

Р.Р. Романюк¹, Я.В. Бойко², О.Г. Миколайчук²

Структура і край оптичного поглинання аморфних плівок (GeS)_{1-x}Bi_x (0 ≤ x ≤ 0,15)

¹Західний науковий центр НАН України і МОН України,
вул. Матейка, 4, Львів, 79000, Україна, e-mail: zncnan@mai.lviv.ua

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005, Україна

Досліджено вплив модифікування Ві на структуру ближнього порядку та оптичні властивості аморфних плівок (GeS)_{1-x}Bi_x (0 ≤ x ≤ 0,15). Методами електроннографії встановлено, що структура конденсатів описується в рамках моделі, характерної для твердих розчинів GeS-Bi₂S₃. Посадженням електроннографічних досліджень структури та вивчення оптико-спектральних характеристик плівок з першопринципними розрахунками електронної структури кластерів Ge_nS_m, Bi_nS_m пояснено особливості будови конденсатів (GeS)_{1-x}Bi_x та зміну ширини оптичної щілини при додаванні Ві.

Ключові слова: GeS, Ві, плівки, електроннографія, край поглинання, квантово-механічні розрахунки, кластери.

Стаття постуила до редакції 15.01.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Електричні, фотоелектричні та оптичні властивості халькогенідних некристалічних напівпровідників чутливі до дії зовнішніх впливів і вже мають практичне застосування в ІЧ техніці, пасивних елементах хвилеводних структур, інтерференційних покриттях та шарах оптичного запису інформації [1,2]. Такі явища в основному пов'язані з високою гнучкістю аморфних сіток, які мають низький рівень координації та порівняно великі внутрішні вільні об'єми, але їх сутність повністю не в'яснена і до сьогодні. Перевагою цих матеріалів є й те, що більшість електронних властивостей зумовлюється зарядженими дефектними центрами, густину яких можна контролювати введенням добавок інших атомів [3].

Модифікування Ві аморфних матеріалів на основі халькогенідів германію є ефективним інструментом керованої зміни їх фізичних властивостей, оскільки приводить до інверсії типу провідності аморфних зразків на основі Ge-Se, Ge-S [4]. Зазначимо, що найбільш широко вивчалися склоподібні зливки та частково плівки систем Ge-S-Bi з вмістом Ge до 40 ат % [4, 5]. Проте, дотепер серед дослідників не має визначеності щодо механізму входження Ві в аморфні матриці та його координації в ближньому атомному оточенні. Векторні явища в некристалічних напівпровідниках, процеси створення голографічних ґраток та оптичних

дисків важко пояснити на основі класичних структурних моделей: мікрогетерогенною будовою чи неперервною довільною сіткою зв'язків, тому тепер стали використовувати кластерні моделі [6, 7]. В даній роботі викладені результати електроннографічних досліджень структури ближнього порядку плівок (GeS)_{1-x}Bi_x (0 ≤ x ≤ 0,15), їх краю оптичного поглинання та першопринципних розрахунків електронної структури змодельованих кластерів Ge_nS_m, Bi_nS_m, що в сукупності розширює уявлення про структуру плівок та природу зміни ширини оптичної щілини при модифікуванні Ві.

I. Експериментальна частина

Досліджувалися плівки складів (GeS)_{1-x}Bi_x (x = 0; 0,03; 0,07; 0,11; 0,15) товщиною 0,5-1,2 мкм. Об'ємні сплави отримували методом розплаву в ампулах стехіометричного GeS з добавками Ві певних концентрацій. Ампули піддавалися вібрації та гартуванню в холодній воді. Плівкові конденсати отримували на установці ВУП-5 методом дискретного термічного випаровування у вакуумі 10⁻⁴ Па на підкладки з кварцу та сколів КСІ при температурі T_n = 293 К. Електроннограми плівок знімали на електроннографі ЕГ-100М при прискорювальній напрузі U = 80 кВ з використанням методики обертового сектору [8]. Оптичні властивості конденсатів досліджували на приладі

Таблиця 1
Експериментальні значення радіусів координаційних сфер r та площ під першими координаційними максимумами Q

Хімічний склад плівки	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	Q
GeS	2,34	3,87	5,77	2,48
(GeS) _{0,93} Bi _{0,07}	2,40	3,99	5,89	2,46
(GeS) _{0,85} Bi _{0,15}	2,44	4,02	5,92	2,33

КСВУ-12 в спектральній області 600-1200 нм. Розрахунок електронної структури кластерів проводили методом першопринципного псевдопотенціалу в базисі плоских хвиль, який реалізований в пакеті квантово-хімічних програм CPMD Version 3.13.2 [9]. Для опису електрон-іонної взаємодії використано псевдопотенціали Хартвігсена-Гоєдекера-Хьюттера [10] в наближенні локальної електронної густини (LDA) з обмінно-кореляційним функціоналом Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP). Оптимізацію геометрії кластерів проведено за методом Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS).

II. Результати та їх обговорення

Структуру ближнього порядку плівок (GeS)_{1-x}Bi_x вивчали методом електроннографії з побудовою кривих радіального розподілу атомної густини та їх модельної інтерпретації [11]. Дослідження засвідчили, що всі плівки, конденсовані на підкладки при кімнатній температурі, є аморфними. Інтерференційні функції розсіювання електронів вісмутвісних зразків в основному відображають характер таких функцій аморфних плівок GeS, що свідчить про розсіювання на структурних одиницях, характерних для будови самих аморфних матриць. Проте, змінюється співвідношення інтенсивностей першого і другого інтерференційних максимумів: для вісмутвісних зразків інтенсивність першого максимуму є більшою ніж другого. Оскільки перший дифракційний максимум відповідає когерентному розсіюванню для великих значень r , то збільшення його інтенсивності може відбуватися або унаслідок збільшення щільності упаковки в другій і вище координаційних сферах, або зв'язки Bi з аморфною матрицею завдяки його великому радіусу частково потрапляють у другу координаційну сферу. В останньому випадку передбачається збільшення іонної складової зв'язків Bi-S.

Положення перших координаційних максимумів на КРРА для аморфних плівок GeS виявилися суттєво коротшими від середніх міжатомних відстаней у відповідних кристалах, що вказує на відмінності у характері ближнього атомного впорядкування аморфного стану порівняно з кристалічною будовою (табл. 1). Так, для

кристалічного GeS вона складає 2,76 Å, а для аморфних плівок - 2,34 Å. Але отримані нами перші координаційні радіуси корелюють з даними [12], отриманими для склоподібних зразків.

Експериментально отримані радіуси перших координаційних сфер та значення площ під першим координаційним максимумом на КРРА ми порівняли з теоретично розрахованими у передбаченні різних моделей будови аморфних конденсатів [11]. Найбільш задовільно структуру аморфних плівок можна описати у рамках моделі, для якої атоми Ge пов'язані з двома іншими атомами Ge та двома

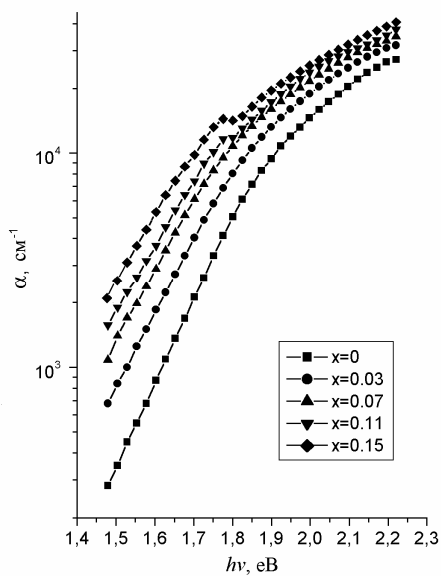
Таблиця 2
Значення ширини оптичної щілини E_o , крутизни краю Урбаха Γ , показника заломлення n аморфних плівок GeS-Bi

Хімічний склад конденсатів	E_o, eV	Γ, eV^{-1}	n
GeS	1,55	11,0	2,55
(GeS) _{0,97} Bi _{0,03}	1,48	9,9	2,58
(GeS) _{0,93} Bi _{0,07}	1,40	9,1	2,62
(GeS) _{0,89} Bi _{0,11}	1,37	8,5	2,63
(GeS) _{0,85} Bi _{0,15}	1,32	8,1	2,65

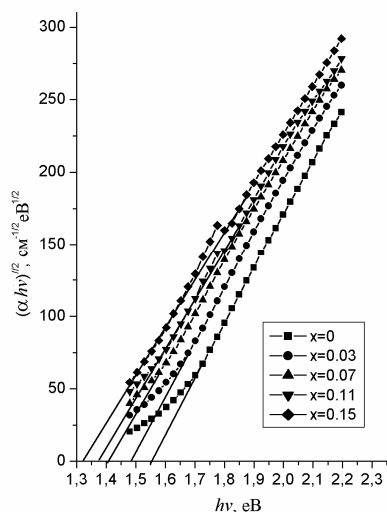
атомами S, а атоми S – з двома атомами Ge. У передбаченні ковалентних зв'язків модельний розрахунок середньої міжатомної відстані у даній координації атомів задовільно корелює з експериментальними значеннями перших координаційних радіусів. Отже, структура плівок реалізується у вигляді гофрованих шарів, усередині яких атоми Ge ковалентно пов'язані з двома атомами Ge на відстані 2,44 Å і двома атомами S на відстані 2,29 Å, а атоми S з двома атомами Ge на аналогічній відстані.

Для вісмутвісних плівок також проведено модельні розрахунки структури ближнього порядку у передбаченні різних моделей. Дані модельної інтерпретації КРРА найкраще корелюють з експериментальними результатами у передбаченні трійної координації атомів Bi, які формують структурні одиниці пірамідального типу BiS_{3/2}, зв'язані між собою або атомами основної матриці по атомах халькогену, тобто при введенні Bi структура аморфних плівок модифікується таким чином, що сумісно з основними структурними фрагментами a-GeS (тетраедрична координація) в аморфній матриці існують мікрогруповування атомів, близькі за складом та координацією до квазікристалічних комплексів Bi₂S₃.

Вивчення спектрів пропускання і відбивання [13] виявили зміщення краю оптичного поглинання плівок GeS у низькоенергетичну ділянку спектру



(a)



(б)

Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта оптичного поглинання (а) та залежності $(\alpha hv)^{1/2}=f(hv)$ (б) аморфних плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$.

(потемніння) унаслідок модифікування вісмутом (рис. 1). При концентраціях $\text{Bi } x \geq 11$ ат. % на спектральних залежностях коефіцієнта оптичного поглинання появляються області слабкої залежності α від енергії фотонів, що вказує на процеси структурної кластеризації атомів в аморфній матриці. Оцінка ширини оптичної щілини (E_0) методом Тауца вказує на її звуження при додаванні Bi (табл. 2). Модифікування вісмутом приводить до зростання структурної неупорядкованості плівок GeS , оскільки відбувається спектральне розширення експоненціальної ділянки краю поглинання (край Урбаха), її крутизна (Γ) зменшується. Показник

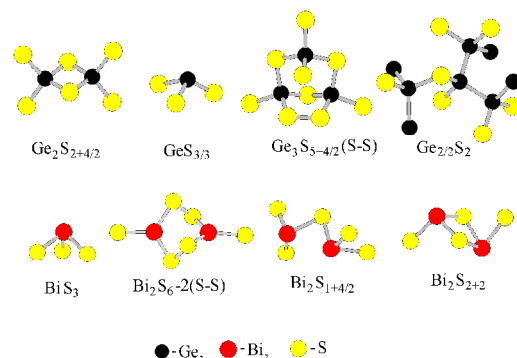


Рис. 2. Структурні моделі кластерів Ge_nS_m і Bi_nS_m для першопринципних розрахунків.

Таблиця 3

НОМО-LUMO щілина кластерів Ge_nS_m і Bi_nS_m	
Моделі кластерів	НОМО-LUMO щілина, eB
$\text{Ge}_2\text{S}_{2+4/2}$	1,67
$\text{Ge}_3\text{S}_{5+4/2}(\text{S-S})$	1,49
$\text{Ge}_{2/2}\text{S}_2$	0,96
$\text{GeS}_{3/3}$	0,24
BiS_3	1,64
$\text{Bi}_2\text{S}_6 - 2(\text{S-S})$	1,50
$\text{Bi}_2\text{S}_{1+4/2}$	1,43
$\text{Bi}_2\text{S}_{2+2}$	0,73

заломлення плівок (n) із збільшенням концентрації Bi зростає. Характер змін E_0 та n при додаванні Bi задовільно узгоджується відомим співвідношенням Мосса: $n^4 \cdot E_0 = \text{const}$.

При конденсації плівок у її структурі можуть виникати угруповання атомів, що відповідають кристалічним фазам GeS , GeS_2 та Bi_2S_3 , а також нетипові для кристалічних структур кластери, збагачені атомами Ge , S або Bi , оскільки така трьохелементна система складається з атомів різної валентності. Особливості геометрії цих кластерів визначають їх електронну структуру, а отже й властивості отриманих плівок. При побудові кластерів в якості вихідних даних використовувались в основному моделі фрагментів структури кристалів GeS , GeS_2 та Bi_2S_3 . Нами проведено розрахнок електронної структури кластерів Ge_nS_m , Bi_nS_m , геометрична будова яких після оптимізації наведена на рис. 2.

Енергетичну щілину кластерів оцінювали із розрахованого спектру енергій молекулярних орбіталей за різницею енергій між нижньою незайнятою електронами (LUMO) і верхньою зайнятою електронами (НОМО) молекулярними орбіталями. Порівнюючи значення НОМО-LUMO щілини (DE_g) кластерів з експериментально визначеною шириною оптичної щілини плівок, можна вказати найбільш ймовірний тип кластерів,

утворюваних у процесі конденсації плівок. Для тетраедричних кластерів Ge_2S_6 , де тетраедри зв'язані по ребру, $DE_g = 1,67$ eВ (табл. 3). Наявність зв'язку S-S на кінцевих атомах таких тетраедричних кластерів призводить до зменшення щілини - $DE_g = 1,49$ eВ. НОМО-LUMO щілина кластера $\text{Ge}_{2/2}\text{S}_2$, побудованого відповідно до запропонованої нами структури ближнього порядку плівок GeS, становила 0,96 eВ, що значно менше експериментально отриманої ширини оптичної щілини конденсатів GeS ($E_0 = 1,55$ eВ). Потрійна координація атомів Ge є малоімовірною, оскільки НОМО-LUMO щілина має надто мале значення, порівняно з E_0 .

Електронна структура кластерів Bi-S розраховувалася для трійної координації атома Bi, який оточений атомами сульфуру, і для BiS_3 $DE_g = 1,64$ eВ. Зв'язок таких кластерів через мостиковий халькоген або наявність ланцюжків S-S призводять до деякого зменшення DE_g (1,43 eВ та 1,5 eВ відповідно), але значне зменшення DE_g відбувається при з'єднанні таких кластерів по ребру ($DE_g = 0,73$ eВ). Отримані результати розрахунку електронної структури кластерів Ge_nS_m , Bi_nS_m задовільно пояснюють зміну ширини оптичної щілини плівок GeS при додаванні Bi. Утворення у процесі конденсації плівок кластерів на основі комплексів BiS_3 приводить до зменшення ширини оптичної щілини, особливо при їх з'єднанні по ребру. Зменшенню ширини оптичної щілини сприяє також наявність ланцюжків S-S.

Висновки

Результати електронографічних досліджень

- [1] J. Teteris, M. Reinfeld. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **5**(5), pp. 1355-1360 (2003).
- [2] Oleg. I. Shpotyuk. Radiation-induced effects in chalcogenide vitreous semiconductors // *Semiconductors and Semimetals*, **78**, pp. 215-260 (2004).
- [3] А. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. 1-2, 658 с. (1982).
- [4] P. Nagels, L. Tichy, A. Triska, H. Ticha. Electrical properties of glasses in the Ge-Bi-Sb-Se and Ge-Bi-S system // *J. Non-Cryst. Sol.*, **59-60**(2), pp.1015-1018 (1983).
- [5] C. Vautier. Role of metal impurity "Bi" in amorphous chalcogenide semiconductors // *Sol.State Phenomena*, **71**, pp. 249-270 (2000).
- [6] О.Б. Кондрат та ін. Раман-спектри і структура аморфних плівок Bi_2S_3 та As_2S_3 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**(3), сс. 576-581 (2009).
- [7] A. Rathor and other. Compton profiles and band structure calculations of IV-VI layered compounds GeS and GeSe // *Radiation Physics and Chemistry*, **77**(4), pp. 391-400 (2008).
- [8] Л.И. Татарина. *Структура твердых аморфных и жидких веществ* / Наука, М. 151 с. (1983).
- [9] J. Hutter, A. Curioni. Dual-level parallelism for ab-initio Molecular Dynamics: Reaching Teraflop Performance with the CPMD code // *Parallel Computing*, **31**, pp. 1-17 (2005).
- [10] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev.*, **58**(7), pp. 3641-3662 (1998).
- [11] О.Г. Миколайчук, І. С. Дуцяк, Р. Р. Романюк. Структура і фізичні властивості аморфних плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$ // *УФЖ*, **45**(3), сс. 306-310 (2000).
- [12] Ю.Г. Полтавцев. Структура полупроводников в некристаллических состояниях // *Успехи физ.наук*, **120**(4), сс. 581-596 (1976).

структури ближнього порядку аморфних плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$ вказують, що їх структура формується у вигляді гофрованих шарів, усередині яких атоми Ge ковалентно зв'язані з двома атомами Ge на відстані $2,44 \text{ \AA}$ і двома атомами S на відстані $2,29 \text{ \AA}$, а атоми S - з двома атомами Ge відповідно. Ближнє оточення атомів Bi в аморфних шарах $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$ реалізується через структурні одиниці пірамідального типу $\text{BiS}_{3/2}$, зв'язані між собою або з атомами основної матриці по атомах халькогену. Додавки Bi спричинюють звуження ширини оптичної щілини аморфних плівок GeS та зменшення крутизни краю Урбаха, що свідчить про збільшення структурної неупорядкованості зразків. Показник заломлення із збільшенням концентрації Bi зростає, а характер змін E_0 та n при додаванні Bi задовільно узгоджується співвідношенням Мосса. На основі першопринципних розрахунків електронної структури кластерів Ge_nS_m і Bi_nS_m показано залежність ширини енергетичної щілини плівок GeS-Bi від типу кластерів, утворюваних у процесі конденсації плівок: наявність ланцюжків S-S та комплексів BiS_3 , особливо при їх з'єднанні по ребру, призводять до зменшення енергетичної щілини.

Романюк Р.Р. – в.о. завідувача науково-аналітичного відділу;

Бойко Я.В. – асистент кфедри радіоелектронного матеріалознавства;

Миколайчук О.Г. – кандидат фіз.-мат. наук, професор кафедри.

- [13] Р.Р. Романюк, О. Г. Миколайчук. Край фундаментального поглинання вісмутовмісних аморфних плівок моносольфиду германію до і після дії електронного пучка // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(2), сс. 317-320 (2007).

R.R. Romanyuk¹, Ya.V. Boyko², O.G. Mykolaychuk²

**Structure and Optical Absorption edge of Amorphous
(GeS)_{1-x}Bi_x films (0 ≤ x ≤ 0,15)**

¹*Western Scientific Centre, 4, Mateyko Str., Lviv, 79000, Ukraine, e-mail: zncnan@mai.lviv.ua*

²*Ivan Franko L'viv National University, 8, Kyryl and Mephodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The influence of Bi additions on the structure of short-range order and optical properties of amorphous (GeS)_{1-x}Bi_x films (0 ≤ x ≤ 0,15) have been investigated. The method of electron diffraction showed that the structure of condensates is described based on the model, typical of solid solutions GeS-Bi₂S₃. The combination of experimental studies of optical absorption edge and quantum-mechanical calculations of electronic structure of Ge_nS_m, Bi_nS_m clusters explained features of structure and change the energy gap of the GeS films when adding Bi.

Key words: GeS, Bi, films, absorption edge, quantum-mechanical calculations, clusters.