

УДК 539.23: 537.315

В.В. Божко, М.І. Роспопа

Особливості краю оптичного поглинання стекол систем $ASe-XSe_2-Ga_2Se_3$ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn)

Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі, 13, м. Луцьк., 43025 (тел. 4-92-21, 4-91-57),
E-mail: post@univer.lutsk.ua

Досліджено край поглинання халькогенідних стекол систем $ASe-XSe_2-Ga_2Se_3$ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn) в інтервалі температур $T = 77-400$ К в спектральній області 1-2,5 еВ. Для інтерпретації експериментальних залежностей використано модифіковане правило Урбаха. Розраховано оптичну ширину забороненої зони, параметр статичної неупорядкованості, температурний коефіцієнт ширини забороненої зони β і ефективну енергію фононів. Проведена кореляція між результатами експерименту і компонентним складом стекол.

Ключові слова: скло, неупорядкованість, правило Урбаха, енергія, заборонена зона, фонон.

Стаття поступила до редакції 16.12.2002; прийнята до друку 23.12.2002

I. Вступ

Останнім часом значно зросла цікавість до вивчення матеріалів в аморфному стані, зумовлена широким використанням аморфних речовин і приладів, створених на їх основі, в різних областях сучасної техніки. Ця тенденція стимулюється досягненнями фізики твердого тіла у вивченні властивостей неупорядкованих середовищ і створенням нових матеріалів, на основі яких можлива реалізація таких досягнень. Вивчення аморфних матеріалів представляє значний інтерес і з точки зору фундаментальної науки. Проблема опису фізичних властивостей систем з відсутнім кристалічним впорядкуванням, є однією з головних не розв'язаних до кінця задач фізики конденсованого стану. Значний інтерес при вивченні неупорядкованих матеріалів викликає дослідження спектральної області поблизу краю поглинання, оскільки вона містить інформацію про ширину забороненої зони E_g і про густину станів в ній. Важливим фактором, що визначає комплекс оптичних характеристик склоподібних матеріалів, є залежність краю фундаментального поглинання в широкому діапазоні температур (від криогенних до температури склування T_g) [1]. Практично у всіх аморфних сполуках спостерігається експоненціальна область, яку називають "урбахівським хвостом". На даний час відомо, [2,3], що температурна залежність ширини експоненціального краю і величини оптичної щільності визначаються наявністю у системі структурної і температурної неупорядкованості в аморфній сітці. Слід відмітити, що край поглинання розширюється і

зміщується в сторону низьких енергій при збільшенні як термічних так і структурних складових неупорядкованості [1]. Це підтверджує еквівалентність статичної і динамічної неупорядкованості в записі правила Урбаха.

Робота присвячена дослідженню краю фундаментального поглинання стекол систем $ASe-XSe_2-Ga_2Se_3$ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn). Дані системи, є перспективними для вивчення ефектів неупорядкованості, оскільки аморфні матеріали, що складаються з декількох елементів різної валентності, можуть поєднувати властивості бінарних стекол. Такі склади можуть утворювати повністю зв'язані структури з насиченням усіх зв'язків, які наближуються до ідеальної випадкової решітки атомів [4].

II. Матеріали та методи

Синтез сполук $ASe-XSe_2-Ga_2Se_3$ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn) проводився з елементарних компонентів (Zn,Cd,Hg – класифікації В-4, Ga – ГЛ-0000, Ge – ГМО-1, Sn – В-4, Se – ОСЧ 22-4) у вакуумованих кварцових ампулах однотемпературним методом із застосуванням вібраційного перемішування [5,6]. Склоподібний стан сплавів контролювався рентгенофазовим (дифрактометр ДРОН-3М) та мікροструктурним (мікроскоп ММУ-3) аналізами. В межі областей склоутворення вносилися тільки ті склади сплавів, для яких методи контролю не виявили кристалічних включень. Одержані скла являли собою монолітні злитки з характерним блиском.

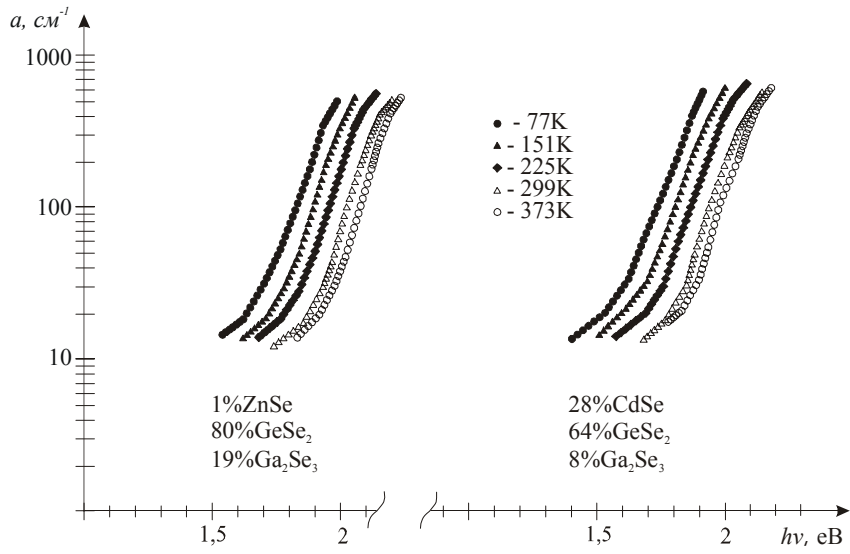


Рис. 1. Залежність спектрів оптичного поглинання від температури.

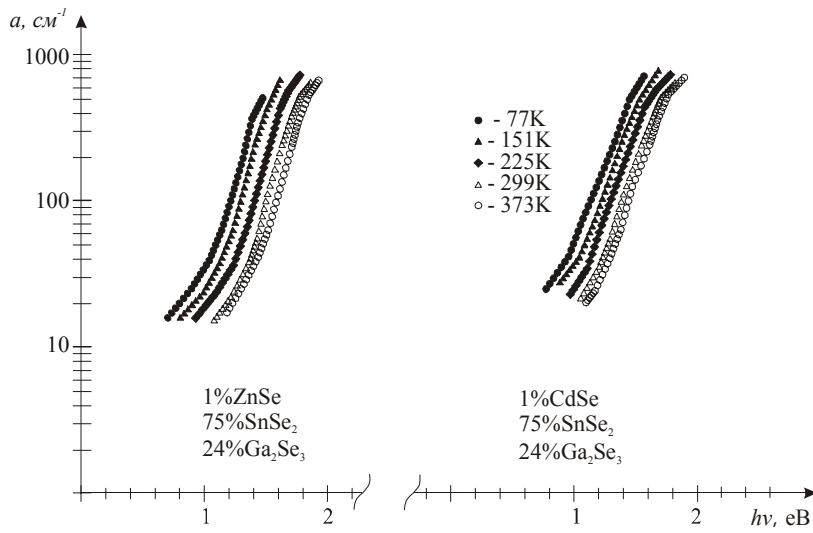


Рис. 2. Залежність спектрів оптичного поглинання від температури.

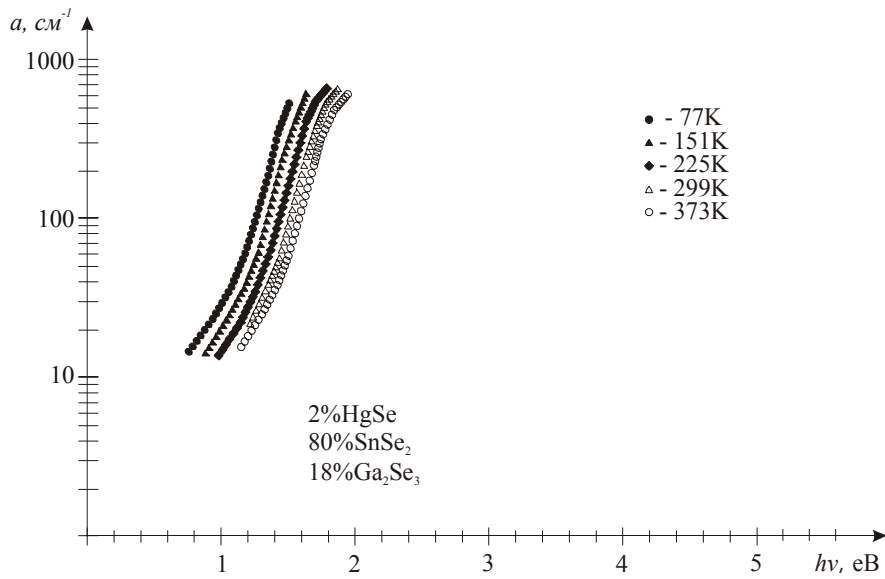


Рис. 3. Залежність спектрів оптичного поглинання від температури.

Для дослідження краю фундаментального поглинання готувались плоскопаралельні пластинки товщиною 0,009-0,01 см з відполірованою поверхнею.

Вимірювання спектрів поглинання проводилось на спектральній установці стандартним методом із синхродетектуванням.

III. Результати експерименту

Вимірювання спектрів поглинання є одним з прямих методів дослідження енергетичного спектра електронів в напівпровідниках. Змінюючи енергію фотонів, можна селективно збуджувати локалізовані і нелокалізовані стани електронів, і тим самим досліджувати їх енергетичний спектр в широкому інтервалі енергій. В роботі досліджено оптичне поглинання склоподібних напівпровідникових сплавів системи ASe-XSe₂-Ga₂Se₃ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn) в межах 1-2,5 еВ енергій квантів падаючого світла.

Отримані залежності коефіцієнта поглинання α від енергії фотонів $h\nu$ і температури T показані на рисунках 1-3. З наведених залежностей видно, що з підвищенням температури спектри поглинання зміщуються в довгохвильову область, причому нахил спектральних залежностей залишається незмінним. Як відомо [7] при енергіях фотонів $h\nu < E_g$ в халькогенідних матеріалах спостерігається розмитий хвіст коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu, T)$, який в багатьох випадках відповідає експоненціальному закону, або так званому правилу Урбаха:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 e^{-\left[\frac{E_g - h\nu}{E_0(T, X)} \right]} \quad (1)$$

$E_0(T, X)$ – ширина експоненційного хвоста, α_0 – константа, що слабо залежить від частоти, E_g – оптична ширина енергетичної щілини. Згідно стандартної інтерпретації краю Урбаха в склоподібних напівпровідниках ширина краю поглинання E_0 пропорційна $\langle U^2 \rangle_T$ де U – середньоквадратичне теплове зміщення атомів від

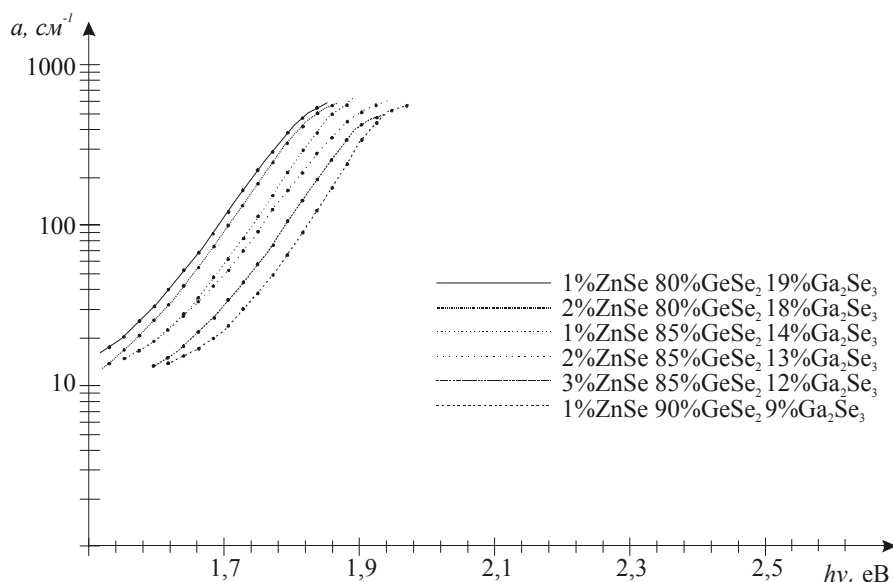


Рис. 4. Спектри оптичного поглинання стекл систем ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃.

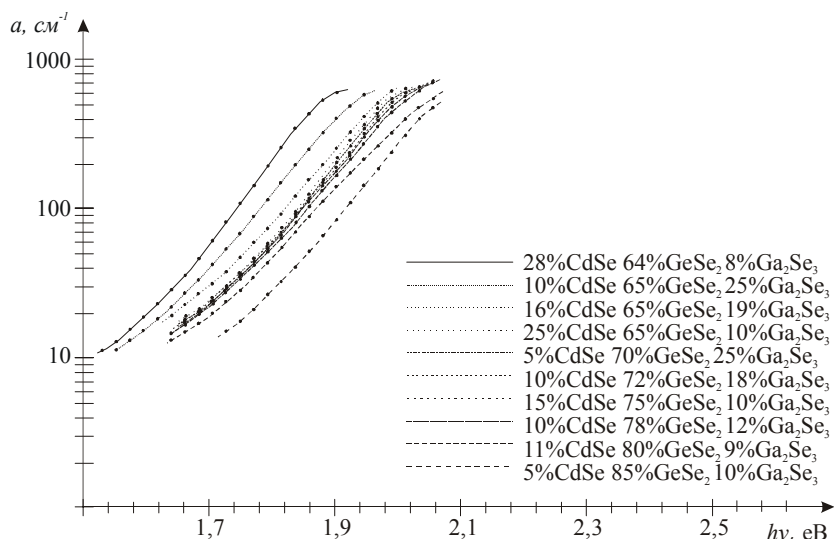


Рис. 5. Спектри оптичного поглинання стекл систем CdSe-GeSe₂-Ga₂Se₃.

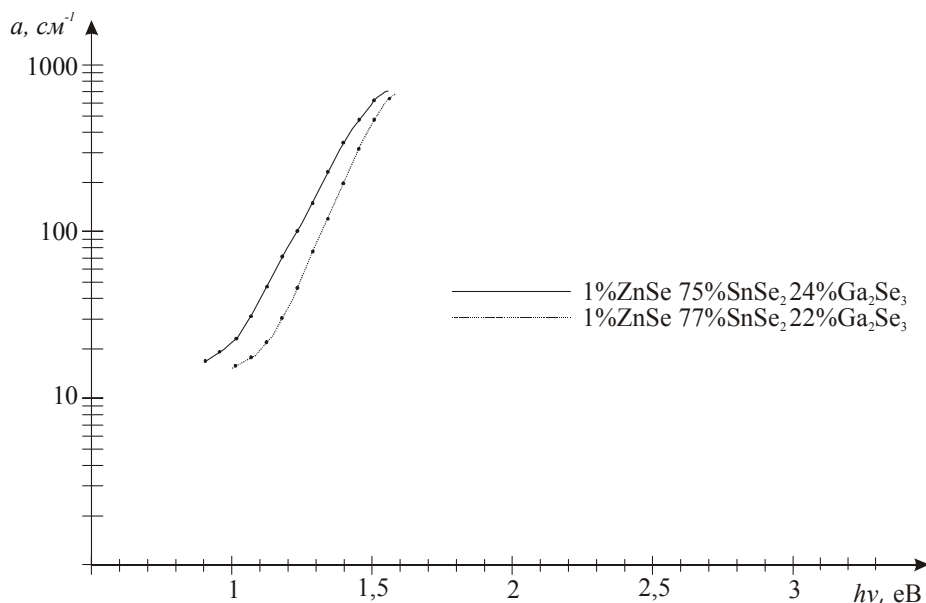


Рис. 6. Спектри оптичного поглинання стекел систем ZnSe-SnSe₂-Ga₂Se₃.

рівноважних положень. Вплив структурної неупорядкованості також враховується, тому можна записати:

$$E_0(T, X) \approx [\langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X],$$

де $\langle U^2 \rangle_X$ – вклад топологічної неупорядкованості в середньоквадратичне відхилення положень атомів від ідеальноупорядкованої конфігурації. При температурах близьких до кімнатної і аж до температури склоутворення T_g величина $E_0(T, X)$ не залежить від температури, тобто експоненціальний край поглинання зі збільшенням температури, зміщується, практично паралельно, в сторону менших енергій [1]. Автори [2,8,9] вважають, що нахил Урбаховського хвоста визначається вкладом двох типів: вкладом від статичної неупорядкованості структури матеріалу і температурної неупорядкованості, тобто фононів. Причому вклад першого типу у халькогенідних стеклах приблизно у три рази більший ніж вклад другого. Вважаючи, що E_g лінійно залежить від температури, тобто:

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T, \quad (*)$$

де β – температурний коефіцієнт ширини забороненої зони і підставляючи $E_g(T)$ у (1), отримуємо вираз для коефіцієнта поглинання у вигляді:

$$a(h\nu, T) = a_c e^{\left(\frac{h\nu + T}{E_0 + T_0}\right)}. \quad (2)$$

де a_c – константа, T_0 – параметр, який можна визначити з експерименту. Величина $\frac{1}{E_0} = \frac{\partial \ln a}{\partial h\nu}$ –

логарифмічний нахил спектральної характеристики. Параметр E_0 правила Урбаха в неупорядкованих матеріалах пов'язаний зі статичною неупорядкованістю атомів. Параметр T_0 , як було показано авторами [10], залежить від ступеня неупорядкованості решітки матеріалу в температурній частині

модифікованого правила Урбаха. Залежність (2) отримана авторами [1,2,7] дозволяє у явному вигляді відділити спектральну і температурну частини для коефіцієнта поглинання.

Спектри поглинання досліджуваних зразків при кімнатній температурі ($T = 299$ К) показані на рисунках 4-8. З експерименту видно, що зі збільшенням змісту компоненти XSe_2 ($X=Ge, Sn$) відбувається зсув краю поглинання в короткохвильову область. Значення параметрів правила Урбаха у вигляді (2) при $T = 299$ К для різних концентрацій компонентів наведені в таблиці 1.

IV. Обговорення результатів експерименту

Для теоретичного обґрунтування отриманих експериментальних фактів скористаємося теорією описаною в роботі [7]. Відсутність далекого порядку не дозволяє застосовувати зонну теорію в загальному вигляді до стекел. Електронні властивості конденсованих середовищ, в тому числі стекел, визначаються їх ближнім порядком. Питання про можливість застосування терміну "заборонена" (псевдозаборонена) зона до склоподібних напівпровідників принципово теоретично було розв'язане в роботі [8], де показано, що при зникненні далекого порядку в конденсованих системах зонний характер спектра зберігається, але краї дозволених зон розмиваються. Внаслідок флуктуацій у ближньому порядку атомів (які на відміну від чисто температурних флуктуацій в кристалах залишаються при як завгодно низьких температурах) в псевдозабороненій зоні конденсованої системи з'являються флуктуаційні локальні рівні, неперервно розподілені із спадаючою від країв дозволених (нелокальних) зон енергії густиною. На відміну від домішкових рівнів, флуктуаційні рівні не мають певної енергії активації, і займають цілі смуги станів в псевдозабороненій зоні. Для даної моделі

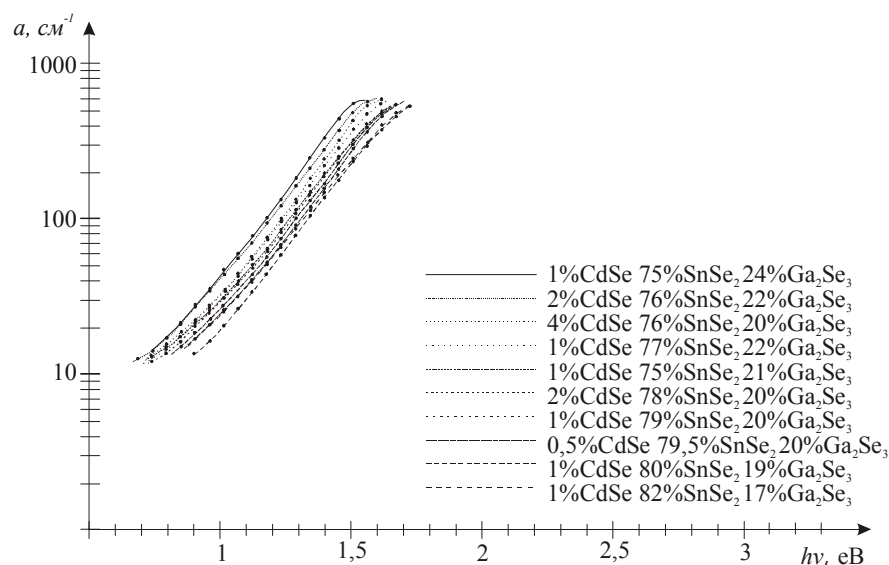


Рис. 7. Спектри оптичного поглинання стекол систем CdSe-SnSe₂-Ga₂Se₃.

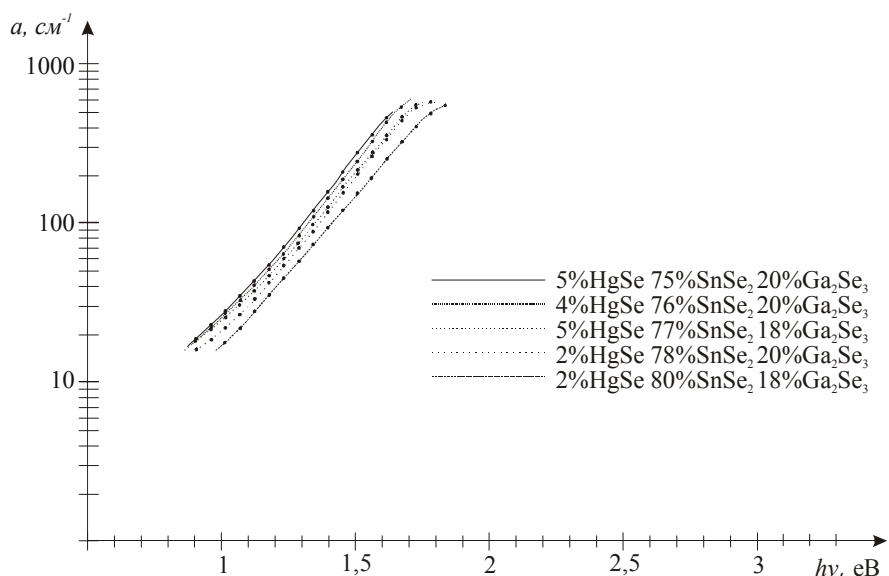


Рис. 8. Спектри оптичного поглинання стекол систем HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃.

було показано, що при температурах близьких до кімнатної та вище, аж до температури склоутворення, температурну залежність ширини оптичної щілини можна апроксимувати лінійною залежністю $E_g(T) - E_g(0) = \beta T$. Враховуючи паралельний зсув кривих поглинання при зміні температури можна записати, що $E_g(T) - E_g(0) = h\nu(T) - h\nu(0) = \beta T$.

З експериментальних кривих (рис. 1-3) побудовано залежності $h\nu(T)$, в яких енергії фотонів брались при перерізі кривих поглинання на рівні $\alpha = 100 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9-13). З форми залежності, що експериментально спостерігаються, і є типовими для більшості стекол, видно, що при зниженні

температур до криогенних залежність $h\nu(T)$ перестає бути лінійною, тому параметр β має сенс тільки на лінійній ділянці, і отже при низьких температурах формула (1) погано описує експеримент. В загальному випадку, щоб електрон зробив міжзонний перехід, він повинен отримати енергію $E > E_g$; частину її, рівну $h\nu$, електрон отримує безпосередньо від фотона, а дефіцит енергії $E_g - h\nu$ покривається фононами. При цьому права частина (1) наближено описує ймовірність багатофононного переходу, яка співпадає з функцією розподілу Бозе-Ейнштейна з хімічним потенціалом рівним нулю:

Таблиця 1

Параметри правила Урбаха в стеклах ASe-XSe₂-Ga₂Se₃ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn).

ZnSe, мол%	GeSe ₂ , мол%	Ga ₂ Se ₃ , мол%	E ₀	β	T ₀	ω, см ⁻¹	A
1	80	19	0,0925	0,00080	114,6	54,9	0,0404
2	80	18	0,0917	0,00090	101,6	55,6	0,0461
1	85	14	0,0886	0,00080	110,6	54,0	0,0390
2	85	13	0,0937	0,00101	92,7	58,8	0,0535
3	85	12	0,0878	0,00093	93,7	54,5	0,0463
1	90	9	0,0827	0,00099	83,5	59,8	0,0565
CdSe, мол%	GeSe ₂ , мол%	Ga ₂ Se ₃ , мол%	E ₀	β	T ₀	ω, см ⁻¹	A
28	64	8	0,0951	0,00081	117,2	62,7	0,0731
10	65	25	0,1093	0,00081	134,2	60,1	0,0702
16	65	19	0,1051	0,00080	130,9	55,3	0,0636
25	65	10	0,0915	0,00084	108,6	58,8	0,0711
5	70	25	0,1023	0,00081	126,1	57,0	0,0662
10	72	18	0,1012	0,00084	119,6	60,0	0,0728
15	75	10	0,1026	0,00081	125,9	60,6	0,0709
10	78	12	0,1045	0,00080	130,4	58,5	0,0673
11	80	9	0,1161	0,00084	138,2	60,5	0,0728
5	85	10	0,1006	0,00083	121,3	65,5	0,0780
ZnSe, мол%	SnSe ₂ , мол%	Ga ₂ Se ₃ , мол%	E ₀	β	T ₀	ω, см ⁻¹	A
1	75	24	0,1554	0,00117	132,8	49,0	0,0828
1	77	22	0,1458	0,00121	120,1	52,0	0,0761
CdSe, мол%	SnSe ₂ , мол%	Ga ₂ Se ₃ , мол%	E ₀	β	T ₀	ω, см ⁻¹	A
1	75	24	0,1712	0,00097	175,3	59,7	0,0728
2	76	22	0,1840	0,00099	185,5	66,1	0,0762
4	76	20	0,1513	0,00091	164,8	50,2	0,0659
1	77	22	0,1993	0,00101	197,0	56,3	0,0722
1	78	21	0,1971	0,00104	189,2	65,4	0,0737
2	78	20	0,1631	0,00097	166,9	63,3	0,0886
1	79	20	0,1835	0,00099	183,9	62,7	0,0894
0,5	79,5	20	0,1474	0,00095	153,2	62,8	0,0864
1	80	19	0,1942	0,00103	188,3	63,4	0,0937
1	82	17	0,1760	0,00097	180,3	65,3	0,0914
HgSe, мол%	SnSe ₂ , мол%	Ga ₂ Se ₃ , мол%	E ₀	β	T ₀	ω, см ⁻¹	A
5	75	20	0,1843	0,00091	202,4	66,8	0,0873
4	76	20	0,1903	0,00085	223,9	66,7	0,0834
5	77	18	0,2070	0,00090	229,8	65,2	0,0843
2	78	20	0,1911	0,00089	213,1	66,7	0,0858
2	80	18	0,2054	0,00091	225,1	69,3	0,0907

$$\langle n \rangle = \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (3)$$

де $h\nu$ – енергія фононів, тому (*) можна переписати у вигляді:

$$E_g(T) = E_g(0) - A \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (4)$$

де A – величина, що залежить від структури матеріалу і має розмірність енергії [8].

Розкладаючи другий член виразу (4) в ряд і відкинувши нелінійні члени, ми можемо отримати співвідношення (*), записане для високо-температурної ділянки залежності $E_g(T)$, причому

$$B = \frac{Ak}{h\nu}$$

Величини β , A , ω для стеклок досліджуваних систем подані у таблиці 1.

Важливим фактором для пояснення експоненціальної залежності коефіцієнта поглинання від енергій квантів падаючого світла є електронні

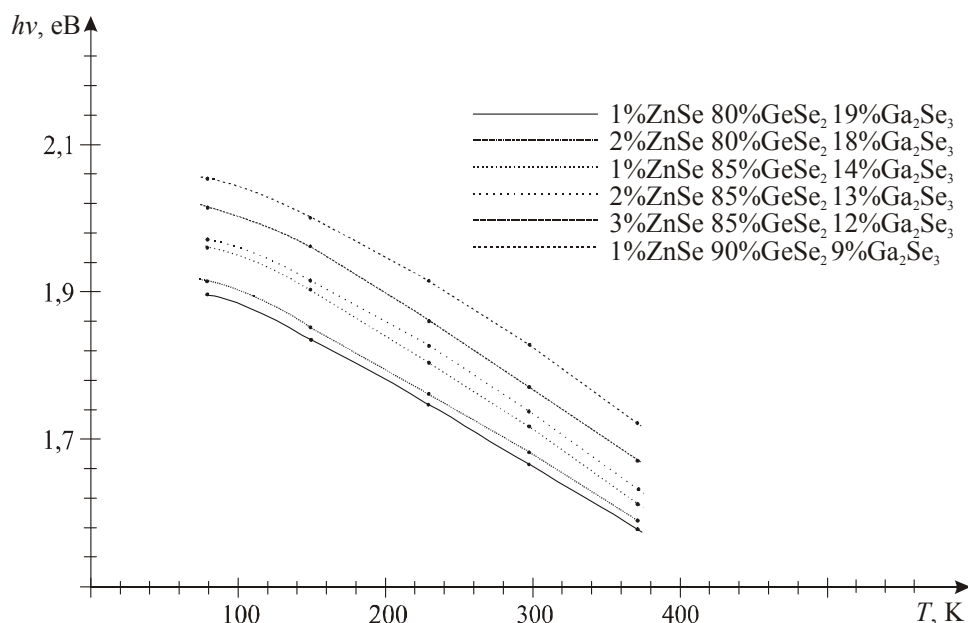


Рис. 9. Залежність краю оптичного поглинання від температури для стекел систем ZnSe-GeSe₂-Ga₂Se₃.

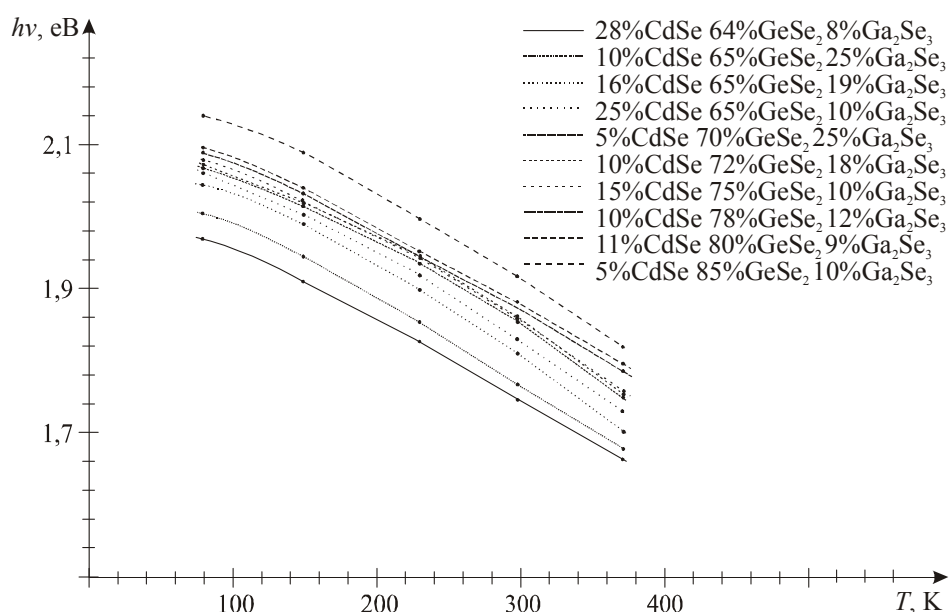


Рис. 10. Залежність краю оптичного поглинання від температури для стекел систем CdSe-GeSe₂-Ga₂Se₃.

переходи між локалізованими станами в хвостах країв зон, причому автори [7] вважають, що густина таких станів експоненціально спадає з енергією.

З таблиці видно, що параметр E_0 для досліджуваних зразків лежить в межах 0,08-0,21 eV, що говорить про достатньо велику неупорядкованість. Величина E_0 залишається незмінною при зміні температури у експерименті, але збільшується приблизно вдвічі коли відбувається зміна компонентного складу від GeSe₂ до SnSe₂. Це добре узгоджується з твердженням авторів [1,2,10,11] про існування кореляції між шириною хвоста Урбаха, та радіусом атомів, які входять до складу стекел. Тобто, матеріали з компонентами, які мають більший

атомний радіус краще формують ідеальну аморфну сітку. Причому при переході від GeSe₂ до SnSe₂ край поглинання зміщується в короткохвильову область, що також підтверджує наше припущення. Величина E_0 має незначну зміну в межах 0,04 eV, що може говорити про незначний вплив модифікаторів ZnSe, CdSe, HgSe на властивості матеріалу внаслідок малого процентного вмісту (до 20 %). У таблиці 1 подано значення фонових частот, які одержані апроксимацією даних, обчислених за формулою (4), до експериментальних залежностей на рисунках 9-13. Вони характеризують деяку середню ефективну величину всіх коливань решітки. Величини β і T_0 характеризують неупорядкованість систем в

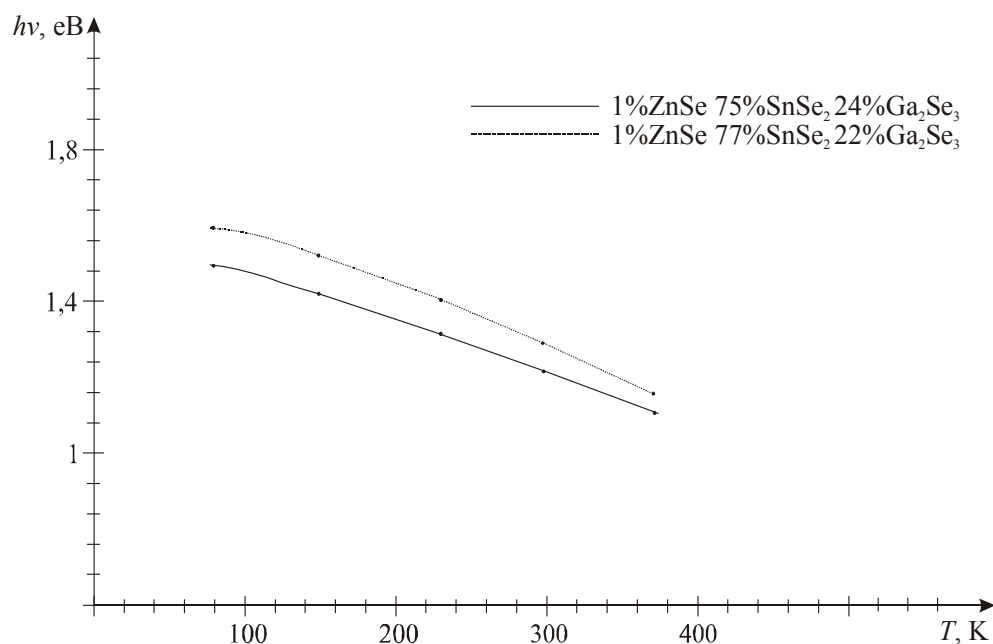


Рис. 11. Залежність краю оптичного поглинання від температури для стекол систем ZnSe-Sn₂-Ga₂Se₃.

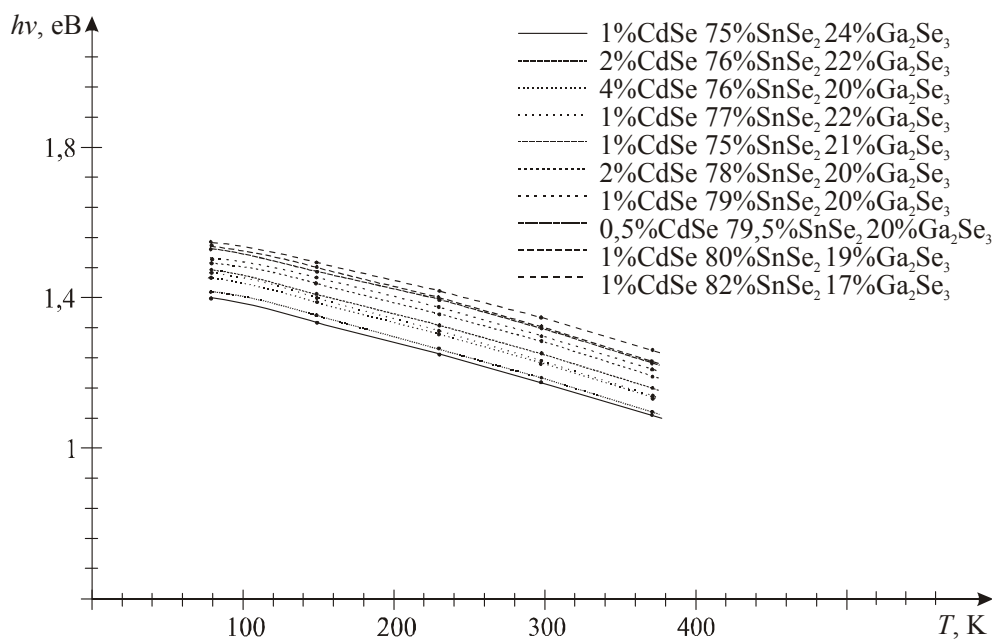


Рис. 12. Залежність краю оптичного поглинання від температури для стекол систем CdSe-SnSe₂-Ga₂Se₃.

температурній частині (2). Результати розрахунків показують, що найменшу величину T_0 мають зразки з компонентою GeSe₂. В загальному випадку, як видно з формули (4) залежність $E_g(T)$ є нелінійною, тому параметри β і T_0 можуть бути застосовані тільки при температурах, коли залежність $E_g(T)$ приблизно лінійна. Для кожного з досліджуваних зразків ці температури різні і визначаються з експериментальних залежностей (рис. 9-13).

Підсумовуючи, можна сказати, що ширина експоненційного хвоста, або ступінь неупорядкованості E_0 залежить від домінуючого типу

хімічного зв'язку, валентності і радіуса атомів в підрешітках матеріалу.

V. Висновки

В даній роботі досліджено край фундаментального поглинання стекол систем ASe-XSe₂-Ga₂Se₃ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn) в області енергій 1-2,5 eV. За результатами експерименту розраховано параметри правила Урбаха, записаного у формі (2). Експериментальні дані добре узгоджуються з

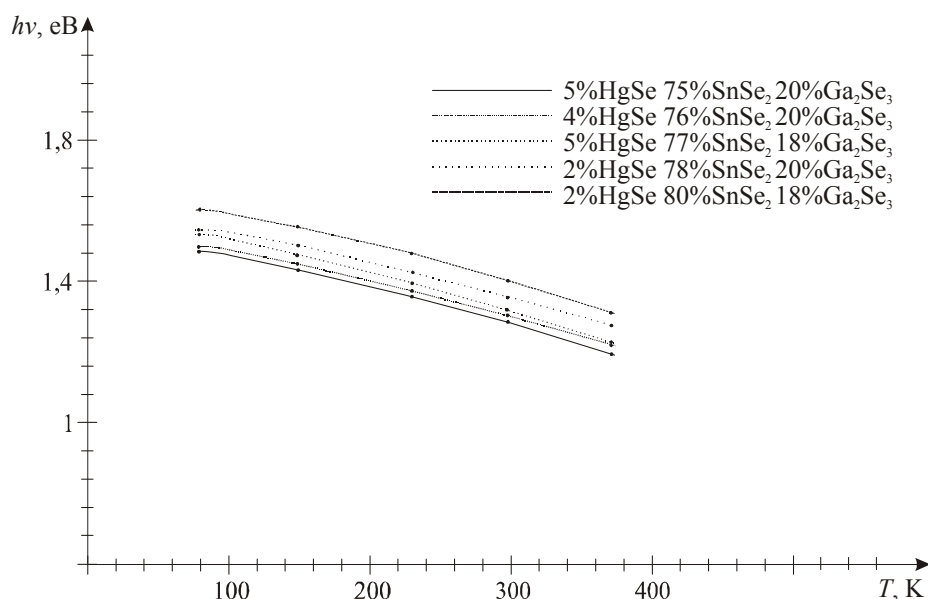


Рис. 13. Залежність краю оптического поглинання від температури для стекол систем HgSe-SnSe₂-Ga₂Se₃.

теоретичними розрахунками. Показано, що E_0 , β і T_0 можуть характеризувати вплив структурних особливостей матеріалу на фізичні (оптичні) властивості в межах обраної моделі.

В.В. Божко – кандидат фіз.-мат. наук;
М.І. Роспопа – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников*. Мир, М., 256 с. (1991).
- [2] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М., 128 с. (1982).
- [3] В.П. Захаров, В.С. Герасименко. *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии*. Наукова думка, К., 254 с. (1976).
- [4] Gan Fuxi. *Optical and spectroscopic properties of glass*. Springer-Verlag, Berlin, P. 325 (1992).
- [5] І.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, В.В. Божко, В.В. Гальян, І.І. Петрусь. Склоутворення в системах Zn(Cd,Hg)Se-Ga₂Se₃-GeSe₂ // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем – наукові записки Рівненського педінституту*, (3), сс. 148-150 (1997).
- [6] I.D. Olekseyuk, V.V. Bozhko, O.V. Parasyuk, V.V. Galjan, I.I. Petrys. Formation and properties of the quasi-ternary (Cd,Hg) Se-Ga₂Se₃-SnSe₂ // *Functional Materials*, 6(3), p. 30-33 (1999).
- [7] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Э.А. Сморгонская и др. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*. Наука, с.116 (1996).
- [8] А.И. Губанов. *Квантово-электронная теория аморфных полупроводников*. Изд. АН СССР, М., (1963).
- [9] Я.Г. Клява. Правило Урбаха и континуальная неупорядоченность в некристаллических твердых телах // *ФТТ*, 25(5), сс. 1350-1353 (1990).
- [10] И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Кортов. Особенности проявления правила Урбаха в стеклообразных материалах // *Физика и химия стекла*, 25(1), сс. 85-96 (1999).
- [11] Б.Л. Гельмонт, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич. О правиле Урбаха // *ФТТ*, 25(3), сс. 727-733 (1983).

V.V. Bozhko, M.I. Rospopa

Features of an Edge of an Optical Absorption in Glasses of Systems ASe-XSe₂-Ga₂Se₃ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn)

Volyn State University, 13, Voly Av.,
Lutsk, 43025, Ukraine, tel. 4-92-21, 4-91-57, E-mail: post@univer.lutsk.ua

Explored optical absorption of glass system ASe-XSe₂-Ga₂Se₃ (A-Zn,Cd,Hg X-Ge,Sn) in the interval of temperatures $T=77-400$ K in spectral area 1-2,5 eV. For the calculation of experimental dependencies is used modified Urbach's rule. The optical breadth of a forbidden region, parameter of a static disarray, temperature coefficient of a breadth of a forbidden region β and effective energy of phonons is designed. Conducted correlation between results of the experiment and the composition of glass.