данилюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка
Факультет електроніки, кафедра фізики напівпровідників
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: danyljuk@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено оптичні властивості монокристалів Tl_2S в ділянці краю власного поглинання. Вирощені методом Бріджмена–Стокбаргера кристали мають високий рівень однорідності і структурної досконалості. Показано, що форма краю власного поглинання досить точно може бути описана експонентою, тобто відповідає правилу Урбаха. Визначено ширину забороненої зони шаруватого напівпровідника Tl_2S , яка становить $\approx 1,04$ еВ за кімнатної температури.

Ключові слова: шаруваті напівпровідники, Tl_2S , оптичні властивості, край власного поглинання, правило Урбаха.

Мінерал Tl_2S , відомий як карлініт [1], у природних умовах зустрічається досить рідко. Синтетичний сульфід талію одержують як у вигляді монокристалів (див., наприклад, [2]), так і плівок, зокрема хімічно осаджених [3]. Монокристали Tl_2S , дослідженню яких, власне, і присвячена наша стаття, являють собою м'яку шарувату речовину чорного кольору. Свіжосколоти поверхні Tl_2S є блискучими. Як це часто трапляється, перші дослідження сполуки Tl_2S [4] були пов'язані з практичним використанням цього матеріалу для детекторів ІЧ-випромінювання. Однак чи то з огляду на складність одержання високоякісних монокристалів сульфиду талію (що, зокрема, зауважили автори праці [5]) і досить інтенсивне окиснення свіжосколотих поверхонь кристалічних зразків Tl_2S в атмосфері, чи з якихось інших причин, але дослідження цього шаруватого напівпровідника не набули поширення. Найбільше уваги було приділено вивченню його кристалічної структури і фотоелектричних властивостей. Уже перші кристалографічні дослідження сульфиду талію [6, 7] засвідчили, що кристалічна структура Tl_2S подібна до структури типу анти- CdJ_2 , але з приблизно втричі більшими параметрами ґратки a і c . З метою уточнення параметрів кристалічної ґратки сульфиду талію Г.Гіестер та інші [8] виконали рентгеноструктурні дослідження монокристалів і порошоків Tl_2S і одержали такі результати: тригональна сингонія, просторова група $P\bar{3}m$, $a=12,150(2)$ Å, $c=18,190(4)$ Å, $V=2325,5(7)$ Å³ (рис. 1). Оптичні властивості Tl_2S вивчені дуже мало. Зокрема, В.Естрела та інші [9], досліджуючи оптичне поглинання в хімічно осаджених плівках сульфиду талію (товщина плівок 0,05 – 1,0 мкм), дійшли висновку, що Tl_2S є непрямозонним

напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g \approx 1$ еВ. Однак ці ж автори, але трохи згодом [3], знову ж таки вивчаючи оптичне поглинання в хімічно осаджених плівках сульфиду талію, висловили припущення, що край власного поглинання в Tl_2S формується прямими забороненими переходами. Ширина забороненої зони, визначена у припущенні, що Tl_2S є прямозонним напівпровідником, на думку авторів [3] становить $E_g \approx 1,12$ еВ. Як бачимо, висновки про тип шаруватого напівпровідника Tl_2S , а також значення ширини забороненої зони є суперечливими навіть у межах однієї групи дослідників. Стосовно ж монокристалів Tl_2S , ніяких даних про результати оптичних властивостей нам знайти не вдалося. Наше дослідження оптичних властивостей кристалічного Tl_2S в області краю власного поглинання виконане, насамперед, з метою оптичної характеристики матеріалу, а саме, – оцінки ступеня однорідності вирощених монокристалів, визначення ширини забороненої зони і типу напівпровідника (прямозонний чи непрямоzonний).

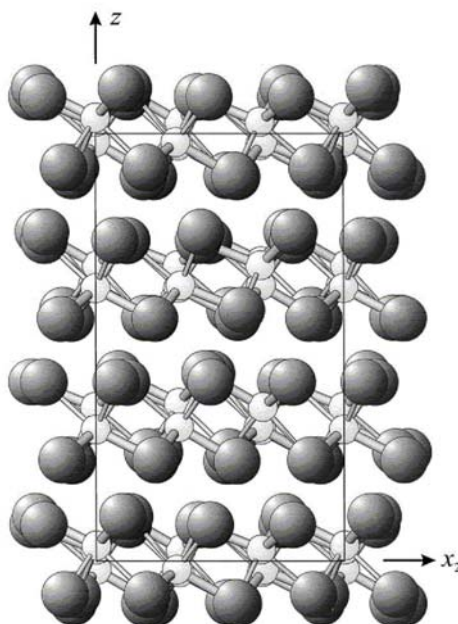


Рис.1. Структура шаруватого кристала Tl_2S : ● – Tl, ○ – S [8]

Кристали Tl_2S вирощували методом Бріджмена–Стокбаргера. Вісь росту була у площині (0001), яка є природною площиною сколювання (спайності) цих шаруватих кристалів. Зразки для оптичних досліджень одержували шляхом сколювання кристалів по площині (0001). Поверхні сколотих зразків були досить високої якості, а товщина зразків знаходилась в межах 0,05 – 0,25 мм. Вимірювання спектрів пропускання і відбивання виконували на установці для спектрофотометричних та фотоелектричних досліджень, змонтованій на основі значно удосконаленого інфрачервоного спектрофотометра ИКС-12 [10]. На основі одержаних спектрів пропускання і відбивання за добре відомою методикою [11] розраховували спектри оптичного поглинання кристалічних зразків Tl_2S .

Однією з основних проблем, яка постає перед дослідниками оптичних властивостей кристалів сульфиду талію, є досить інтенсивне окиснення свіжосколотих поверхонь кристалічних зразків Tl_2S при перебуванні його в атмосферних умовах. Тому з метою усунення можливого впливу окисного шару на результати досліджень всі оптичні вимірювання ми виконували упродовж ≈ 2 год після сколювання зразків. За цей час зразки ще не встигали суттєво окислитись і, отже, вплив окисного шару на результати вимірювань був несуттєвим. На рис. 2 показані спектри пропускання і відбивання кристалічних зразків Tl_2S . Суттєве зменшення відбивання в області краю пояснюють впливом багаторазового відбивання від задньої поверхні зразків на вимірне значення коефіцієнта відбивання. В області прозорості матеріалу таке багаторазове відбивання суттєво збільшує величину коефіцієнта відбивання (рис. 2, крива *B*). Причому чим менше товщина зразка, тим більше зростає коефіцієнт відбивання в області прозорості Tl_2S .

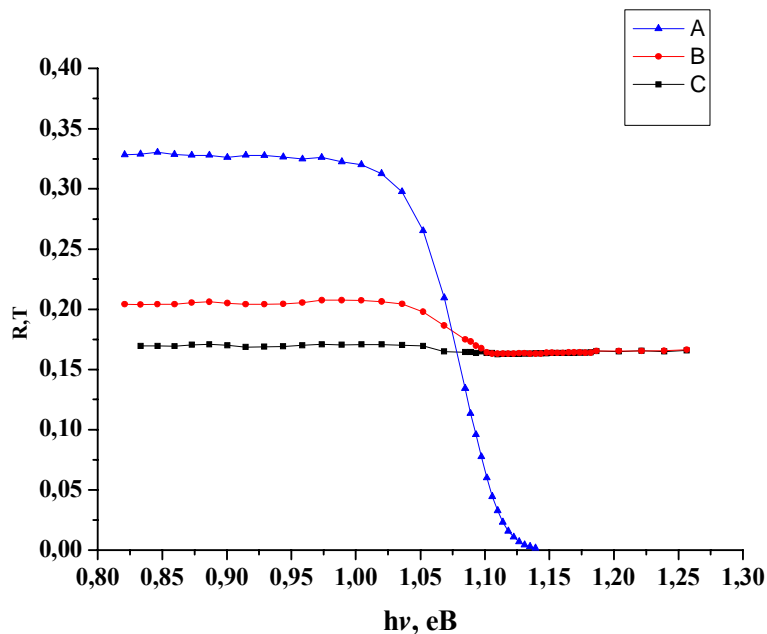


Рис. 2. Спектри пропускання і відбивання кристалічного Tl_2S : *A* – спектр пропускання зразка №2–3 (товщина зразка $d=135$ мкм), *B* – спектр відбивання зразка №2–3, *C* – спектр відбивання зразка №2–3 з матовою задньою поверхнею

Такий висновок про вплив багаторазового відбивання добре підтвердився результатами додаткового вимірювання відбивання від зразка Tl_2S з матовою задньою поверхнею (рис. 2, крива *C*). Зрозуміло, що в області краю внаслідок інтенсивного поглинання випромінювання в зразку вплив багаторазового відбивання на значення коефіцієнта відбивання майже зникає. Поверхні сколотих зразків шаруватих кристалів здебільшого мають досить хорошу якість з погляду оптичних досліджень, але не завжди бувають ідеально гладкими. Тому ми допускаємо, що значення коефіцієнта відбивання у виконаних вимірюваннях може бути дещо занижене. Це трохи змінює величину коефіцієнта поглинання, але на

характер його спектральної залежності суттєво вплинути аж ніяк не може. На основі виміряних спектрів пропускання і відбивання ми розраховували спектри поглинання, розв'язуючи таку систему рівнянь [11]

$$\begin{cases} T = \frac{(1-R_0)^2 \cdot e^{-\alpha d}}{1-R_0 \cdot e^{-2\alpha d}}, \\ R = R_0(1+T \cdot e^{-\alpha d}) \end{cases}, \quad (1)$$

де d – товщина зразка, T і R – експериментально виміряні коефіцієнти пропускання і відбивання, відповідно, а R_0 – коефіцієнт відбивання на межі поділу “середовище – зразок”. Слід наголосити на тому, що така методика визначення коефіцієнта поглинання α повністю враховує багаторазове відбивання у зразку. На рис. 3 показані спектри поглинання двох зразків кристалічного сульфїду талію, виготовлених з двох різних монокристалів. Положення краю власного поглинання у спектрах цих зразків збігається з точністю до експериментальної похибки. Цей факт, а також стрімкість зростання поглинання в області краю, є, на наш погляд, досить вагомим доказом гомогенності вирощених кристалів. Однак другий кристал є вочевидь структурно досконалішим, про що свідчить, по-перше, значно менший рівень поглинання в області прозорості у другому зразку, ніж у першому (рис. 3, криві A і B), а по-друге, більш стрімкий край поглинання у другому зразку. Товщина зразків визначена з точністю ± 5 мкм. На рис. 4 показані спектри поглинання зразків Tl_2S , виготовлених з одного монокристала, але виміряних за різних температур. Форма краю власного поглинання в обох зразків майже ідентична, але положення краю у зразка, виміряного за температури вищої 298 К зміщене у бік нижчих енергій. Інакше кажучи, уразі підвищення температури ширина забороненої зони шаруватого напівпровідника Tl_2S зменшується. Порівняння положень країв поглинання двох різних зразків, хоча і виготовлених з одного кристала, не є доцільним. Однак зазначимо, що і положення країв поглинання інших зразків, виміряних за температури 298-300 К, практично збігалось з кривою B (рис. 4). Аналогічний характер зміни ширини забороненої зони зафіксований і в структурному антиподі сульфїду талію – шаруватому кристалі CdJ_2 [12].

Але основний результат, який ми одержали, ретельно проаналізувавши всі спектри поглинання, полягає у тому, що форма краю власного поглинання монокристалічного Tl_2S має яскраво виражений експоненціальний характер. Інакше кажучи, край власного поглинання (або, щонайменше, довгохвильовий “хвіст” краю) в усіх без винятку досліджених нами зразках Tl_2S описують правилом Урбаха [13].

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - h\nu_0)}{k_B T}\right], \quad (2)$$

де k_B – стала Больцмана, h – стала Планка, α_0 , ν_0 , σ – параметри, які визначають у процесі припасування теоретичних кривих до експериментальних спектрів поглинання $\alpha=f(h\nu)$, виміряних за різних температур. Зазначимо, що значення цих параметрів можуть змінюватись навіть від зразка до зразка, виготовлених з одного і того ж матеріалу [14]. Для того, щоб досягнути якомога вищих значень коефіцієнта поглинання α (і, відповідно, з'ясувати, до яких значень α в кристалічному Tl_2S виконується правило Урбаха) ми поступово зменшували

товщину зразків. У найтонших з досліджених нами зразках ($d \approx 50$ мкм) коефіцієнт поглинання досягав значення $\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$, і при цьому спектральна крива краю поглинання майже не відхилялась від експоненти. Варто наголосити ще на одному цікавому експериментальному факті. Як легко помітити з рис. 3 і 4 експонента тим краще описує криву $\alpha=f(h\nu)$, чим структурно досконаліший зразок, тобто чим менше він поглинає в області прозорості матеріалу. З цього можна зробити висновок, що наявність експоненціального краю поглинання безпосередньо не пов'язана зі структурною недосконалістю кристалів, а спричинена іншими чинниками.

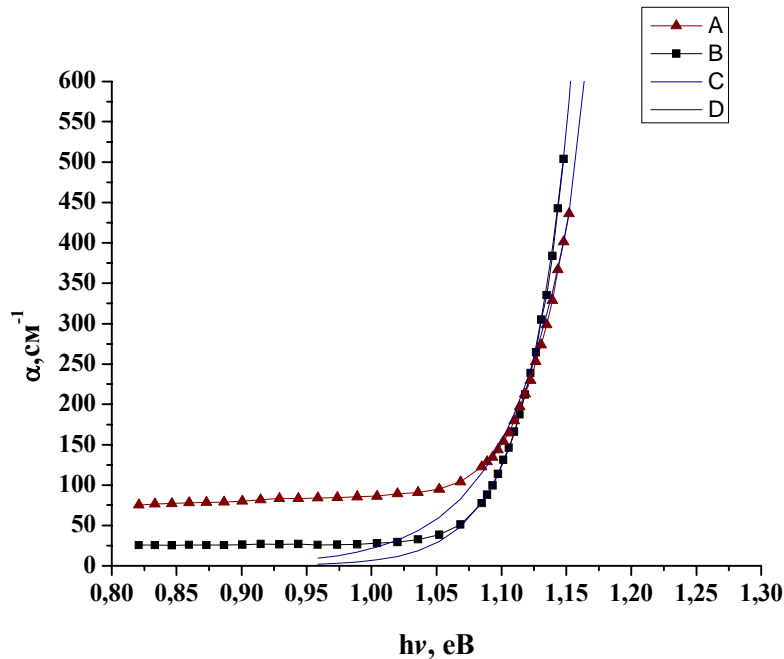


Рис. 3. Спектри поглинання зразків Tl_2S , виготовлених з різних монокристалів: *A* – зразок №1–2, *B* – зразок №2–1 (товщина обох зразків однакова $d=110$ мкм, спектри виміряні за температури $T=290$ К), *C* і *D* – теоретичні експоненти, припасовані до експериментальних кривих за допомогою приблизно визначених параметрів α_0 , ν_0 , σ

На даному етапі наших досліджень ми не ставили за мету з'ясувати фізичні механізми формування експоненціального краю поглинання в Tl_2S , тому і обмежились лише вимірюваннями при кімнатній температурі.

Зрозуміло, що наявність експоненціального краю власного поглинання (або, принаймні, довгохвильового експоненціального “хвоста” в спектрі крайового поглинання) ускладнює процедуру визначення типу напівпровідника (прямозонний чи непрямоzonний) на основі тільки спектра оптичного поглинання. Цілком очевидно, що у цьому разі жодна із залежностей $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$, $(\alpha \cdot h\nu)^{2/3} = f(h\nu)$, $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ не опише експериментальну криву краще, ніж експонента. Отже, при такій формі кривої $\alpha=f(h\nu)$ не існує прямої можливості визначити тип оптичних переходів, які формують край поглинання – прямі

дозволені, прямі заборонені чи непрямі переходи. Для цього потрібні додаткові дослідження зонної структури шаруватого напівпровідника Tl_2S , а також фізичних механізмів формування експоненціального краю поглинання.

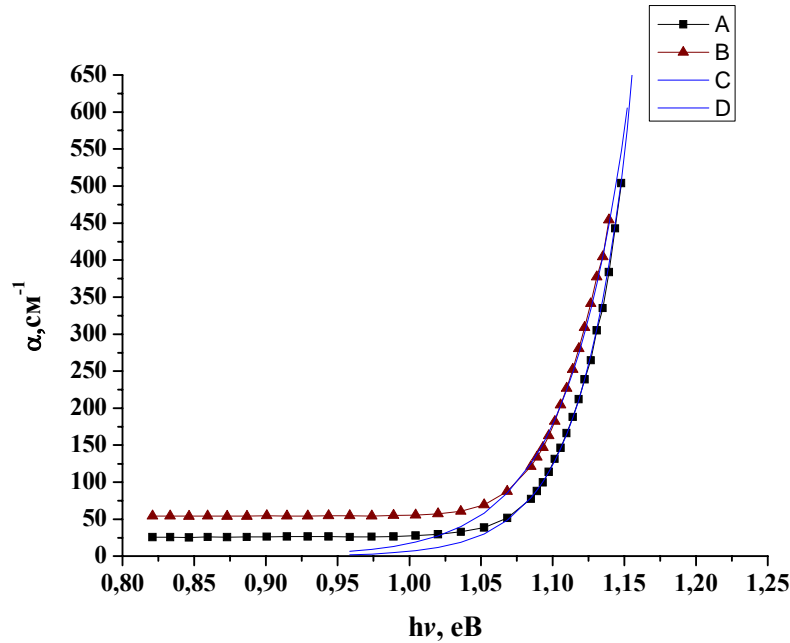


Рис. 4. Спектри поглинання зразків Tl_2S , виготовлених із одного монокристала: *A* – зразок №2–1 (товщина зразка $d=110$ мкм, спектр виміряний за температури $T=290$ К), *B* – зразок №2–3 (товщина зразка $d=135$ мкм, спектр виміряний за температури $T=298$ К), *C* і *D* – теоретичні експоненти, припасовані до експериментальних кривих за допомогою приблизно визначених параметрів α_0 , ν_0 , σ

Стосовно ж методики визначення оптичної ширини забороненої зони E_g у разі наявності експоненціального краю поглинання, то у цьому питанні є певний різнобій думок. Можливо найяскравішим прикладом щодо цього є різноманітність методів визначення E_g у вузькозонному $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [15]. На наш погляд, найбільш обґрунтованою є методика визначення E_g за початком різкої зміни нахилу кривої $\alpha=f(h\nu)$, побудованої у напівлогарифмічному масштабі. Власне на рис. 5 і показане застосування цієї методики для визначення ширини забороненої зони в кристалічному Tl_2S .

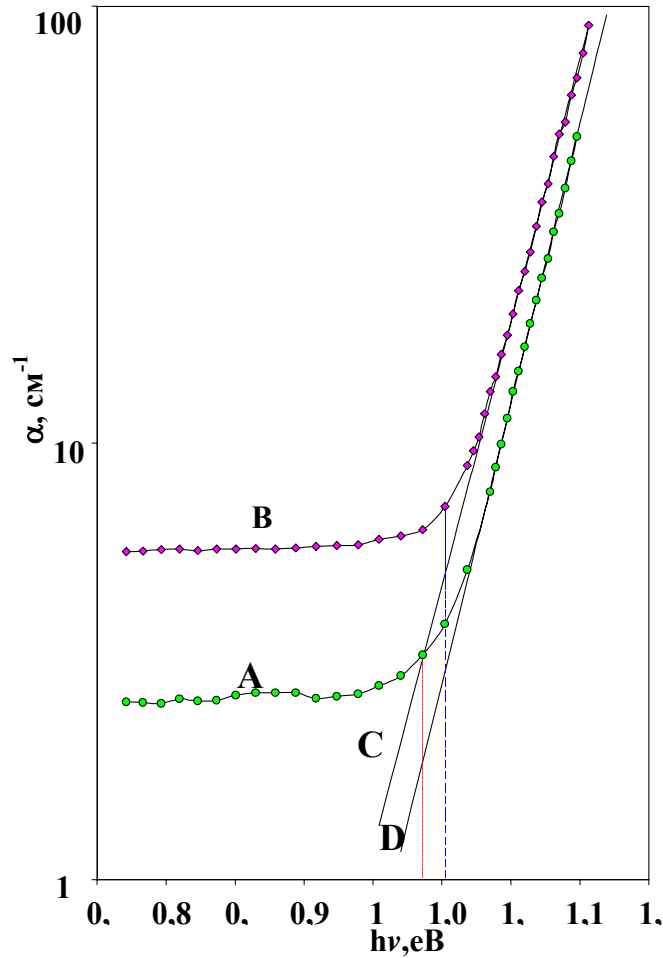


Рис. 5. Методика визначення ширини забороненої зони за спектрами поглинання кристалічних зразків Tl_2S : *A* – спектр поглинання зразка №2–1 (товщина зразка $d=110$ мкм, спектр виміряний за температури $T=290$ К), *B* – спектр поглинання зразка №2–5 (товщина зразка $d=55$ мкм, спектр виміряний за температури $T=294$ К), *C* і *D* – теоретичні експоненти, припасовані до експериментальних кривих за допомогою приблизно визначених параметрів α_0 , ν_0 , σ

Однак потрібно звернути увагу на таку дуже важливу обставину. Для визначення E_g потрібно використовувати спектри поглинання зразків з якомога вищим рівнем структурної досконалості, тобто з якомога меншими значеннями коефіцієнта поглинання α в області прозорості матеріалу (рис. 5, крива *A*). У разі використання спектрів структурно менш досконалих зразків похибка у значенні E_g може бути суттєвою (рис. 5, крива *B*). За результатами аналізу спектрів поглинання цілої низки виміряних зразків, одержане значення становить $E_g=(1,04\pm 0,02)$ еВ за кімнатної температури (~ 290 – 298 К).

1. *Radtke A.S., Dickson F.W.* Carlinite Tl_2S , a new mineral from Nevada // *Am. Mineral.* 1975. Vol. 60. P. 559–565.
2. *Gamal G.A., Abou Zied M., Gerges M.K., Galal E.M.* Growth and Characterization of Tl_2S Single Crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 42. P. 5480–5484.
3. *Estrella V., Nair M.T.S., Nair P.K.* Crystalline structure of chemically deposited thallium sulfide thin films // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 414. N 2. P. 289–295.
4. *Ewald A.W.* On the Photo-Conductivity of Thallous Sulfide Cells // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 81. N 4. P. 607–611.
5. *Ashraf I.M., Elshaikh H.A., Badr A.M.* Characteristics of photoconductivity in Tl_2S layered single crystals // *Phys. Status Solidi (B).* 2004. Vol. 241. N 4. P. 885–894.
6. *Ketelaar J.A.A., Gorter E.W.* Die Kristalstruktur von Thalliosulfid (Tl_2S) // *Z. Kristallogr.* 1939. Vol. 101. N 24. P. 367–375.
7. *Ман Л.И.* Определение структуры Tl_2S методом дифракции электронов // *Кристаллография.* 1970. Т. 15. № 3. С. 471–476.
8. *Giester G., Lengauer C.L., Tillmanns E., Zemann J.* Tl_2S : Re-Determination of Crystal Structure and Stereochemical Discussion // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 168. P. 322–330.
9. *Estrella V., Mejia R., Nair M.T.S., Nair P.K.* Optical and electrical properties of thallium sulphide and $Tl_xM_yS_z$ ($M=Cu, Bi, Sb$) thin films // *Mod. Phys. Lett. B.* 2001. Vol. 15. N 17/19. P. 737–740.
10. *Биленький Б.Ф., Данилюк Ю.В.* Осветительная приставка с криостатом к однолучевым инфракрасным спектрометрам // *Приборы и техн. эксперим.* 1980. Т. 4. С. 235–237.
11. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
12. *Болеста И.М., Кравчук И.М., Лыскович А.Б.* Оптические свойства активированных кристаллов йодистого кадмия // *Укр. физ. журн.* 1980. Т. 26. № 1. С. 39–42.
13. *Urbach F.* The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // *Phys. Rev.* 1953. Vol. 92. N 5. P. 1324–1334.
14. *Dow J.D., Redfield D.* Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5. N 2. P. 594–610.
15. *Кавалюскас Ю., Кривайте Г., Шилейка А.* Оптические свойства $Cd_xHg_{1-x}Te$. В кн.: *Электронная структура и оптические спектры полупроводников / Под ред. Ю. Пожелы.* Вильнюс: Мокслас, 1987. 231 с.

OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE Tl_2S IN THE FUNDAMENTAL ABSORPTION EDGE RANGE

Y. Stakhira, V. Belyukh, H. Danylyuk

*Ivan Franko Lviv National University, Department of Electronics
Dragomanov Str., 50, UA-79005 Lviv, Ukraine*

The optical properties of Tl_2S single crystals in the fundamental absorption edge range is investigated. It is found experimentally that Tl_2S crystals, grown by Bridgman – Stockbarger method, are structurally perfect. It is shown that the form of fundamental

absorption edge with the good level of accuracy can be described by the Urbach's rule. The energy gap of the Tl_2S layered semiconductor was determined ($E_g \approx 1,04$ eV at room temperature).

Key words: layered semiconductors, Tl_2S , optical properties, fundamental absorption edge, Urbach's rule.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Tl_2S В ОБЛАСТИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

И. Стахира, В. Белюх, Г. Данилюк

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
Факультет электроники, кафедра физики полупроводников
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина*

Исследовано оптические свойства монокристаллов Tl_2S в области края собственного поглощения. Выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера кристаллы имеют высокий уровень однородности и структурного совершенства. Показано, что форма края собственного поглощения достаточно точно может быть описана экспонентой, то есть отвечает правилу Урбаха. Определено ширину запрещенной зоны слоистого полупроводника Tl_2S , которая составляет $\approx 1,04$ эВ при комнатной температуре.

Ключевые слова: слоистые полупроводники, Tl_2S , оптические свойства, край собственного поглощения, правило Урбаха.

Стаття надійшла до редколегії 01.10.2008

Прийнята до друку 25.03.2009